

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA

MARIA CAROLINA DE ALMEIDA

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
(UV/H₂O₂/CARVÃO ATIVADO) NA ELIMINAÇÃO DE
FTALATOS**

Goiânia
2017

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ Dissertação ☐ Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Maria Carolina de Almeida

Título do trabalho: Investigação do Processo Oxidativo Avançado (UV-C / H₂O₂ / Carvão Ativado) na Eliminação de Ftalatos

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 13 / 07 / 2018

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

MARIA CAROLINA DE ALMEIDA

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
(UV/H₂O₂/CARVÃO ATIVADO) NA ELIMINAÇÃO DE
FTALATOS**

Dissertação apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Escola de Agronomia, da Universidade Federal de Goiás, como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Tatianne Ferreira Oliveira.
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Pereira Sá.

Goiânia
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

de Almeida, Maria Carolina

Investigação do Processo Oxidativo Avançado (UV-C/H₂O₂/Carvão
Ativado) na Eliminação de Ftalatos [manuscrito] / Maria Carolina de
Almeida. - 2017.

CLXXXVII, 187 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Tatianne Ferreira de Oliveira; co
orientador Dr. Fernando Perreira de Sá.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola
de Agronomia (EA), Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Goiânia, 2017.

Bibliografia. Anexos. Apêndice.

Inclui fotografias, gráfico, tabelas.

1. efluente. 2. dietil ftalato. 3. processo oxidativo avançado (UV
C/H₂O₂). 4. adsorção em carvão ativado (CA). 5. acoplagem (UV
C/H₂O₂/CA). I. Ferreira de Oliveira, Tatianne, orient. II. Título.

CDU 664



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
MESTRADO/DOUTORADO

ATA DA REUNIÃO DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MARIA CAROLINA DE ALMEIDA. Aos cinco dias do mês de maio de 2017 (05/05/2017), às 08h30min, reuniram os componentes da Banca Examinadora: Profa. Dra. Tatianne Ferreira de Oliveira-Orientadora – PPGCTA/EA/UFG, o Prof. Dr. Gilberto Alexandre Soares Goulart – EA/UFG e o Prof. Dr. Julião Pereira – IQ – LAMES/UFG, para sob a presidência da primeira, e em sessão pública realizada na Sala 18 – Prédio Central - da Escola de Agronomia/UFG, proceder a avaliação da defesa de dissertação intitulada: **"INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (UV/H₂O₂/CA) NA ELIMINAÇÃO DE FTALATOS"**, em nível de MESTRADO, área de concentração em CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, de autoria de **MARIA CAROLINA DE ALMEIDA**, discente do Programa de PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal de Goiás. A sessão foi aberta pela presidente da Banca Examinadora, Profa. Dra. Tatianne Ferreira de Oliveira, que fez a apresentação formal dos membros da Banca. A palavra, a seguir, foi concedida a autora da dissertação, que, em trinta minutos, procedeu à apresentação de seu trabalho. Terminada a apresentação, cada membro da Banca fez arguição da examinada, tendo-se adotado o sistema de diálogo sequencial. Terminada a fase de arguição, procedeu-se à avaliação da defesa, tendo-se em vista o que consta na Resolução nº 1403/2016 do Conselho de Ensino, Pesquisa, Extensão e Cultura (CEPEC), que regulamenta o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, a dissertação foi **Aprovada**. Para fins de expedição do diploma de **MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**, na área de concentração em CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS pela Universidade Federal de Goiás, a candidata deverá proceder à entrega da versão final corrigida, no prazo máximo de 30 dias segundo o que consta no artigo 60, § 4º da Resolução nº. 1403/2016 do Conselho de Ensino, Pesquisa, Extensão e Cultura (CEPEC). Cumpridas as formalidades de pauta, às 11h30min, a presidente da mesa encerrou esta sessão de defesa de dissertação, e para constar, lavrou-se a presente Ata, que, depois de lida e aprovada, é assinada pelos membros da Banca Examinadora em três vias de igual teor.

Profa. Dra. Tatianne Ferreira de Oliveira
Presidente – PPGCTA/EA/UFG

Prof. Dr. Gilberto Alexandre Soares Goulart
Membro – EA/UFG

Prof. Dr. Julião Pereira
Membro – IQ - LAMES/UFG

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade de crescimento profissional, pela saúde e bênçãos diárias.

Aos meus pais, Felizardo José de Almeida e Joana D'Arc de Almeida Cruz, pelo amor incondicional, pelo apoio e alegria ao me verem conquistar este título. Minha imensa gratidão e respeito.

Aos meus irmãos, Aretuza de Almeida Cruz e Arthur de Almeida Cruz, pelo amor, força e motivação persistida.

Aos meus colegas de trabalho do IFG, em especial, Alessandro Souza, Nayara Queiroz, Raquel Naves e Luana Prado por me ajudarem a acreditar que era possível.

À Prof^a Dr^a Tatianne Ferreira de Oliveira, pelo empenho em orientar e ensinar, pela amizade, apoio e carinho.

Ao Prof Dr. Fernando Pereira Sá, pela coorientação, pelo empenho em orientar e ensinar, pela motivação, e principalmente, por colocar a disposição o equipamento piloto de fotodegradação previamente desenvolvido.

A Universidade Federal de Goiás pela instituição da qual eu me orgulho de fazer parte.

Ao Instituto Federal de Goiás pelo apoio e acolhimento.

À Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), pela concessão da bolsa de pós-graduação.

Aos colegas de mestrado, em especial, Dianiny Mendes e Maria Siqueira Lima por sua amizade, apoio nos estudos, nos momentos de dor e angústia.

Aos parceiros de análise, Michelle Freitas e Alexandre Floret, por me ensinarem e contribuírem tanto neste trabalho.

ALMEIDA, M. C. **Investigação do processo oxidativo avançado (UV-C/H₂O₂/Carvão ativado) na eliminação de ftalatos**. 2017. 187p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, 2017.

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi comparar a eficiência de tratamentos convencionais como a adsorção com carvão ativado (CA) e o processo oxidativo avançado (POA), UV-C/H₂O₂, para degradação de dietil ftalato (DEP) e a acoplagem UV-C/H₂O₂/CA em efluente de laboratório, água ultrapura e água de torneira dopados com DEP e efluente de laboratório com multicomponentes (DEP e fenol). De modo predecessor ao estudo cinético da adsorção, aplicado isoladamente, realizou-se a caracterização química (método de Boehm, pH_{PZC}, IRTF, análise elementar) e física (volume de microporos e mesoporos, largura média de microporos pelo método de Dubini-Radushkevich, superfície exterior e volume específico microporoso pelo método alfa, superfície microporosa e total, área de superfície de BET pelo método de BET, distribuição dos mesoporos cumulativo e volume do poro, área cumulativa e área superficial e tamanho do poro pelo método BJH) do CA. O delineamento fatorial com onze ensaios e três variáveis independentes (massa de CA, temperatura e pH) foi aplicado, resultando em superfícies de respostas para capacidade de adsorção, taxa de eliminação de DEP e tempo de equilíbrio sem diferença significativa entre as variáveis estudadas. Foi realizada a modelagem matemática das cinéticas de adsorção utilizando os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e intrapartícula, e ajustou-se ao modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais cinéticos de adsorção. Seguiu-se com o estudo das isotermas de adsorção para as condições experimentais de menor, intermediário e de maior tempo de equilíbrio. Foi realizada a modelagem matemática das isotermas de adsorção utilizando os modelos de Langmuir e Freundlinch, e ajustou-se ao modelo de Freundlinch aos dados experimentais das isotermas de adsorção com maior coeficientes de determinação (R^2), confirmando o fenômeno de adsorção predominante quimiosorção. Seguiu-se a aplicação do tratamento de POA UV-C/H₂O₂, isoladamente. O delineamento fatorial com onze ensaios e três variáveis independentes (concentração de H₂O₂, temperatura e pH) foi aplicado, resultando em superfícies de respostas para taxa de eliminação de DEP com diferença significativa entre as variáveis estudadas para o pH, e efeito positivo da concentração de H₂O₂ ($p < 0,5$). Foi realizada a modelagem matemática das cinéticas de POA utilizando os modelos de primeira ordem, e ajustaram-se ao modelo os dados experimentais cinéticos da fotodegradação com elevados coeficientes de determinação ($R^2 > 0,9$). Seguiu-se para o estudo das cinética de degradação de DEP pela acoplagem POA e CA, UV-C/H₂O₂/CA. O delineamento fatorial com onze ensaios e três variáveis independentes (concentração de H₂O₂, temperatura e pH) e com 0,4 g de CA, resultando em superfícies de respostas para taxa de eliminação de DEP com diferença significativa entre as variáveis estudadas para o pH, efeito positivo da concentração de H₂O₂ ($p < 0,5$). A massa de CA foi determinada em 0,4 g para todos os onze ensaios, porque foi a massa aplicada nas maiores taxas de eliminação de DEP pelas cinéticas de adsorção, que se confirmou, pela repetitibilidade, nos pontos centrais do delineamento fatorial (C9, C10 e C11). A atividade catalítica dos carvões para o processo de adsorção em presença de tércio butanol foi elevada, contudo a contribuição, após a determinação das constantes cinéticas, revelou-se maior para foto-oxidação de DEP pela ação do POA (sistema homogêneo).

Palavras chaves: efluente, dietil ftalato, tratamentos, processo oxidativo avançado (UV-C/H₂O₂), adsorção em carvão ativado (CA), acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA).

ALMEIDA, M. C. **Investigation of the advanced oxidative process (UV-C/H₂O₂/Activated Carbon) in the elimination of phthalates.** 2017. 187p. Dissertation (Master in Science and Food Technology) - School of Agronomy, Federal University of Goiás, 2017.

ABSTRACT

The objective of this work was to compare the efficiency of conventional treatments such as activated carbon (AC) Adsorption and the advanced oxidation process (AOP), UV-C/H₂O₂, for degradation of diethyl phthalate (DEP) and coupling UV-C/H₂O₂/AC in laboratory effluent, ultrapure water and faucet water doped with DEP and laboratory effluent with multi-components (DEP and phenol). The chemical characterization (Boehm method, pH_{PZC}, IRTF, elemental analysis) and physical (volume of micropores and mesopores, mean micropore width by the Dubini-Radushkevich method) were used as a predecessor to the kinetic adsorption study, Surface area and microporous specific volume by the alpha method, microporous and total surface, BET surface area by BET method, cumulative mesopore distribution and pore volume, cumulative area and surface area and pore size by BJH method) of AC. The factorial design with eleven tests and three independent variables (AC mass, temperature and pH) was applied, resulting in response surfaces for adsorption capacity, DEP elimination rate and equilibrium time without significant difference between the studied variables. Mathematical modeling of adsorption kinetics using the pseudo-first, pseudo-second order and intraparticle models was performed and the pseudo-second order model was fitted to the experimental kinetic adsorption data. It was followed by the study of the adsorption isotherms for the lower, intermediate and longer equilibrium experimental conditions. It was performed the mathematical modeling of the adsorption isotherms using the Langmuir and Freundlich models, and adjusted to the Freundlich model to the experimental data of the adsorption isotherms with higher determination coefficients (R^2), confirming the predominant chemorandomization adsorption phenomenon. The treatment of AOP UV-C/H₂O₂ was then applied alone. The factorial design with eleven tests and three independent variables (H₂O₂ concentration, temperature and pH) was applied, resulting in surfaces of responses to DEP elimination rate with significant difference between the variables studied for pH, positive effect of H₂O₂ concentration ($p < 0.5$). The mathematical modeling of the kinetics of AOP using the first order models was carried out, and the kinetic experimental data of the photodegradation with high coefficients of determination ($R^2 > 0.9$) were fitted to the model. The degradation kinetics of DEP by AOP coupling and AC, UV-C/H₂O₂/AC were followed. The factorial design with eleven tests and three independent variables (H₂O₂ concentration, temperature and pH) and with 0.4 g of AC, resulting in surfaces of responses to elimination rate of DEP with significant difference between the variables studied for pH, positive effect of H₂O₂ concentration ($p < 0.5$). The mass of AC was determined in 0.4 g for all eleven tests, because it was the mass applied at the highest rates of elimination of DEP by kinetics of Adsorption, which was confirmed by repeatability at the central points of the factorial design (C9, C10 and C11). The catalytic activity of the carbons for the Adsorption process in the presence of tert-butanol was high, however, after the determination of the kinetic parameters, the contribution was higher for photooxidation of DEP by the action of the AOP (homogeneous system).

Key words: effluent, diethyl phthalate, treatments, advanced oxidative process (UV-C/H₂O₂), activated carbon adsorption (AC), coupling (UV-C/H₂O₂/AC).

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Poluentes orgânicos emergentes	14
2.1.1	Ftalatos	15
2.1.2	Legislação de ftalatos	16
2.2	Adsorção e carvão ativado	17
2.3	Processos oxidativos avançados	19
2.3.1	Fatores-chave que influenciam a remoção de ftalatos em POAs	20
2.3.2	Oxidação com acoplagem UV-C e peróxido de hidrogênio	24
2.3.3	Acoplagem UV-C/H ₂ O ₂ e CA	26
2.3.4	Cinéticas e modelagem matemática das cinéticas das acoplagens de oxidação UV-C/H ₂ O ₂ , de oxidação e adsorção UV-C/H ₂ O ₂ /CA e as de aplicação de inibidor de radicais UV-C/H ₂ O ₂ /CA/T-BUTANOL	27
3	OBJETIVOS	30
3.1	Objetivo geral	30
3.2	Objetivo específicos	30
	REFERÊNCIAS	31

CAPÍTULO II

	ARTIGO I - ADSORÇÃO DO DIETIL FTALATO (DEP) EM CARVÃO ATIVADO: CARACTERIZAÇÃO E INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS	44
--	---	-----------

1	INTRODUÇÃO	46
2	MATERIAL E MÉTODOS	47
2.1	Amostra de CA	47
2.2	Determinação das funções de superfície do CA: Método de Boehm	48
2.3	Determinação do pH na carga zero (pH _{PZC})	48
2.4	Espectroscopia no infravermelho da transformada de Fourier (IRTF)	48
2.5	Análise elementar (CHN)	49
2.6	Análise de área superficial (BET), distribuição dos poros (método BJH)	49
2.7	Cinéticas de adsorção	50
2.7.1	Modelagem matemática das cinéticas de adsorção	51
2.8	Isotermas de adsorção	52
2.8.1	Modelagem matemática das isotermas de adsorção	52
2.9	Análise termogravimétrica (ATG)	53
2.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
2.11	Análise estatística	53
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.1	Determinação das funções de superfície do CA: método de Boehm e pH _{PZC}	54
3.2	Análise IRTF e elementar	55
3.3	Análise das propriedades texturais de CA	56
3.4	Cinéticas de adsorção	57

3.4.1	Resultados da análise estatística aplicada à adsorção de DEP em CA	59
3.4.2	Modelagem matemática das cinéticas de adsorção	65
3.5	Isotermas de adsorção de DEP em CA	68
3.5.1	Modelagem das isotermas de adsorção	73
3.6	Análise termogravimétrica (ATG) do CA	75
3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do CA	76
4	CONCLUSÃO	77
	AGRADECIMENTO	78
	REFERÊNCIAS	78

CAPÍTULO III

	ARTIGO II – ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA ELIMINAÇÃO DO MICROPOLUENTE DIETIL FTLATO (DEP) EM FASE AQUOSA POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) UV-C/H₂O₂	85
1	INTRODUÇÃO	87
2	MATERIAL E MÉTODOS	88
2.1	Equipamento piloto de fotodegradação	88
2.2	Determinação das cinéticas de oxidação por POA – UV-C/H ₂ O ₂	89
2.3	Análise estatística	91
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
3.1	Cinéticas de oxidação por POA – UV-C/H ₂ O ₂	91
3.2	Resultados da análise estatística: superfícies de resposta	97
4	CONCLUSÃO	103
	AGRADECIMENTO	104
	REFERÊNCIAS	104

CAPÍTULO IV

	ARTIGO III – UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) NA ELIMINAÇÃO DO MICROPOLUENTE DIETIL FTLATO (DEP): CARACTERIZAÇÃO E INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS, ESTUDO CINÉTICO	108
1	INTRODUÇÃO	110
2	MATERIAL E MÉTODOS	112
2.1	Materiais	112
2.2	Equilíbrio de adsorção e dados cinéticos	112
2.3	Estudo cinético: POA (UV-C/H ₂ O ₂), da acoplagem (UV-C/H ₂ O ₂ /CA)	113
2.3.1	Equipamento piloto de fotodegradação	113
2.3.2	Determinação das cinéticas de POA (UV-C/H ₂ O ₂) e da acoplagem (UV-C/H ₂ O ₂ /CA)	113
2.3.3	Estudo cinético: acoplagem com inibidor de radicais (UV-C/H ₂ O ₂ /CA/T-BUTANOL)	115
2.3.4	Modelagem das cinéticas de POA (UV-C/H ₂ O ₂), da acoplagem (UV-C/H ₂ O ₂ /CA) e da acoplagem com inibidor de radicais (UV-C/H ₂ O ₂ /CA/T-BUTANOL)	116

2.3.5	Determinação da contribuição de degradação de DEP das fases homogênea (POA) e heterogênea (acoplagens)	118
2.4	Análise termogravimétrica (ATG)	119
2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	119
2.6	Análise estatística	119
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	120
3.1	Características do CA	120
3.2	Estudo cinético: adsorção de DEP em CA e do equilíbrio	120
3.3	Cinéticas de oxidação de DEP por POA – UV-C/H₂O₂	121
3.4	Cinéticas de oxidação e adsorção de DEP pela acoplagem - UV/H₂O₂/CA	122
3.4.1	Resultados da análise estatística aplicada à acoplagem UV-C/H ₂ O ₂ /CA	125
3.4.2	Modelagem das cinéticas de acoplagem UV-C/H ₂ O ₂ /CA	133
3.4.3	Cinéticas de acoplagem com inibidor de radicais UV-C/H ₂ O ₂ /CA/T-BUTANOL	136
3.4.3.1	Modelagem das cinéticas de acoplagem com inibidor de radicais	138
3.5	A comparação dos rendimentos da acoplagem na remoção de DEP utilizando matrizes complexas	139
3.6	Análise termogravimétrica (ATG) do CA	142
3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do CA	144
4	CONCLUSÃO	145
	AGRADECIMENTO	146
	REFERÊNCIAS	146

ANEXOS

ANEXO A1 - Principais classes de poluentes orgânicos emergentes	153
ANEXO A2 - Normas de padrão de qualidade da água e efluente	154
ANEXO A3 - Mecanismo de fotodegradação de micropoluentes por POA – UV-C/H₂O₂	159
ANEXO A4 - Mecanismo de degradação de DEP por radicais hidroxila	161
ANEXO A5 - Normas de publicação: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	162

APÊNDICES

APÊNDICE AP1 – Curvas de calibração em UV e CLAE	171
APÊNDICE AP2 - Modelização das cinéticas de adsorção de DEP em CA: pseudo-primeira, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula	173
APÊNDICE AP3 - Modelização das isotermas de adsorção de DEP: Langmuir, Freundlich	179
APÊNDICE AP4 - Protocolo de utilização do fotoreator	182
APÊNDICE AP5 - Modelização das cinéticas de oxidação de DEP por POA e degradação pelas acoplagens: primeira ordem	183
APÊNDICE AP6 - Modelização das cinéticas de oxidação por POA e pela acoplagem de POA e CA de DEP em água de torneira e em efluente sintético com multicomponentes (DEP e fenol): primeira ordem	186

CONSIDERAÇÕES FINAIS	187
-----------------------------	------------

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes aquosos originários de vários tipos de indústrias, como a alimentícia, possuem substâncias que na maioria das vezes as Estações de Tratamento não conseguem eliminá-las, mas somente reduzem a matéria orgânica e os nutrientes, desta forma não promovem a remoção ou a completa mineralização. Diversos estudos das mesmas quantificaram compostos em rejeitos industriais, domésticos e até em água tratada (ANDRADE, 2011; OLIVEIRA et al., 2012). Para a escolha de processos de tratamento de resíduos industriais deve-se considerar, advertindo que cada um deles apresenta uma série de vantagens e desvantagens, a eficiência, a segurança, os custos de construção e de operação, o espaço requerido, e os impostos ao meio receptor.

Entre os compostos estão os ftalatos, que podem promover impactos adversos na saúde do homem por interferir no funcionamento normal do sistema endócrino (KIM et al., 2007; ABDELMELEK, 2011) e do sistema reprodutivo, por sua ação cancerígena e mutagênica (PITTER, 2009; JULINOVÁ; SLAVÍK, 2012).

A evidência dos efeitos tóxicos dessas substâncias é causa de grande preocupação e a legislação nacional tem estabelecido algumas restrições. Deste modo cabe ao Ministério do Meio Ambiente, mediante o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), a regulação acerca das condições e padrões de efluentes a serem lançados em corpos hídricos receptores, através da Resolução 357, de 17/03/2005, alterada pelas Resoluções 410/2009 e 430/2011, entretanto ainda não se padronizou o limite máximo permitido para os ftalatos (BRASIL, 2011). Em 2013, a União Europeia (UE), em particular na Diretiva 2013/39/UE, já conquistou uma melhoria significativa no quadro político, através da alteração da lista de substâncias definidas na Diretiva 2008/105/CE, onde foram identificadas novas substâncias prioritárias, e as Normas de Qualidade da Água (NQA) a serem cumpridas até o final de 2027 e a inclusão de 45 substâncias/grupos de substâncias, o que ratificou o importante papel dos poluentes orgânicos emergentes (POEs) ainda não regularmente considerados nos programas de monitorização, mas que possam vir a causar efeitos ecotoxicológicos (RIBEIRO et al., 2015).

Em 2008 a Comunidade Europeia (CE), como medida preventiva, classificou os ftalatos como substância perigosa prioritária e determinou a redução de 30% destes micropoluentes nos efluentes industriais aquosos, sendo que a concentração de di-2-etilhexil ftalato (DEHP) é de

1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos corpos de água receptores (OLIVEIRA, 2011a). Neste contexto, prioridade maior deverá ser dada às técnicas de tratamento de efluentes que permitam a redução ou eliminação dos mesmos. GANI e KAZMI (2016) fornecem uma revisão crítica do nível de contaminação de ftalatos no ambiente aquático incluindo superfície, solo e água potável e o nível de contaminação mais elevado é em águas residuais, seguido pelas águas superficiais, subterrâneas e água potável. A principal fonte de contaminação ocorre em fontes aquáticas por lançamentos de efluentes após o tratamento e ainda carregados de ftalatos. Para dietil ftalato (DEP) os regulamentos e valores toxicológicos, conforme as Normas de Qualidade Ambiental (NQA) (NET et al., 2015) e a concentração letal (CL) para organismos aquáticos (CALL et al., 2001), são 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ (NQA) e 4,21 – 102 mg L^{-1} (CL).

Nos últimos anos, contudo, têm sido aplicados estudos comparativos da eficiência de processos oxidativos avançados (POAs) como uma forma de solucionar as falhas nos tradicionais tratamentos, já que nestes ocorrem mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos (SILVA et al., 2009). Os POAs podem ser influenciados por alguns fatores importantes do ponto de vista cinético, como, pH, temperatura, concentração do catalisador e do efluente. A eficiência entre o uso de um oxidante isoladamente ou não, irradiado ou não já vem sendo estudado com outros poluentes, por exemplo, γ -hexaclorociclohexano (lindano) (NIENOW et al., 2008); fenol ou cianeto (NOLASCO, 2009); 2,4 clorofenol (2,4 DCP) (KARCI et al., 2012).

Há uma promissora aplicação destes POAs combinados com utilização de luz solar como uma alternativa de tratamento do ponto de vista econômico, devido ao fato de fornecer energia ao processo. Outra maneira de formação de radical hidroxila é através da fotocatalise homogênea, utilizando-se o peróxido de oxigênio (H_2O_2) sob irradiação UV. O H_2O_2 por ser anfótero, pode atuar em efluentes com diversos valores de pH, porém, na forma combinada com outro agente oxidante, ou mesmo catalisado. Deste modo, o pH passa a ser uma variável importante na cinética de degradação, assim como, a concentração de H_2O_2 .

Outro processo utilizado é a adsorção em carvão ativado (CA), que aumenta consideravelmente a velocidade de eliminação das moléculas, e age na eliminação dos poluentes refratários aos métodos convencionais de tratamento de efluentes (SÁNCHEZ-POLO et al., 2005a, b; VALDÉS et al., 2006). Os CAs são materiais porosos (OLIVEIRA et al., 2009, NUNES et al., 2009; FOO; HAMEED, 2009) que removem os poluentes da fase aquosa pelo processo de adsorção.

A aplicação de CA acoplado aos POAs é recente e se mostra promissora, pois os ftalatos como POEs considerados desreguladores endócrinos apresentam um perigo para a saúde

quando presentes em concentrações elevadas. Ftalatos foram removidos em até 80% pelo processo de adsorção utilizando CAs (CAQUERET et al., 2008; ZHANG et al., 2008; HAMEED et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2012). Todavia, para aperfeiçoar o fenômeno da adsorção em CA é necessário conhecer as propriedades físico-químicas do material adsorvente, do poluente, e do efluente industrial (OLIVEIRA et al., 2011b). De acordo com OLIVEIRA et al. (2012), obteve-se melhores resultados com carvão de volume microporoso e superfícies externas elevadas.

Neste contexto, este projeto, propõe a investigação do processo oxidativo avançado em efluentes sintéticos através da redução e mineralização do micropoluente dietil ftalato (DEP), avaliando o papel do CA neste processo, tanto pela sua capacidade de adsorção, agindo isoladamente, como sua ação catalisadora, na acoplagem, nos seguintes tratamentos: carvão ativado (CA); UV-CH₂O₂; e UV-CH₂O₂/CA.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluentes orgânicos emergentes

Poluentes orgânicos emergentes (POEs) referem-se a qualquer composto químico presente em produtos comerciais, como medicamentos, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, etc., que não são usualmente monitorados, ou ainda não possuem legislação regulatória correspondente em muitos países, mas apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (LA FARRÉ et al., 2008; KUSTER et al., 2008). Como risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente pode-se citar a disfunção no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e dos animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e incidência de neoplasias malignas, além da indução de bactérias mais resistentes (KUSTER et al., 2005). A listagem das principais classes de POEs está apresentada em Anexo A1.

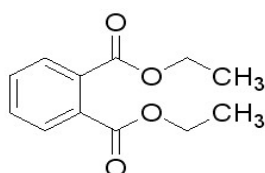
Os POEs têm sido determinados nas mais variadas matrizes ambientais, como água, efluentes industriais, solos, sedimentos, emissões gasosas, amostras biológicas e alimentos (KOESTER, 2005; NET et al., 2015). Os analitos que mais têm chamado à atenção da comunidade científica e, por isso, mais estudados, são os princípios ativos de fármacos, substâncias classificadas como interferentes endócrinos e substâncias contidas em produtos de higiene pessoal. Visto que até as mais modernas estações de tratamento de água e efluentes não apresentam processos de tratamento capazes de eliminá-los completamente. Principalmente os POEs que apresentam alta solubilidade em água ou são pouco degradáveis (PETROVIC et al., 2005; GHISELLI; JARDIM, 2007; SILVA; COLLINS, 2011).

A poluição ambiental é uma questão reconhecida de grande preocupação, já que uma ampla faixa de POEs é encontrada em ambiente aquático em níveis de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. No ano de 2000 na Comunidade Europeia (CE), foi definida uma estratégia para as substâncias prioritárias relativas aos ecossistemas aquáticos, seguida da definição de Normas de Qualidade Ambiental (NQA) em 2008. Recentemente foi lançada a Diretiva 2013/39/UE que atualiza o quadro político da água, destacando a necessidade de desenvolver novas tecnologias de tratamento de água para lidar com esse problema. A Diretiva 2013/39/UE inclui vários pesticidas, solventes, ácido perfluorooctano-sulfônico e seus derivados (PFOS), policlorados bifenilos (PCB), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), nonilfenol e octilfenol, bem como os três compostos incluídos na recomendação para a primeira lista de substâncias (diclofenac, 17- α -etinilestradiol (EE2) e 17- β -estradiol (E2). Alguns pesticidas específicos

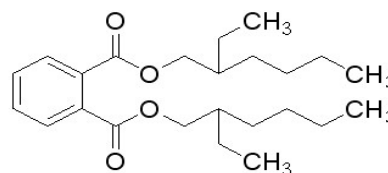
(aclonifen, bifenox, cibutrine, quinoxifen), compostos de organoestanho (tributilestanho), dioxinas e compostos semelhantes a dioxinas, éteres difenílicos bromados, hexabromociclododecanos e di-2-etilhexil ftalato (DEHP) são também definidos nesta Diretiva, mas faltam estudos sobre os processos oxidativos avançados (POAs) (RIBEIRO et al., 2015).

2.1.1 Ftalatos

Os ftalatos são ésteres não halogenados de ácido ftálico que tem utilização generalizada em vários setores industriais e aplicações. São um grupo de compostos químicos derivados do ácido ftálico, tal como o dietil ftalato (DEP) e o di-2-etilhexil ftalato (DEHP) (Figura 1).



Dietil ftalato (DEP)



Di-2-etilhexil ftalato (DEHP)

Figura 1. Fórmula de ftalatos utilizados industrialmente. Fonte: ZALMANSKI (1985).

A aplicação dos ftalatos é em torno de 90% como plastificantes para polímeros, principalmente como policloreto de vinila (PVC). O PVC é utilizado em vários produtos orientados para o consumidor e desde materiais de embalagem, de construção, de brinquedos, instrumentos médicos, mamadeiras, cosméticos, entre outros (GOMÉZ-HENS; AGUILAR-CABALLOS, 2003). A produção de ftalatos começou nos anos 1920, depois se intensificou a partir de 1950, quando foram adicionados ao PVC (KIMBER; DEARMAN, 2010). São utilizados como aditivo plasticizante para deixar o plástico mais maleável e flexível. A problemática relativa aos ftalatos é que eles não estão ligados quimicamente aos polímeros, mas misturados na massa a fim de modificar as propriedades físicas da matéria plástica. Isto explica a dispersão dos ftalatos no meio ambiente. Alguns estudos mostraram que estes micropoluentes estavam presentes em concentrações importantes nos corpos de água e nos sedimentos onde podem se acumular (STAPLES et al., 1997; NET et al., 2015; GANI; KAZMI, 2016).

A maior contaminação do ambiente por ftalatos pode ser geralmente esperado nos arredores de propriedades industriais (por exemplo, onde o plastificado é fabricado) e aterros sanitários. Uma pesquisa feita por FROMME et al., (2002) menciona que as concentrações de DEHP na água de superfície pode chegar a $98 \mu\text{g L}^{-1}$, para amostras após o tratamento de águas

residuais até $182 \mu\text{g L}^{-1}$. Concentrações encontradas no sedimento do leito foram de $8,44 \text{ mg kg}^{-1}$ até 154 mg kg^{-1} no lodo de tratamento de águas residuais (FROMME et al., 2002). Outros estudos revelam que o DEHP está relacionado a efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, além de afetar o sistema reprodutivo de humanos e animais, com redução da quantidade de espermatozoides e diminuição da mobilidade dos espermatozoides (VAN WEZEL et al., 2000; LATINI et al., 2003; MAZZEO et al., 2007).

Embora os ftalatos sejam rapidamente excretados de um organismo, alguns deles devido às suas propriedades lipofílicas podem ser depositados no tecido adiposo. São muito tóxicos, mas a exposição durante um período razoável poderia provavelmente resultar em efeitos adversos e uma influência desfavorável no sistema de reprodução (através de efeitos estrogênicos). Contudo, estas dependem do tipo de éster (PITTER, 2009). Por exemplo, DEHP e di-n-butil ftalato (DBP), de acordo com a Diretriz 67/548/EHS da União Europeia sobre classificação e designação de substâncias perigosas, são classificadas como substâncias reprotóxicas. Recente investigação sugere que a toxicidade da reprodução ocorre mesmo com ftalatos atualmente utilizados, butil benzil ftalato (BBP) e di-isononil ftalato (DINP). No caso do DINP e do di-isodecil ftalato (DIDP), a sua nefrotoxicidade e influência na função hepática é considerada como o mais grave (JULINOVÁ; SLAVÍK, 2012). Os resultados de pesquisas têm associado DEP com uma possível influência no desenvolvimento de espermatozoides em homens, apesar de DEP ter sido considerado um ftalato de nível toxicológico, ainda é usado em perfumes (SUTA, 2007).

2.1.2 Legislação de ftalatos

No Brasil, ainda há insipiente normatização que regulamenta o lançamento dos ftalatos ao meio ambiente. Em 2008 a Comunidade Europeia (CE), como medida preventiva, classificou os ftalatos como substância perigosa prioritária e determinou a redução de 30% destes micropoluentes nos efluentes industriais aquosos, sendo que atualmente a concentração destes micropoluentes é de $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ nos corpos de água receptores (Anexo A2). Além disso a União Europeia (UE) publicou uma lista de substâncias associada a uma potencial de ação perturbadora do sistema endócrino, contemplando DBP, BBP e DEHP. Uma vez que o DEHP é o ftalato mais produzido e utilizado, está incluído na lista de substâncias prioritárias no domínio da política da água, tal como estabelecido pela UE; e para a Organização Mundial da Saúde (OMS), tem um valor indicativo de $8,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em água doce e potável (SERÔDIO; NOGUEIRA, 2006).

Ao longo dos últimos anos, agências ambientais regulatórias dos países desenvolvidos vêm tentando estabelecer procedimentos de caracterização e controle de substâncias prejudiciais ao meio ambiente e mais especificamente à saúde humana (HUTZINGER, 2006). A Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A. (United States Environmental Protection Agency, USEPA) apresenta uma lista com mais de 120 poluentes prioritários (D'AMATO et al., 2002; USEPA, 2015) e a Comissão Europeia sobre Meio Ambiente (European Commission for Environment, ECE) designa 132 compostos perigosos ao meio ambiente (D'AMATO et al., 2002; EEC, 2015).

No Brasil cabe ao Ministério do Meio Ambiente, mediante o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) a regulação acerca das condições e padrões de efluentes a serem lançados em corpos hídricos receptores, sendo que através da Resolução 357, de 17/03/2005, alterada pelas Resoluções 410/2009 e 430/2011, ainda não se padronizou o limite máximo permitido para os ftalatos. Embora não se tenha estabelecido condições e padrões de efluentes, o Ministério da Saúde, por meio da Portaria 2.914, de 12/12/2011, dispôs sobre o padrão de potabilidade da água para consumo humano, e estabeleceu o padrão de substâncias químicas que representam risco à saúde, sendo o limite de concentração para apenas um tipo de ftalato, o DEHP, definido em 11,7 a 81, 7 $\mu\text{g L}^{-1}$, Anexo A2 ver o número (BRASIL, 2011). Além da falta de pesquisa aplicada para elucidação de possíveis impactos destes contaminantes no Brasil, o país está muito aquém do controle e tratamento dessas emissões nos corpos de água frente outros países, considerando os padrões estabelecidos por órgãos reguladores, tanto em água potável quanto em águas residuárias.

2.2 Adsorção e carvão ativado

A adsorção representa uma das operações unitárias mais empregadas nas unidades de tratamento de efluentes industriais, baseado na concentração e imobilização de um contaminante na superfície dos poros do carvão ativado. A técnica é conhecida como fenômeno de interface, abrangendo um estado de equilíbrio dinâmico entre o soluto na fase aquosa e o que é adsorvido sobre a superfície do carvão ativado. Quando o equilíbrio é atingido, parâmetros de adsorção podem ser simplesmente criados através de uma equação isotérmica apropriada. O fenômeno de adsorção pode também ser definido como um processo de divisão do poluente entre a solução e o material adsorvente (DABROWSKI et al., 2005).

Os carvões ativados (Figura 2) são materiais porosos produzidos a partir de precursores hidrocarbonados, por exemplo, casca de coco, madeira, carvão mineral, e podem também ser elaborados a partir de resíduos industriais agroalimentares como resíduos da fabricação do café (grãos defeituosos), e de frutas (OLIVEIRA et al., 2009, NUNES et al., 2009, FOO; HAMEED, 2009). Estes materiais são utilizados em aplicações domésticas e industriais (purificação do ar, despoluição de efluentes industriais, descoloração de produtos agroalimentares).



Figura 2. Fotografias de diferentes tipos de carvão ativado. Fonte: PICA FRANCE (2015).

A quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida por um adsorvente é uma função tanto das características de concentração de adsorção, dos líquidos de fase, tal como pH e temperatura (CHAUDHARY et al., 2003; FU et al., 2015). Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (GUILARDUCI et al., 2006; BARBOSA et al., 2014).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os carvões ativados possuem poros com diâmetros classificados como macro ($> 500 \text{ \AA}$), meso ($20\text{-}500 \text{ \AA}$); microporos secundários ($8\text{-}20 \text{ \AA}$), e microporos primários: ($< 8 \text{ \AA}$) (MORENO et al., 2005; BORGES et al., 2003). A forma como essa estrutura está distribuída no carvão pode ser observada na Figura 3.

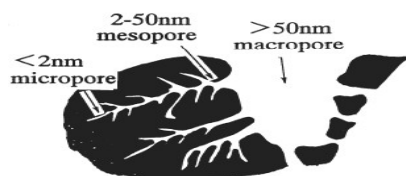


Figura 3. Estrutura dos poros de um carvão ativo. Fonte: MANOCHA (2003).

Os carvões podem ter grupos funcionais quimicamente ligados em sua superfície, o que também é importante uma vez que o adsorbato fica retido, como consequência de interações com as partículas constitutivas do sólido (MEZZARI, 2002). Trata-se de heteroátomos como

oxigênio e hidrogênio, além de componentes inorgânicos (SCHNEIDER, 2008), como observado na Figura 4.

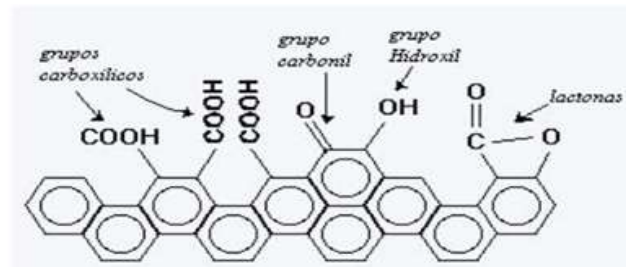


Figura 4. Grupos funcionais encontrados na superfície de CAs. Fonte: ALPHACARBO (2015).

Os ácidos, que estão associados às superfícies com grandes quantidades de oxigênio, possuem a propriedade de troca de ânions ao passo que superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions (SCHNEIDER, 2008). Assim, o carvão ativado apresenta superfícies heterogêneas, que advêm de sua natureza estrutural, resultante da diferença de tamanho e formato dos poros; e de sua natureza química, relacionadas com os diferentes grupos funcionais, o que contribui para as suas diferentes propriedades de adsorção (DABROWSKI et al., 2005).

2.3 Processos oxidativos avançados

A finalidade do tratamento de águas residuárias domésticas e industriais é a obtenção de uma água não poluída, que satisfaça as normas de rejeitos fixados pela legislação em vigor. A escolha do tipo de tratamento a ser utilizado é muito complexa, sendo necessário o conhecimento da natureza da poluição (origem, toxicidade, concentração, variabilidade, composição).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são propostos como uma alternativa aos métodos de oxidação clássica e se baseiam na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (O'SHEA; DIONYSIOU, 2012). Os POAs têm provado serem métodos de tratamento eficazes para degradar materiais persistentes ou de mineralização estável, inibidora ou contaminantes tóxicos (LEGRINI et al., 1993) quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária. Os POAs baseiam-se em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente a estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos com geração e uso de agentes oxidantes fortes (TARR, 2003).

Existem diversos métodos disponíveis para geração de radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Estes podem ser não fotoquímicos (não ocorre absorção da luz ultravioleta) e fotoquímicos (absorvem luz UV) (MUNTER, 2001). Dentre os métodos fotoquímicos, existem duas estratégias para geração de radicais ($\bullet\text{OH}$): a fotólise homogênea, onde soluções homogêneas contendo H_2O_2 , O_3 ou uma combinação das duas são submetidas à luz ultravioleta; e a fotólise heterogênea, em que as partículas coloidais de semicondutor, como o dióxido de titânio (TiO_2) absorvem a luz ultravioleta, gerando o radical ($\bullet\text{OH}$) na interface partícula/solução.

Devido ao elevado poder oxidante do radical hidroxila, inferior apenas ao flúor, os POAs têm sido utilizados com um interesse crescente, os radicais livres reativos, que podem ser gerados por vários métodos, incluindo processos com H_2O_2 ou ozônio, ou reações induzidas pela luz (TARR, 2003; AMORIM et al., 2009). Os radicais atacam moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações. O mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical hidroxila pode ser representado de acordo com as Equações 1 a 4. Na Tabela 4 a seguir, temos exemplos de potenciais de redução de várias substâncias (LIMA, 1998; RAJESHWAR; IBANEZ, 1997).



Tabela 4. Potenciais–padrão de redução de várias substâncias.

Substâncias	Potencial-padrão de redução (V)
Flúor, (F_2)	+3,06
Hidroxila, ($\bullet\text{OH}$)	+2,77
Ozônio, (O_3)	+2,07
Peróxido de hidrogênio, (H_2O_2)	+1,77
Cloro, (Cl_2)	+1,36
Oxigênio, (O_2)	+1,23

Fonte: LIMA (1998); RAJESHWAR; IBANEZ (1997).

2.3.1 Fatores-chave que influenciam a remoção de ftalatos em POAs

Da revisão da literatura, os POAs parecem ter um bom potencial de remoção de ftalatos de soluções aquosas. A eficiência de cada tipo de processo na remoção de ftalatos é superior a 90% (Tabela 5). No entanto, os POAs geralmente têm altos custos de operação e manutenção; portanto, juntamente com o processo de avaliação de otimização de parâmetro de custo também é necessária para a sua implementação prática. Além disso, a literatura sobre aplicações reais de POAs é muito escassa, o que pode limitar a aplicação mais ampla de dados obtidos até agora

e, portanto, a investigação de POAs em condições reais de tratamento também deve ser uma das futuras prioridades de pesquisa. Alguns fatores-chave identificados pela revisão crítica que afetam / melhoram fatores que influenciam o processo foram discutidos pelos autores GANI e KAZMI (2016):

1. A eliminação de radicais hidroxila por matéria orgânica presente nas águas de superfície e nas águas residuais pode afetar o custo, bem como a eficiência do processo de POA na remoção de ftalatos;

2. O acoplamento de POAs usando CA, zeólito e cromo (Cr) dopado com carvão ativado granular (GAC) pode aumentar a eficiência de remoção de ftalatos envolvendo características de superfície do adsorvente no processo de remoção. OLIVEIRA et al. (2011a; 2011b) aplicaram ozonização (O_3) e CA acoplados e a taxa de remoção de DEP foi até 89,5%.

3. A fotólise realiza-se bem a pH mais elevado, e a fotocatalise é melhor a pH neutro e o processo de Fenton tem uma faixa de pH limitada (2,5-3) e ótima a pH = 3 para remoção de ftalatos. Portanto, o controle do pH é crucial para uma melhor eficiência nestes processos;

4. Tipo de agente oxidante em fotocatalise de ftalatos impede a taxa de recombinação de orifícios foto gerado e elétrons. No entanto, pode haver formação de complexo orgânico por estes agentes oxidantes, que reduzem a área de superfície disponível para ftalatos. YUAN et al. (2008) sugeriram que N_2 é melhor do que O_2 para a oxidação de dimetil ftalato (DMP), porque o oxigênio pode formar complexos orgânicos;

5. A concentração de reagente (H_2O_2 e Fe^{2+}) na reação de Fenton melhora a eficiência de remoção até um nível ótimo, mas um aumento adicional pode causar a recombinação do radical hidroxila e a formação de complexo orgânico férrico, o que diminui a eficiência. Por conseguinte, a concentração destes dois reagentes de reação tem de ser otimizada;

6. Frequência, potência e temperatura na sonólise, das quais frequência e potência têm relação direta com a degradação. Contudo, o aumento da temperatura pode diminuir a degradação devida à desgaseificação que conduziu à formação de baixa formação de bolhas.

Tabela 5. POAs para remoção de ftalatos e efeitos dos parâmetros do processo.

Processo	Ftalato/escala de estudo/matriz	Resultados	Referências
Ozonização (O ₃)	DBP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	Aumento da dose inicial de ozônio aumentou a degradação da DBP (remoção de 60% em 0,53 mg L ⁻¹ em 20 min e 90% de remoção de 2 mg L ⁻¹ em 5 min); Aumentou a remoção de DBP em pH (4,3-9,16); Nenhum efeito devido à alteração da resistência iônica, mas produtos intermediários foram afetados.	LI et al. (2006)
O ₃ ; UV; O ₃ /UV	DEP/escala de laboratório/água de rio	Mais de 95% da remoção foi a pH = 7 e temperatura 20°C; Os produtos da degradação foram também completamente mineralizados durante o processo.	OH et al. (2006)
O ₃ /CA	DEP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	Acoplagem a degradação de DEP foi melhorada e com remoção completa; Eficiência aumentada da superfície microporosa pela transferência intraparticular de espécies em CA; Os grupos químicos na superfície de CA aumentam a eficiência através da promoção de reações radicais; O material sólido com grande superfície externa e grandes quantidades de grupos de superfície são adequados para a acoplagem.	OLIVEIRA et al. (2011a)
O ₃ /CA	DEP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A remoção de DEP em ozonização simples está ligada ao pH (100% a pH > 6,2 e 95% a pH 2,5); 78,5-89,5% de remoção está ligado à reação de radical hidroxil no acoplamento; O pH ácido, mais remoção ocorre na superfície da CA e no pH elevado, mais remoção ocorre na fase líquida (homogênea).	OLIVEIRA et al. (2011b)
O ₃ /H ₂ O ₂	DEP/escala de laboratório/solução sintética, água ultrapura, água de superfície e água residuária	A taxa de DEP decomposição por O ₃ /H ₂ O ₂ é mais rápida do que O ₃ ; Remoção completa de DEP em água ultrapura. 85% de remoção de DEP de águas superficiais e 43% de águas residuais; Compostos inorgânicos e orgânicos em águas naturais (águas superficiais e águas residuais) competem com DEP para reagir com espécies radicais.	MEDELLIN-CASTILLO et al. (2013)
O ₃ /UV; O ₃ /zeólito	DMP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	Mais de 98% de remoção em ambos os processos a uma concentração inicial de DMP de 0,4-5,6 mM; O aumento do efeito de zeólitos de sílica no aumento da eficiência de remoção de DQO e COT foi insignificante	CHEN et al. (2008)
O ₃ /Cr(III); O ₃ /GAC; O ₃ /Cr dopado com GAC	DEHP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	O GAC pré-ozonizado é mais eficiente do que o GAC original; A degradação do DEHP aumenta com o aumento do pH devido à formação de mais íons OH que causam mais formação de radicais OH; A degradação de DEHP devido ao radical hidroxila é afetada por catalisadores, uma vez que a degradação por ozonização não é afetada; A catálise heterogênea por dopagem de géis de cromo com GAC (G ₀ /CrA) tem menor eficiência catalítica.	KHAN; JUNG (2008)
O ₃ /UV/TiO ₂ suportado em Y-Al ₂ O ₃	DMP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A remoção de 90-100% de DMP foi observada tanto para a ozonização exclusiva como para a ozonização catalítica; A remoção de TOC também foi aumentada por UV/TiO ₂ . Presença de catalisador ligeiramente em mineralização de DMP.	CHEN et al. (2011)
Fotólise UV (254 nm)	DBP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A remoção completa de DBP (4 µM) foi observada, e foi removido completamente em 90 min; As vias de reação da degradação da DBP são diferentes em diferentes valores de pH, os mecanismos de reação são a catálise ácida a pH 3, hidrólise e reação de oxidação/redução da cadeia butila a pH 5 e catálise básica a pH > 7.	LAU et al. (2005)

UV/H ₂ O ₂	DMP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A oxidação direta com H₂O₂ não oxida DMP (tempo de reação 3 horas); A constante de velocidade de primeira ordem aumenta com o aumento da concentração inicial de H₂O₂ (2,5-40 mg L⁻¹), contudo, uma concentração mais elevada provoca a eliminação de radicais OH; A degradação de DMP diminui com o aumento da sua concentração em uma tendência exponencial; A constante de velocidade da primeira ordem aumentou com o aumento do pH (2,5-4), mas diminuiu com pH mais elevado.	XU et al. (2009a)
UV/H ₂ O ₂	DEP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	Mais de 98,6% de DEP removido (60 min, concentração de H₂O₂ 20 mg L⁻¹); Aumento de H₂O₂ (2,5-30 mg L⁻¹) aumentou a eficiência de remoção de 16,8-99,8%; A intensidade da radiação UV aumentou a eficiência de remoção de DEP devido à produção de mais radicais hidroxila.	XU et al. (2007)
UV/H ₂ O ₂	DEP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	O H₂O₂ aumentou a taxa de fotodegradação devido ao aumento da concentração inicial de radicais OH; Remoção completa de DEP em água ultrapura; 37% remoção de água superficial e 21% remoção de águas residuais; Compostos inorgânicos e orgânicos em águas naturais (águas superficiais e águas residuais) competem com DEP para reagir com espécies radicais.	MEDELLIN-CASTILLO et al. (2013)
Fotocatálise UV/TiO ₂	BBP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	O pH neutro favorece a adsorção de BBP no TiO₂; A eficiência de degradação do BBP aumenta com o aumento da concentração de TiO₂ até 2 g L⁻¹ devido ao aumento da área superficial; O aumento da degradação a partir de pH 3-7 e depois permanecem constantes. O aumento da concentração de BBP diminuiu a eficiência de remoção.	XU et al. (2009b)
UV/TiO ₂	DEHP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A degradação fotocatalítica de DEHP seguiu cinética de primeira ordem (taxa constante 0,0198 h⁻¹ e t_{1/2} = 0,58 h de 75 µg L⁻¹ (DEHP) e 100 µg L⁻¹ TiO₂); A eficiência de degradação diminuiu com o aumento da concentração (25 a 300 µg L⁻¹). Remoção ótima de 95,2% a 75 µg L⁻¹; A degradação do DEHP aumentou com pH mais elevado e pH mais baixo devido à hidrólise catalítica ácida e básica, respectivamente; A quantidade de fotocatalisador aumentou a degradação até uma quantidade ótima (100 µg L⁻¹) devido à saturação da superfície em excesso de dosagem; Efeito não significativo da temperatura (20-40°C) na degradação.	CHUNG; CHEN (2009)
UV/TiO ₂	DMP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A reação conduzida sob N₂ melhora a degradação de DMP devido ao seu efeito de eliminação em elétrons de banda de condução excitados de catalisador de TiO₂; A reação na presença de O₂ inibiu a degradação do DMP devido à formação de complexos orgânicos que adsorveram sobre TiO₂ impedindo a sua interação com DMP; A contribuição da UV para a degradação não é afetada pelo ambiente redox.	YUAN et al. (2008)
Fenton UV/Si-FeOOH/H ₂ O ₂	DMP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	Novo catalisador amorfo Si-FeOOH sintetizado (Si/Fe ótimo média = 0,2); A eficiência de degradação do DMP é de 97% (tempo de reação de 30 min; pH 5); A eficiência de degradação de DMP de cinco sistemas de reação foi UV/Si-FeOOH/H₂O₂ > Si-FeOOH/H₂O₂ > UV/H₂O₂ > UV/Si-FeOOH > UV; O aumento de pH favorece a adsorção de DMP na superfície do catalisador devido a uma carga mais negativa de DMP; O pH baixo favorece a reação de Fenton, mas a adsorção é inibida	YUAN et al. (2011)

EDTA modificado Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ₂	DMP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A adição de EDTA aumenta a remoção de DMP; O aumento da carga de EDTA aumentou a constante de degradação de primeira ordem de DMP e depois diminuiu a luz; A oxidação do DMP acelerou com aumento da concentração inicial de H ₂ O ₂ de 0,05 a 0,5 mol L ⁻¹ ; No entanto aumentou ainda mais para 1,0 mol L ⁻¹ , velocidade constante veio como diminuição de luz, provavelmente devido ao efeito de eliminação por excesso de H ₂ O ₂ ; O DMP foi rapidamente removido na faixa de pH ácido (3,0-5,4), mas foi pouco removido a pH 8,0 devido à geração ineficaz de espécies reativas de oxigênio.	HE et al. (2015).
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	DEP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A percentagem de remoção máxima foi de 75,8% a pH 3 com 120 min; As concentrações ótimas de H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ foram 5,00 x 10 ⁻⁴ e 1,67 x 10 ⁻⁴ M, respectivamente; A concentração de H ₂ O ₂ e a concentração de Fe ²⁺ têm um efeito decrescente e crescente sobre a fotodegradação de DEP.	YANG et al. (2005)
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	DMP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A remoção percentual máxima de 81% a pH 3 foi observada em 120 min; As concentrações ótimas de H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ foram de 5,00 x 10 ⁻⁴ e 1,67 x 10 ⁻⁴ M, respectivamente; A concentração de H ₂ O ₂ e a concentração de Fe ²⁺ têm um efeito decrescente crescente na foto-degradação de DMP.	ZHAO et al. (2004)
Sonólise Ultrassom irradiação	DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DOP (240 µg L ⁻¹) /escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	DMP e DEP apresentaram baixas taxas de degradação do que o BBP, DOP e DEHP; O aumento da temperatura tem efeitos prejudiciais na remoção; A remoção de mais ftalatos polares (DMP, DEP, DBP e BBP) aumentada pelo aumento da salinidade da solução.	PSILLAKIS et al. (2004)
Sonólise/ Fotocatálise/ Sonofotocatálise	DEP/escala de laboratório/solução sintética e água ultrapura	A maior energia de fótons e a geração de radicais hidroxila por homólise de água causam mais degradação de DEP na degradação sono-fotocatalítica; A eficiência de remoção de DEP foi de 58% sonolítica; 70-100% (fotocatalítica); 90-100% (sonofotocatalítica).	NA et al. (2012)

Fonte: GANI; KAZMI (2016).

2.3.2 Oxidação com acoplagem UV-C e peróxido de hidrogênio

O POA baseado na acoplagem com UV e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) se baseia no fato do H₂O₂ absorver radiação ultravioleta e se dissociar, formando radicais (•OH), altamente reativos. Deste modo, na presença de radiação ultravioleta, o H₂O₂ pode se dissociar homoliticamente, formando radicais livres pela quebra das ligações H-O e O-O (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997; FIOREZE et al., 2014), descritas nas Equações 5 e 6:



A quebra da ligação O–O requer uma elevada energia de dissociação (48,5 kcal/mol), o que significa que a energia de ondas UV-C (comprimento de onda entre 200 – 280 nm) leva a produção de uma quantidade útil de radicais •OH, altamente oxidantes (GUROL, 1991). A

absorção máxima de radiação UV pelo H_2O_2 ocorre a 200 nm, e diminui conforme o comprimento de onda aumenta. A Figura 7 mostra a variação do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda nas fases aquosa e gasosa (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997).

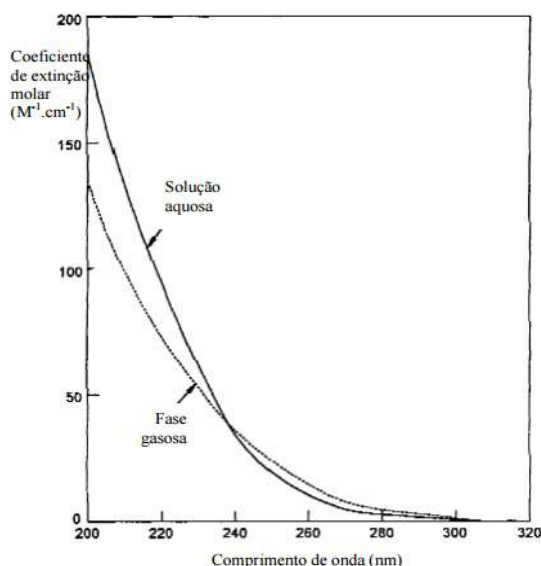


Figura 7. Coeficiente de extinção do H_2O_2 em função do comprimento de onda nas fases aquosa e gasosa. Fonte: RAJESHWAR; IBANEZ (1997).

O peróxido de hidrogênio também pode sofrer outras reações na presença de radiação ultravioleta, dependendo da concentração deste em solução e do pH tais como descritas nas Equações de 7 a 11:



A Equação 7 ocorre em concentrações de H_2O_2 mais altas, diminuindo a eficiência quântica. Na presença de um excesso local de H_2O_2 , os radicais hidroxil podem ser consumidos pela Equação 9, revertendo a Equação 6 (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997; NIENOW et al., 2008; NIENOW et al., 2009; FIOREZE et al., 2014). As Equações 8, 10 e 11 podem ser ignoradas em águas naturais contendo substâncias orgânicas e inorgânicas (GUROL, 1991). A sequência das reações de degradação de DEP por POA UV-C/ H_2O_2 aplicado nesta pesquisa está apresentado nos Anexos A3 e A4.

A principal diferença entre reatores fotoquímicos e reatores químicos convencionais é a presença de radiação e a sua absorção pelas espécies reagentes. Do ponto de vista físico-químico da radiação, os fótons podem ser considerados reagentes químicos cuja função é excitar moléculas no sistema homogêneo (SCHIAVELLO, 1984). Deste modo os aspectos fotoquímicos estão associados aos POAs.

Além destes aspectos, outros fatores devem ser considerados para garantir a aplicabilidade do sistema UV/H₂O₂. Vários parâmetros do processo afetam a eficiência, e em geral, podem ser agrupados nas seguintes categorias: características do efluente; condições operacionais; necessidades de manutenção, e objetivos do tratamento. As condições ótimas de operação devem ser determinadas individualmente para cada sistema, através de estudos em bancada (OLIVEIRA, 2011a, b).

2.3.3 Acoplagem UV-C/H₂O₂/CA

Alguns compostos orgânicos podem ser oxidados ao reagir com eficiência pela acoplagem entre H₂O₂ e UV, e os compostos não biodegradáveis podem ser adsorvidos pelo tratamento simultâneo de adsorção por meio do carvão ativado (CA). Desta forma, a aplicação de POA, metodologia que vêm sendo desenvolvida como uma alternativa tecnológica ao método de oxidação química clássica e ao método convencional, pode ser mais efetiva no tratamento de certos compostos não biodegradáveis (RODRIGUES et al., 2008).

No entanto, o CA não irá reagir apenas como adsorvente, já que, conforme trabalhos realizados, a acoplagem O₃/CA com diferentes poluentes mostraram que o CA aumenta consideravelmente a velocidade de degradação das moléculas, mas também age na eliminação dos poluentes refratários aos métodos convencionais de tratamento. A eliminação dos compostos orgânicos e também dos subprodutos formados na acoplagem O₃/CA resulta em uma combinação de diferentes efeitos em fase homogênea (no líquido) e heterogênea (na superfície do CA) (SÁNCHEZ-POLO et al., 2005a, b; VALDÉS et al., 2006). Porém, o maior inconveniente em processos de oxidação química é a formação de subprodutos de oxidação, que podem apresentar uma toxicidade maior ou equivalente a dos seus precursores. Portanto, testes de toxicidade são importantes durante o desenvolvimento destes processos para um melhor controle do efluente tratado (OLIVEIRA, 2011a).

Para minimizar estes efeitos de toxicidade, a investigação do POA como tratamento utilizando a oxidação e adsorção com acoplagem H₂O₂, UV e CA será proposta, considerando que o CA atue também como catalisador do processo de oxidação, beneficiando na ação de

eliminação de ftalatos. Entretanto, para conhecer o mecanismo destes efeitos (fase homogênea e heterogênea) no efluente em estudo é necessário um conhecimento prévio e aprofundado do fenômeno de adsorção, assim como a caracterização química e física do CA.

2.3.4 Cinéticas e modelagem matemática das cinéticas das acoplagens de oxidação UV-C/H₂O₂, de oxidação e adsorção UV-C/H₂O₂/CA e as de aplicação do inibidor de radicais UV-C/H₂O₂/CA/T-BUTANOL

As cinéticas de oxidação pela aplicação de POA UV-C/H₂O₂ foram utilizadas em tratamentos de efluentes para eliminação de 2,4 clorofenol (2,4 DCP), (KARCI et al., 2012), de γ -hexaclorociclo-hexano (lindano) (NIENOW et al., 2008), de ftalatos como DEP e DMP (XU et al., 2007; MEDELLIN-CASTILLO et al., 2013).

O estudo do tratamento por POA e pela acoplagem para eliminação de DEP foi verificado pela estimativa da cinética de decomposição de DEP, por meio da taxa de eliminação de DEP em função do tempo. Os resultados foram aplicados ao modelo de primeira ordem para POA e discutidos conforme a literatura (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; XU et al., 2007; KARCI et al., 2012), onde as possíveis reações para decomposição de DEP por POA e na acoplagem POA/CA serão:

1. Ações na fase homogênea (**fase aquosa ou líquida**): oxidação direta por UV; oxidação indireta pela degradação de moléculas por (UV/H₂O₂) ($\bullet$ OH).
2. Ações na fase heterogênea (**com a presença do CA**): adsorção de moléculas poluentes no CA; oxidação direta das moléculas adsorvidas no CA; oxidação indireta das moléculas adsorvidas no CA.

A equação do modelo de primeira ordem pode ser dada da seguinte como na Equação 12 (XU et al., 2007; MEDELLIN-CASTILLO et al., 2013):

$$\frac{-d[DEP]}{dt} = (k_1)[OH^{-1}] \quad (12)$$

Onde: d[DEP] = quantidade de poluente DEP (g L⁻¹) em dado tempo (minutos); dt = intervalo de tempo que foi aplicado o tratamento por POA para eliminar DEP em t (min); k₁ = a constante de velocidade de oxidação direta (min⁻¹) em fase homogênea líquida.

- Em experimentos sem a presença de CA, ou seja, UV-C/H₂O₂, determina-se a constante cinética em fase homogêneas (k_{homogêneo}), que pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico ln [DEP] (g L⁻¹) versus t (Minutos). Assim a equação do

modelo de primeira ordem pode também ser aplicada em sua forma linear como é dada pela Equação 13, integrando $t = 0$ $[DEP]_t = [DEP]_0$:

$$\int_{[DEP]_0}^{[DEP]_t} d \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -(k_{homog\tilde{e}nea}) t \quad (13)$$

$$\ln \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -(k_{homog\tilde{e}nea}) t, \text{ onde: } k_{homog\tilde{e}nea} = \text{ponto da intersecção da reta.}$$

- Em experimentos com a presença de CA, UV-C/H₂O₂/CA, determina-se a constante cinética global do processo k_{global} pela seguinte Equação 14:

$$\frac{-d[dep]}{dt} = k_{global} [DEP] \quad (14)$$

Onde: $d[DEP]$ = quantidade de poluente DEP (g L⁻¹) em dado tempo (minutos); dt = intervalo de tempo que foi aplicado o tratamento pela acoplagem de POA e CA para eliminar DEP em t (min); k_{global} = a constante de velocidade de oxidação (min⁻¹) nas fases homogênea líquida e heterogênea superfície de CA.

- Supondo a concentração de radicais hidroxila [OH[•]] constante ao longo do tempo (PILLAI et al., 2009), pode-se determinar a constante em fase heterogênea ($k_{heterog\tilde{e}nea}$) pela seguinte Equação 15:

$$k_{global} = k_{homog\tilde{e}nea} + k_{heterog\tilde{e}nea} \quad (15)$$

Deste modo a determinação das constantes de oxidação da fase homogênea (POA UV/H₂O₂), $k_{homog\tilde{e}nea}$, e em sequência da contante k_{global} , permite deduzir a constante de oxidação da fase heterogênea (acoplagem POA e CA UV/H₂O₂/CA), $k_{heterog\tilde{e}nea}$ (SÁNCHEZ-POLO et al., 2005a, SÁNCHEZ-POLO et al., 2005b; SÁNCHEZ-POLO et al., 2006; FARIA et al., 2006; VALDÉS et al., 2006).

- Alguns a autores descrevem que experimentos em presença de um inibidor de radicais hidroxila (•OH) (*scavenger*), como o tércio butanol (t-Butanol), determina-se a constante cinética $k_{radicalar}$ ou $k_{inibidor}$ (PEREIRA, 2011). Logo, a partir destas determinações, pôde-se também determinar quanto se deu de fato à contribuição ($\gamma_{radicalar}$) para eliminar DEP pela aplicação da acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA/T-BUTANOL) (OLIVEIRA et al., 2014; ACOSTA, 2016), conforme a Equação 16.

$$\gamma_{radicalar} = \frac{k_{global} - k_{inibidor}}{k_{global}} \cdot 100 \quad (16)$$

Onde: $\gamma_{radicalar}$ = contribuição radicalar para eliminar DEP (%); k_{global} = a constante de velocidade de oxidação (min⁻¹) nas fases homogênea líquida e heterogênea superfície de CA e

presença de t-Butanol; k_{inibidor} = a constante de velocidade de oxidação (min^{-1}) nas fases heterogênea pela presença de t-Butanol.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de processos oxidativos avançados (POAs) para degradação de dietil ftalato (DEP) pela ação de UV/H₂O₂/carvão ativado em efluente de laboratório e água ultrapura.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o carvão ativado (CA) (físico e quimicamente) e o efluente sintético;
- Avaliar a influência de parâmetros do processo de adsorção em CA de dietil ftalato (DEP) (quantidade de carvão, pH, temperatura); cinéticas de adsorção e dados do equilíbrio;
- Avaliar a influência de parâmetros do processo oxidativo avançado (POA) (UV-C/H₂O₂) (concentração de H₂O₂, pH, temperatura); cinéticas de fotodegradação;
- Avaliar a influência de parâmetros da acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA) (concentração de H₂O₂, pH, temperatura) com massa de CA da melhor condição experimental do processo de adsorção; cinéticas de fotodegradação;
- Avaliar a influência de parâmetros da acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA) com inibidor de radicais tércio butanol na melhor condição experimental da acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA);
- Definir a função e contribuição do CA na degradação de DEP pela acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA); e acoplagem com inibidor (UV-C/H₂O₂/CA/T-BUTANOL); cinéticas de fotodegradação;
- Avaliar a eficiência dos tratamentos adsorção em CA; POA e acoplagens pelo parâmetro taxa de eliminação do micropoluente degradado como alternativa aos métodos convencionais.

REFERÊNCIAS

ABDELMELEK, S. B.; GREAVES, J.; ISHIDA, K. P.; COOPER, W. J.; SONG, W.

Removal of pharmaceutical and personal care products from reverse osmosis retentate using advanced oxidation processes. **Environmental Science Technology**. Washington, v. 45, p. 3665-3671, 2011.

ACOSTA, A. M. L. **Processos de tratamento não convencionais para degradação do**

antibiótico sulfadiazina em meio aquoso. 2016. 113p. Tese (Doutorado em Ciências/Área de concentração em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

ALPHACARBO. **Origens e características: preservando a qualidade de vida com**

qualidade e respeito. Disponível em: <<http://alphacarbo.com.br/carvao/>>. Acesso em: 10 maio 2015.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes

processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**. Rio de Janeiro, v. 1, n. 4, p. 543-550, 2009.

ANDRADE, L.H. **Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas**

configurações de bioreator com membranas e nanofiltração visando o reúso. 2011. 214p.

Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC Trends Analytical Chemistry**.

Barcelona, v. 22, n. 10, p. 14-16, 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**. São Paulo, v. 26,

n. 4, p. 523-530, 2003.

BORGES, F. M., SILVA, F. P., CARVALHO, M. C., GUALBERTO FILHO, A. Desenvolvimento de uma unidade produtora de carvão ativado. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. 21 outubro 2003. Ouro Preto, Minas Gerais: UFOP, 2003. **Anais...** Rio de Janeiro ABEPRO, 2003. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENGEP2003_TR0502_0601.pdf>. Acesso em: 06 jun 2015.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF: MS, 2011, 5p.

BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº357, de 17 de março de 2005**, alterada pela **Resolução nº410/2009**, alterada pela **Resolução nº430/2011**. Resolução nº430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, completa e altera a Resolução nº357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF: MMA, 2011, 9p.

CALL, D. J.; MARKEE, T. P.; GEIGER, D. L.; BROOKE, L. T.; VANDERVENTER, F. A., COX, D. A., GENISOT, K. I., ROBILLARD, K. A. GORSUCH, J. W.; PARKERTON, T. F.; REILEY, M. C.; ANKLEY, G. T.; MOUNT, D. R. An assessment of the toxicity of phthalate esters to freshwater benthos. 1. Aqueous exposures. **Environmental Toxicology Chemistry**. San Francisco, v. 20, p. 1798-1804, 2001.

CAQUERET, V.; BOSTYN, S.; CAGNON, B.; FAUDUET, H. Purification of sugar beet vinasse: adsorption of polyphenolic and dark compounds on different commercial activated carbons. **Bioresource Technology**. Trivandrum, v. 99, p. 5814-5821, 2008.

CHAUDHARY, D. S.; VIGNESWARAN, S.; JEGATHEESAN, V.; NGO, H. H; MOON, H. Granular activated carbon (GAC) adsorption in tertiary wastewater treatment: experiments and models. **Water Science and Technology**. London, v. 47, n. 1, p. 113-120, 2003.

CHEN, Y.; HSIEH, D.; SHANG, N. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO₂/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Hazardous Materials**. New York, v. 192, p. 1017-1025, 2011.

CHEN, Y.; SHANG, N.; HSIEH, D. Decomposition of dimethyl phthalate in an aqueous solution by ozonation with high silica zeolites and UV radiation. **Journal of Hazardous Materials**. New York, v. 157, p. 260-268, 2008.

CHUNG, Y. C.; CHEN, C. Y. Degradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) by TiO₂ photocatalysis. **Water Air Soil Pollution**. San Francisco, v. 200, p. 191–198, 2009.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (Dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental. **Química Nova**. São Paulo, v. 25, n. 6, p. 995-1002, 2002.

DABROWSKI, A., PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. **Chemosphere**. Amsterdam, v. 58, p. 1049-1070, 2005.

EEC, **Official Journal of the European Communities**; Council Directive on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community (76/464/EEC), N° L129/23. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:31976L0464>>. Acesso em: 10 jul 2015.

FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Ozone decomposition in water by activated carbon: influence of chemical and textural properties. **Industrial Engineering Chemistry Research**. Washington, v. 45, p. 2715-2721, 2006.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: Application to environmental problems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Golden, v. 13, p. 2495-2504, 2009.

FU, J.; CHEN, Z.; WANG, M.; LIU, S.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; HAN, R.; XU, Q. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**. Cincinnati, v. 259, p. 53–61, 2015.

FROMME, H. et al, Occurrence of phthalate and bisphenol A and F in the environment. **Water Research**. New York, v. 36, n. 6, p. 1429-1438, 2002.

GANI, K. M.; KAZMI, A. A. Phthalate contamination in aquatic environmental: a critical review of the process factors that influence their removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Tecnology**. San Franscico, v. 0, p. 1–38, 2016.

GOMÉZ-HENS, A; AGUILAR-CABALLOS, M. P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. **Trends Analytical Chemistry**. Oxford, v. 22, p. 847– 857, 2003.

GUROL, M. Modeling of H₂O₂/UV process for water treatment in a continuous flow stirred-tank reactor. Proc. Annu. Cont. Am. **Water Works Association**, (Water Research new decade). Washington, 1991.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 695, p. 695-706, 2007.

HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**. New York, v. 163, n. 1, p. 121-126, 2009.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; YU, L.; WANG, D. EDTA enhanced heterogeneous Fenton oxidation of dimethyl phthalate catalyzed by Fe₃O₄: kinetics and interface mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. Seoul, v. 408, p. 179-188, 2015.

HUTZINGER, O. The handbook of environmental chemistry. In: BARCELÓ, D. (Ed). **The natural environment and the biogeochemical cycles**. Springer-Verlag: Berlin, 2006. v. 1, p. XIII.

JULINOVÁ, M.; SLAVÍK, R. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review. **Journal of Environmental Management**. Sint-Katelijne-Waver, v. 94, n. 1, p. 13–24, 2012.

KAN, M. H.; JUNG, J. Y. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. **Chemosphere**. Amsterdam, v. 72, p. 690-696, 2008.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBOLET, M. Trasformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: oxidation products and toxicity evolution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Norwich, v. 230, p. 65-73, 2012.

KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurance and removal of pharmaceutical and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research**. San Francisco, v. 41, p. 1013-1021, 2007.

KIMBER, I., DEARMAN, J. R. An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses. **Toxicology**. Hamburg, v. 271, p. 73-82, 2010.

KOESTER, C. J. Trends in environmental analysis. **Analytical Chemistry**. Illinois Urbana-Champaign, v. 77, n. 12, p. 3737, 2005.

KUSTER, M.; DE ALDA, M. J. L.; HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; MARTÍN-ALONSO, J.; BARCELÓ D. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain), **Journal of Hydrology**. Stuttgart, v. 358, n. 1-2, p. 112-123, 2008.

KUSTER, M.; DE ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. The handbook of environmental chemistry. In: BARCELÓ, D.; PETROVIC, M.; AGUERA, A., (Eds). **Water Pollution**. Springer-Verlag: Berlin, v. 5, p. 1-24, 2005.

LA FARRE, M.; PEREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELO, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic enviroment. **TrAC Trends Analytical Chemistry**. Waterloo, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2008.

LATINI, G.; DE FELICE, C.; PRESTA, G.; DEL VECCHIO, A.; PARIS, I.; RUGGIERI, F.; MAZZEO, P. Exposure to di(2-ethylhexyl)phtalate in humans during pregnancy. A preliminary report. **Biology of the Neonate**, Boulder, v. 83, 2003.

LAU, T. K.; CHU, W.; GRAHAM, N. The degradation of endocrine disrup tor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: a photolysis and product study. **Chemosphere**. Amsterdan, v. 60, p. 1045-1053, 2005.

LEGRINI, O; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**. Illinois, Urbana-Champaign, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LI, Q.; LIANG, P.; XU, J. Application of dispersive liquid-liquid microextration and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalates esters in water samples. **Analytica Chimica Acta**. Louisville, v. 609, n. 1, p. 53-58, 2008.

LI, H. Y.; QU, J. H.; LIU, H. J. Removal of a type of endocrine disrup tors – di-n-butyl phthalate from water by ozonation. **Journal Environmetal Science**. Edmonton, v. 18, p. 845-851, 2006.

LIMA, A. **Tratamento de efluentes com peróxido de hidrogênio fotoativado com radiação ultravioleta**. 1998. 72 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia Pontifícia, Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1998.

MANOCHA, S. M. Porous carbons. **Sadhana**. Bengaluru, v. 28, p. 335-348, 2003.

MAZZEO, P.; DI PASQUALE, D.; RUGGIERI, F.; FANELLI, M.; D'ARCHIVIO, A. A.; CARLUCCI, G. **Biomedical Chromatography**. Chichester, v. 21, n. 1166, 2007.

MEDELLIN-CASTILLO, N. A.; PÉREZ-OCAMPO, R.; LEYVA-RAMOS, R.; SANCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; MÉNDEZ-DÍAZ, J. D. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). **Science of The Total Environment**. Barcelona, v. 142, p. 25-35, 2013.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MORENO, R. M.; JÚNIOR, E. C. A.; FRANCO, T. T. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno. In: **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Campinas: Anais..., 2005.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes: current status and prospects, *Proc. Estonian Sci. Chemosphere*. Amsterdam, v. 50, n. 2, 2001, p. 59-80, 2001.

NA, S.; JINHUA, C., CUI, M.; KHIM, J. Sonophotolytic diethyl phthalate (DEP) degradation with UVC or VUV irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**. Melbourne, v. 15, n. 5, p. 1094-98, 2012.

NET, S.; SEMPÉRÉ, R; DELMONT, A.; ANDREA PALUSELLI, A.; OUDDANE, B. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. **Environmental Science & Technology**. San Francisco, v. 49, n. 7, p. 1-17, 2015.

NIENOW, A. M.; BEZARES-CRUZ, J. C.; POYER, I. C. HUA, I.; JAFVERT, C. T. Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of lindane. **Chemosphere**. Amsterdam, v. 72, p. 1700-1705, 2008.

NOLASCO, F. R. **Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol ou cianeto**. 2009. 90p. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área de concentração em Química na Agricultura e no Ambiente) – Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2009.

NUNES; A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbon from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**. Trivandrum, v. 100, p. 1786-1792, 2009.

OH, B. S.; JUNG, Y. J.; OH, Y. J.; YOO, Y. S.; KANG, J. Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity. **Science of The Total Environment**. Barcelona, v. 367, p. 681-693, 2006.

OLIVEIRA, T. F.; CAGNON, B.; CHEDEVILLE, O.; FAUDUET, H. Removal of a mix of endocrine disrupter from different natural matrices by ozone/activated carbon coupling process. **Desalination and Water Treatment**. Berlin, v. 52, n. 22-44, p.4395–4403, 2014.

OLIVEIRA, T. F.; CHEDEVILLE, O.; CAGNON, B.; FAUDUET, H. Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: influence of pH. **Desalination**. Swansea, v. 269, p. 271-275, 2011a.

OLIVEIRA, T. F.; CHEDEVILLE, O.; FAUDUET, H.; CAGNON, B. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: influence of activated carbon textural and chemical properties. **Desalination**. Swansea, v. 276, p. 359-365, 2011b.

OLIVEIRA, T. F. **Etude d'un procédé de depollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phthalates en phase aqueuse**. 2011. 209p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Orléans, Orléans, 2011c.

OLIVEIRA, T. F.; CAGNON, B.; FAUDUET, H.; LICHERON, M.; CHEDEVILLE, O.; Removal of diethyl phthalate from aqueous media by adsorption on different activated carbons: kinetic and isotherm studies. **Separation Science and Technology**. Philadelphia, v. 47, p. 1139-1148, 2012.

OLIVEIRA, L.C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K.; Preparation of activated carbon from coffee husks utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**. New York, v. 165, p.87-94, 2009.

O'SHEA, K.E; DIONYSIOU, D. D. Advanced oxidation processes for water treatment. **The Journal of Physical Chemistry Letters**. Washington, v. 3, p. 2112-2113, 2012.

PETROVIC, M.; CRUZ, H. M. S.; BARCELÓ, D. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. **Journal Chromatograph A**. Tallahassee, v. 1067, p.1, 2005.

PEREIRA, S. V. **Degradação da atrazina pelo processo UV/ H_2O_2 e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica**. 2011. 168p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2011.

PICA FRANCE. Disponível em: <<http://picacarbon.fm.alibaba.com/>>. Acesso em: set 2015.

PILLAI, K. C.; KWON, T. O.; MOON, I. L. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , H_2O_2 and UV light: Direct

versus indirect ozonation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**. Medford, v. 91, pp. 319–328, 2009.

PITTER, P. **Hydrochemie**. Third ed. VSCHT, Praha, 2009.

PSILLAKIS, E.; MANTZAVINOS, D.; KALOGERAKIS, N. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction. **Chemosphere**. Amsterdam, v. 54, n. 7, p. 849-857, 2004.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental electrochemistry**. Fundamentals and its applications in pollution abatment. Academic Press: New York, 1997.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. A.; C.; PEREIRA, M. F. R.; ADRIÁN, A.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**. Lancaster, v. 75, p. 33–51, 2015.

RODRIGUES, A.; ROSAL, R.; PERDIGON-MÉLON, J. A.; MEZCUA, M.; AGUERA, A.; HERNANDO, M. D.; LETON, P.; FERNANDEZ, A. R.; GARCIA-CALVO, E. Ozone-based technologies in water and wastewater treatment. In: **The handbook of environmental chemistry**. Editors: Damià Barceló, Mira Petrovic. Springer Berlin Heidelberg, Chapter 7, 2008.

SÁ, M. C. **Desenvolvimento de método analítico por cromatografia líquida para determinação de ftalatos em plásticos**. 2013. 62p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, 2013.

SÁNCHEZ-POLO, M.; LEYVA-RAMOS, R.; RIVERA-UTRILLA, J. Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid ozonation in presence of activated carbon. **Carbon**. Providence, v. 43, p. 962-969, 2005a.

SÁNCHEZ-POLO, M., GUNTEN, U. V., RIVERA-UTRILLA, J. Efficiency of activated carbon to transform into OH radicals: Influence of operational parameters. **Water research**. London, v. 39, p. 3189-3198, 2005b.

SÁNCHEZ-POLO, M., RIVERA-UTRILLA, J. Ozonation naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbon prepared from petroleum coke. **Applied Catalysis B: Environmental**. Medford, v. 67, p. 113-120, 2006.

SERÔDIO, P; NOGUEIRA, J. M. F. Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water. **Water Research**. London, v. 40, n. 13, p. 2572–2582, 2006.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Applications of high performance liquid chromatography for the study of emerging organic pollutants. **Química Nova**. São Paulo, v. 34, n. 4, 2011.

SILVA, D. N., NETO, A.A.E., CUNHA, G.M.A., FILHO, O.C., NASCIMENTO, C.A.O. Processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. Taubaté, v. 14, p. 1-14, 2009.

SUTA, M. Health risk reduction of medical application of phthalates (DEHP). **Journal of Internal Medicine**. Solna, v. 9, n. 6, p. 288-291, 2007.

SCHIAVELLO, M. **Photoelectrochemistry, photocatalyst and photoreactors: fundamentals and developments**. Publishing Company: New York, 1984.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

STAPLES; C. A.; PETERSON, D. R.; PARKERTON, T. F., ADAMS, W. J. The environmental fate of phthalate esters: a literature review. **Chemosphere**. Amsterdam, v. 35; n. 4, p. 667–749, 1997.

TARR, M. **Chemical degradation methods for wastewater and pollutants-environmental and industrial applications**. Marcel Dekker: New York, 2003.\

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W.F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Universidade de Campinas. 2004. 82p.

US, EPA. **United States, Environmental Protection Agency**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waterscience/methods/pollutants.htm>>. Acesso em: maio 2015.

VALDÉS, H.; ZAROR, A. C. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole by activated carbon: kinetic approach. **Chemosphere**. Amsterdam, v. 65, p. 1131-1136, 2006.

VAN WEZEL, A. P.; VAN VLAARDINGER, P.; R.; POSTHUMUS, R.; CROMMENTUIJN, G. H.; SIJIM. D. T. H. M. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. San Diego, v. 46, p. 305-321, 2000.

WRC-NSF. **Ref: UC 6052**. Study on the scientific evaluation of 12 substances in the context of endocrine disrupter priority list of actions, European Commission, 2002. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/wrc_report.pdf>. Acesso em: maio 2015.

ZALMANSKI, A. **Phthalates**. Les Technique de l'Ingénieur. J 6020, 1985.

XU, B. GAO; N.; CHENG, H.; XIA, S.; RUI, M.; ZHAO, D. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process. **Journal Hazardous Materials**. New York, v. 162, p. 954-59, 2009a.

XU, Y.; JIA, J.; ZHONG, D. Degradation of dye wastewater in thin-film photoelectro-catalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO_2/Ti anode. **Chemical Engineering Journal**. Cincinnati, v. 150, p. 302–307, 2009b.

XU, B. GAO, N.; SUN, X.; XIA, S.; RUI, M.; SIMMONNOT, M.; CAUSSERAND, C.; ZHAO, J. Photochemical degradation of diethyl phthalate with $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. **Journal Hazardous Materials**. New York, v. 139, p. 132-9, 2007.

YANG, G.; ZHAO, X.; SUN, X.; LU, X. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**. New York, v. 126, p. 112-118, 2005.

YUAN, B. L.; LI, X. Z., LI, K.; CHEN, W. Degradation of phthalate (DMP) in aqueous solution by $\text{UV}/\text{SiFeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$. **Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects**. Beijing, v. 379, p. 157-162, 2011.

YUAN, B. L.; LI, X. Z., GRAHAM, N. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a $\text{Fe(VI)}-\text{TiO}_2\text{-UV}$ reaction system. **Water Research**. London, v. 42, n. 6-7, p. 1413-1420, 2008.

ZHANG, W.; XU, Z.; PAN, B.; HONG, C.; JIA, K.; JIANG, P.; ZHANG, Q. Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**. Uppsala, v. 325, p. 41-47, 2008.

ZHAO, X. K.; YANG, G. P.; WANG, Y. J.; GAO, X. C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Norwich, v. 161, p. 215-220, 2004.

CAPÍTULO II

ARTIGO I

ADSORÇÃO DO DIETIL FTALATO (DEP) EM CARVÃO ATIVADO (CA): CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

ADSORPTION OF DIETIL PHTHALATE (DEP) ON ACTIVATED CHARCOAL (AC): PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND INFLUENCE OF OPERATIONAL PARAMETERS

Maria Carolina de Almeida¹, Tatianne Ferreira de Oliveira², Fernando de Sá Pereira³

^{1,2} School of Agronomy and Food Engineering, Federal University of Goiás- UFG, Km-0, Caixa Postal 131, CEP 74690-900, Goiânia, Brasil.

³ Federal Institute of Education, Science and Technology of Goiás - IFG, Vale das Goiabeiras, CEP 75400-000, Inhumas, Brasil.

*Corresponding authors: maria.almeida@ifg.edu.br

**ADSORÇÃO DO DIETIL FTALATO (DEP) EM CARVÃO ATIVADO (CA):
CARACTERIZAÇÃO E INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS**

**ADSORPTION OF DIETYL FTALATE (DEP) ON ACTIVATED CHARCOAL (AC):
PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND INFLUENCE OF
OPERATIONAL PARAMETERS**

RESUMO

Neste trabalho foi caracterizado quimica e fisicamente o carvão ativado (CA), para aplicação como catalisador e adsorvente na eliminação de micropoluinte dietil ftalato (DEP) presente em efluente sintético. Foi realizado também, o estudo das cinéticas e das isotermas de adsorção, conforme delineamento fatorial de onze ensaios, aplicando modelos matemáticos para representar e compreender o fenômeno de adsorção. Deste modo, verificou-se a influência da temperatura, pH, massa do CA no processo de adsorção de DEP. Os resultados demonstraram que o CA têm baixa área superficial ($554, 228 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), área microporosa ($460,0539 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume microporoso elevado ($0,253081 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) pelo método de BET e BJH, e devido a ativação, mesmo após a lavagem do CA, porém, possui elevada basicidade, pH_{PZC} (7,2). Pela análise elementar e análise dos grupos funcionais da superfície pelo método de Boehm revelaram predominância de grupos básicos ($0,845 \text{ meq g}^{-1}$) como lactonas ($0,211 \text{ meq g}^{-1}$) e fenóis ($0,169 \text{ meq g}^{-1}$). A espectroscopia no infravermelho (IRTF) verificou maior presença de grupamentos funcionais quinona, lactona e carbonila. O tratamento de adsorção de DEP com CA apresentou maiores valores de coeficientes de determinação ($R^2 > 0,90$) no estudo das cinéticas de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem, que pode ser explicado pelos grupos funcionais da superfície em caráter básico, e para o estudo das isotermas de adsorção para o modelo de Freundlinch, no qual o equilíbrio é melhor descrito. O CA apresentou, aproximadamente, 83,5% de taxa de eliminação de DEP, uma capacidade de adsorção de DEP de $27,006 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 7, com 0,4 g de CA a 30°C em 360 minutos, entretanto, reduziram em 13% as suas taxa de eliminação de DEP e capacidade de adsorção para $20,598 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 11, com 0,2 g de CA a 15°C em 360 minutos. Para a capacidade de adsorção, e taxa de eliminação de DEP, não ocorreram diferença significativa nos tratamentos com ($p < 0,5$). A Análise Termogravimétrica (ATG) revelou que decomposição ocorre próximo a 600°C . A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentou por suas imagens pré e pós-cinéticas de adsorção, que a superfície do CA não sofreu danos na estrutura após adsorção, indicando, a possibilidade de reuso do CA, devido as propriedades texturais terem sido mantidas nos tratamentos para eliminar DEP.

PALAVRAS-CHAVE: efluente, dietil ftalato, carvão ativado, catalisador, capacidade de adsorção.

ABSTRACT

In this work the activated charcoal (AC) was chemically and physically characterized for application as a catalyst and adsorbent in the elimination of the micropollutant diethyl phthalate (DEP) present in synthetic effluent. The study of kinetics and adsorption isotherms was carried out, according to a factorial design of eleven tests, applying mathematical models to represent and understand the adsorption phenomenon. Thus, the influence of temperature, pH, AC mass on the DEP adsorption process was verified. The results showed that the AC had low surface area ($554, 228 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), microporous area ($460,0539 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and high microporous volume ($0.253081 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) by the BET and

BJH method, and due to activation, even after washing the AC, however, have a high basicity, pH_{PZC} (7.2). By elemental analysis and analysis of the functional groups of the surface by the Boehm method they showed predominance of basic groups (0.845 meq g^{-1}) as lactones (0.211 meq g^{-1}) and phenols (0.169 meq g^{-1}). Infrared spectroscopy (IRTF) found greater presence of quinone, lactone and carbonyl functional groups. The adsorption treatment of DEP with AC presented higher values of determination coefficients ($R^2 > 0.90$) in the study of adsorption kinetics for the pseudo-second order model, which can be explained by the functional groups of the surface in a basic character, and for the study of adsorption isotherms for the Freundlich model, in which equilibrium is best described. The AC showed approximately 83.5% DEP elimination rate, a DEP adsorption capacity of 27.006 mg g^{-1} at pH 7, with 0.4 g AC at 30°C in 360 minutes, however, reduced 13% their DEP elimination rate and adsorption capacity to 20.598 mg g^{-1} at pH 11, with 0.2 g AC at 15°C in 360 minutes. For the adsorption capacity, and DEP elimination rate, there was no significant difference in the treatments with ($p < 0.5$). The thermogravimetric analysis (TGA) revealed that decomposition occurs near 600°C . Scanning Electron Microscopy (SEM) presented pre and post-kinetic adsorption images, that the surface of the AC did not cause damage to the structures after adsorption, indicating the possibility of AC reuse, because the textural properties were maintained in treatments to eliminate DEP.

KEYWORDS: Effluent, diethyl phthalate, activated carbon, catalyst, adsorption capacity.

1. INTRODUÇÃO

A poluição química de natureza orgânica é um dos principais problemas ambientais decorrente dos despejos industriais e domésticos. Devido ao impacto negativo ao meio ambiente existe, então, uma crescente imposição dos órgãos regulamentadores ambientais, principalmente na Europa para minimizar a emissão de poluentes orgânicos emergentes (POEs) pelas indústrias, como estratégia de tratamento de efluentes agroindustriais, sobretudo, pela redução dos efluentes lançados aos corpos receptores sem tratamento eficiente.

O carvão ativado (CA) é frequentemente utilizado como adsorvente para remover contaminantes orgânicos. Materiais que possuem um alto teor de carbono, como madeira, hulha, lignina, casca de coco, bambu, quitosana, podem ser convertidos em CA, assim como rejeitos do café (RAMOS et al., 2009), casca de noz (FANG; HUANG, 2009), serragem (BAJPAI et al., 2012). A quantidade de adsorvato que pode ser adsorvido por um adsorvente é em função tanto das características como da concentração de adsorvato e características de fase líquida tais como: pH e temperatura (CHAUDHARY et al., 2003; FU et al., 2015). Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (GUILARDUCI et al., 2006; BARBOSA et al., 2014).

A produção de CA envolve duas etapas: a carbonização do precursor em atmosfera inerte e a ativação do material carbonizado (WIGMANS, 1989; ROCHA et al., 2006). Os carvões podem ser ativados por processos físicos (MORENO-CASTILHA et al., 2001),

químicos (RAMOS et al., 2009). Deste modo, CA pode ser uma alternativa de reaproveitamento sustentável da casca do coco verde.

Dentre os POEs, a União Europeia (EU), como medida preventiva, classificou os ftalatos como substâncias perigosas prioritárias e determinou a redução de 30% até 2020, destes micropoluentes, nos efluentes industriais aquosos com a concentração de ftalatos permitida de $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ nos corpos de água (OLIVEIRA, 2011a). Deste modo, dentre os ésteres de ftalato (PAEs), o dietil ftalato (DEP) foi a substância escolhida para investigação do processo de adsorção como tratamento para eliminação de DEP de efluente sintético. Os ftalatos podem promover impactos adversos na saúde do homem por interferir no funcionamento normal do sistema endócrino (KIM, 2007; ABDELMELEK, 2011) e do sistema reprodutivo, por sua ação cancerígena e mutagênica. Os autores GANI e KAZMI (2016) fornecem uma revisão crítica do nível de contaminação de ftalatos no ambiente aquático incluindo superfície, terra, e água potável e o nível de contaminação mais elevado é nas águas residuais, seguido pelas águas superficiais, subterrâneas e água potável. A principal fonte de contaminação por ftalatos em fontes aquáticas ocorre em lançamentos de efluentes após tratamento e ainda carregados de ftalatos. Para DEP os regulamentos e valores toxicológicos, conforme as Normas de Qualidade Ambiental (NQA) (NET et al., 2015) e a concentração letal (LC) para organismos aquáticos (CALL et al., 2001), são $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (NQA) e $4,21\text{--}102 \text{ mg L}^{-1}$ (CL).

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi determinar a eficiência do processo de adsorção de DEP pelo CA, quanto a capacidade de adsorção, taxa de eliminação do micropoluente, assim como o tempo de equilíbrio. Utilizou-se um delineamento fatorial de onze ensaios com três variáveis independentes (massa do CA, pH, temperatura) para determinação de variáveis com diferença estatística significativa ($p < 0,05$).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostra de CA

O carvão ativado (CA) de casca de coco verde foi doado pela empresa FBC Fábrica Brasileira de Catalisadores, Brasil. Foi lavado até alcançar o pH neutro, antes da determinação das funções de superfície. Uma massa de 4,0 g CA foi introduzida em 2 L de água destilada sob

agitação a 7 rpm durante 1 h. Procedeu-se a filtração em papel de filtro após cada lavagem, para em seguida aferir o pH da solução.

2.2 Determinação das funções de superfície do CA: Método de Boehm

A identificação e quantificação das funções químicas da superfície do CA foi determinada por titulação acidimétrica de acordo com a metodologia proposta por Boehm (BOEHM et al., 1964, BOEHM, 2002; OICKLE et al., 2010).

Um volume de 25 mL de solução de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH e HCl ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) foi introduzido em reatores, frascos de Erlenmeyer, uma massa de 200 mg de CA e mantidos sob agitação de 150 rpm por 48 horas usando um shaker (TECNAL, modelo TE424), a uma temperatura de 25°C . Depois de 48 horas de agitação, o conteúdo destes reatores seguiu uma filtração simples com membranas a $0,45 \mu\text{m}$. Todas as análises foram realizadas em triplicata. As funções ácido foram determinadas utilizando soluções de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) em excesso e foram tituladas com uma solução de HCl ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$).

2.3. Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC})

O pH_{PZC} foi determinado por metodologia proposta por FARIA et al. (2004) e PEREIRA et al. (2007). Um volume de 50 mL de solução de NaCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foi introduzido em cada reator, frasco de Erlenmeyer de 250 mL, contendo 0,15 g de CA, e o pH de cada reator foi ajustado (em valores entre 2 e 12) por adição de uma solução de NaOH ou de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A manutenção da agitação de 150 rpm deu-se durante 48 horas, utilizando um shaker (TECNAL, modelo TE424), a uma temperatura de 25°C . Seguiu-se filtração simples com membrana a $0,45 \mu\text{m}$ de poro. Mediu-se então o pH final de cada mistura. O pH_{PZC} foi determinado através do ponto de intersecção da curva de $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{inicial})$ na bissetriz.

2.4 Espectroscopia no Infravermelho da Transformada de Fourier (IRTF)

O CA foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IRTF), para identificação de grupos isolados em espectrofômetro

(PERKINELMER, modelo SPECTRUM 400), com faixa espectral na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Os grupamentos superficiais que têm momentos de dipolo intenso dão origem, em geral, a absorções intensas no infravermelho (SILVERSTEIN et al., 2007). Aplicou-se a metodologia proposta por CAGNON et al. (2005) e ISHIZAK et al. (1981).

2.5 Análise elementar (CHN)

As amostras foram analisadas quanto aos teores de C, H, N, em um aparelho marca THERMO SCIENTIFIC FLASH 2000, segundo a norma ASTM D 5373 (2008), para altos valores de carbono em carvão (35 - 80%) e para baixos teores de carbono em cinzas (1 - 10%) e o teor de oxigênio foi obtido por diferença (TRUSPEC CHN/CHNS, 2007; FALLAVENA et al., 2013).

2.6 Análise de área superficial (BET), distribuição dos poros (método BJH)

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas a 77 K em um equipamento de alta pressão marca ASAP 2020, utilizando o Programa MICROMERITICS. Com uso de um porosímetro de mercúrio marca AUTOPORE IV 9500, MICROMERITICS INSTRUMENTE CORP, Modelo GEMINI V1.00 SERIAL 3245. A amostra foi previamente tratada a 250°C por 12 h. A distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N_2 usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão ($p/p_0 = 0,200$). Através da ampla faixa de medição e porosimetria de mercúrio, pode-se calcular inúmeras propriedades de amostra, tais como distribuições de tamanho de poro, volume total de poros, a área total dos poros da superfície, diâmetro médio dos poros, e densidades de amostra (a granel e esqueléticas). O tamanho de poro está disponível a partir de 8,5 a 1.500.000 Å. A caracterização estrutural foi realizada em CA a partir da aplicação de várias expressões matemáticas (teoria Dubinin - Radushkevich, método alfa, método BET, método BJH), caracterizando o material conforme as pesquisas de JUSZCZAK et al. (2002) e SANTANA et al. (2012).

2.7 Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção foram investigadas para verificar a eficiência do processo de adsorção pela determinação da capacidade de adsorção de CA para DEP, da taxa de eliminação de DEP (%) e do tempo de equilíbrio (minutos). Foi realizado um planejamento fatorial de acordo com a Tabela 1. As condições experimentais foram aplicadas em um reator, frasco de Erlenmeyer com 250 mL do efluente sintético, a uma concentração do micropoluente de 0,2 g L⁻¹, escolhida como padrão. O reator foi colocado em equipamento shaker marca TECNAL, modelo TE424, com controle de agitação fixada em 150 rpm. Durante os processos de adsorção, amostras foram coletadas em diferentes intervalos de tempos (0, 5, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 360, 1380, 1440 minutos) com o objetivo de avaliar a eliminação do poluente na solução. As análises da concentração do DEP de todos os processos estudados foram aferidas por espectrometria UV marca FEMTO ESPECTROFOTÔMETRO 700 PLUS a 228 nm (comprimento de onda de DEP). A curva de calibração de solução de dietil ftalato (DEP) foi feita entre 0,025 e 0,2 g L⁻¹ (Apêndice AP1). A capacidade de adsorção (mg g⁻¹) do carvão ativado foi então calculada pela Equação 1; e a taxa de eliminação do DEP (%), foi calculada pela Equação 2.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t).V}{m} \quad (\text{Equação 1}).$$

Em que: q_t = capacidade de adsorção de CA (mg g⁻¹); C_o e C_t = concentrações do poluente (g L⁻¹), respectivamente no estado inicial e no instante t (min); V = volume da solução (L); m = a massa do carvão ativado (g).

$$ta_t = \frac{[DEP]_0 - [DEP]_t}{[DEP]_0} . 100 \quad (\text{Equação 2}).$$

Em que: $[DEP]_0$ e $[DEP]_t$ = as concentrações de dietil ftalato (DEP), respectivamente, nos instantes inicial e no instante t (g L⁻¹); ta_t = taxa de eliminação de DEP (%).

Tabela 1. Valores aplicados no planejamento fatorial para três variáveis independentes.

Cinéticas	Massa de CA (g)	pH	Temperatura (°C)
1	0,2	3,0	15,0
2	0,6	3,0	15,0
3	0,2	11,0	15,0
4	0,6	11,0	15,0
5	0,2	3,0	45,0
6	0,6	3,0	45,0
7	0,2	11,0	45,0
8	0,6	11,0	45,0
9	0,4	7,0	30,0
10	0,4	7,0	30,0
11	0,4	7,0	30,0

Fonte: Adaptação de RODRIGUES e IEMMA (2009).

2.7.1 Modelagem matemática das cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo- primeira- ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo-segunda-ordem (HO et al., 1996), e de difusão intrapartícula (WEBER et al., 1963) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato (BERTOLINI; FUNGARO, 2011), cujas equações estão descritas na Tabela 2. Foi utilizado Programa STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma, EUA), pela regressão não linear dos dados. O critério de escolha dos melhores ajustes se baseou na determinação do coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 2. Modelos matemáticos aplicados às cinéticas de adsorção do CA.

Modelo	Equação	Equação integrada
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$	(a) $q = q_e (1 - e^{-k_1 t})$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$	(b) $\frac{1}{(q_e - q)} - \frac{1}{q_e} = k_2 t$
Intrapartícula	$q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C$	(c)

q_e = quantidade de poluente adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio; q = quantidades de poluente adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (min); k_1 = a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}), pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q)$ versus t , k_2 = a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); pode-se calcular a partir da reta do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes k_2 e q_e ; C = uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}); O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

2.8 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas de acordo com as condições de tratamento do efluente sintético por adsorção de DEP por CA, conforme as cinéticas de adsorção C9 (pH 7, 0,4 g de CA, 30 °C), C8 (pH 11, 0,6 g de CA, 45 °C), C6 (pH 3, 0,6 g de CA, 45 °C), C8 e C6 (Tabela 1). Estas condições experimentais apresentaram, respectivamente, maior, intermediária e menores capacidades de adsorção. Aplicou-se o seguinte procedimento: as massas de CA foram adicionadas a oito soluções de DEP com concentrações diferentes: 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175 e 0,2 g L⁻¹; tais soluções de DEP, cada uma das concentrações em um reator, frasco de Erlenmeyer com 250 mL de efluente sintético, sob temperaturas de acordo com cada condição experimental e agitação de 150 rpm monitoradas, em shaker marca TECNAL, modelo TE424. As amostras foram coletadas nos tempos zero (t₀) e nos respectivos tempos de equilíbrio (t_{eq}) definidos no estudo cinético em 360, 120 e 1260 minutos, respectivamente para C9, C8 e C6. As amostras obtidas foram filtradas por filtração simples em membrana de 0,45 µm e analisadas por espectrometria de UV (228 nm) da marca FEMTO ESPECTROFOTÔMETRO 700 PLUS. Calculou-se a capacidade de adsorção no equilíbrio q_{eq} (mg g⁻¹) utilizando a Equação 1.

2.8.1 Modelagem matemática das isotermas de adsorção

As isotermas foram ajustadas aos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich de acordo com a Tabela 3. Estes são representados por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. São comumente utilizados por muitos autores no estudo de adsorção (BENKHEDDA et al., 2000; ASHEH et al., 2003; KUMAR et al., 2003; HOCINE et al., 2004; AKSU; LYUBCHIK et al., 2004; WITTHUHN et al., 2005; FREITAS, 2005).

Tabela 3. Modelos matemáticos aplicados às isotermas de adsorção do CA.

Modelo	Equação
Langmuir	$q_e = q_{mL} \left(\frac{b C_e}{1 + b C_e} \right)$ (a)
Freundlinch	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$ (b)

q_e = capacidade de adsorção em equilíbrio (mg g⁻¹); q_{mL} = a capacidade de adsorção máxima monocamada (mg g⁻¹); b = a constante de Langmuir (mol L⁻¹); k_F = constante de Freundlich (g L⁻¹); n_F = constante e é a concentração de soluto em equilíbrio (L mol⁻¹).

2.9 Análise termogravimétrica (ATG)

As análises de CA pré e pós-cinéticas de adsorção foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por RAMOS et al. (2009) em um analisador termomecânico marca SHIMADZU, modelo DTG 60/60H, o fluxo de calor e a temperatura de decomposição de DEP no calorímetro DSC modelo 60 PLUS. As amostras foram colocadas num forno a 80°C antes de cada análise de ATG durante 24 horas. A massa de 0,2 gramas de CA foi introduzida em cadinhos de platina com uma taxa de fluxo de 10 L min⁻¹ de ar sintético até uma temperatura de 1200°C. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C min⁻¹.

2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características morfológicas de CA foram realizadas de acordo com ZHANG et al. (2014) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM-6610, Tokio Japão, equipado com Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS), marca THERMO SCIENTIFIC NSS SPECTRAL IMAGING. As imagens do MEV de CA foram tomadas a uma tensão de aceleração de 5 kV. O relativo elementar das composições de CA foram examinadas com EDS depois de serem revestidas com ouro na superfície.

2.11 Análise estatística

Os dados obtidos foram analisados com auxílio do programa STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma, EUA), com nível de significância ($p < 0,05$), para determinar as superfícies de resposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação das funções de superfície do CA: Método de Boehm e pH_{PZC}

Os resultados na Tabela 4 mostram que a quantificação de grupos ácidos e básicos funcionais da superfície do CA tem predominância de propriedade química básica, sendo os grupos funcionais de superfície de caráter equivalente básico (total ácido = $0,523 \text{ meq. g}^{-1}$ e total básico = $0,845 \text{ meq. g}^{-1}$). No entanto, a natureza dos seus grupos ácidos são diferentes, 15,09% ácido carboxílicos, 36,36% fenólicos e 47,72% lactonas, e a maioria dos grupos funcionais são grupos lactonas e fenol. DABROWSKI et al. (2005) mostraram que os grupos carboxílicos e hidroxil aumentam a interação do CA com a água. A presença de grupos básicos (cromeno, pirona) é um fator-chave na promoção de adsorção irreversível (quimissorção).

Tabela 4. Quantificação dos grupos oxigenados da superfície de CA pelo método de Boehm.

CA	Carboxílicos (meq. g^{-1})	Fenólicos (meq. g^{-1})	Lactonas (meq. g^{-1})	Total ácido (meq. g^{-1})	Total básico (meq. g^{-1})	Característica
A	0,071	0,169	0,211	0,523	0,845	Básica

O pH_{PZC} obtido para CA (Figura 1) é consistente com a quantificação de grupos funcionais da superfície obtido pelo método de Boehm com valor de pH 7,2, ou seja, entre 7,1 e 7,5. Os valores determinados para pH_{PZC} podem determinar que o caráter ácido ou básico do CA depende do pH da solução e da interação com a carga líquida da superfície do CA.

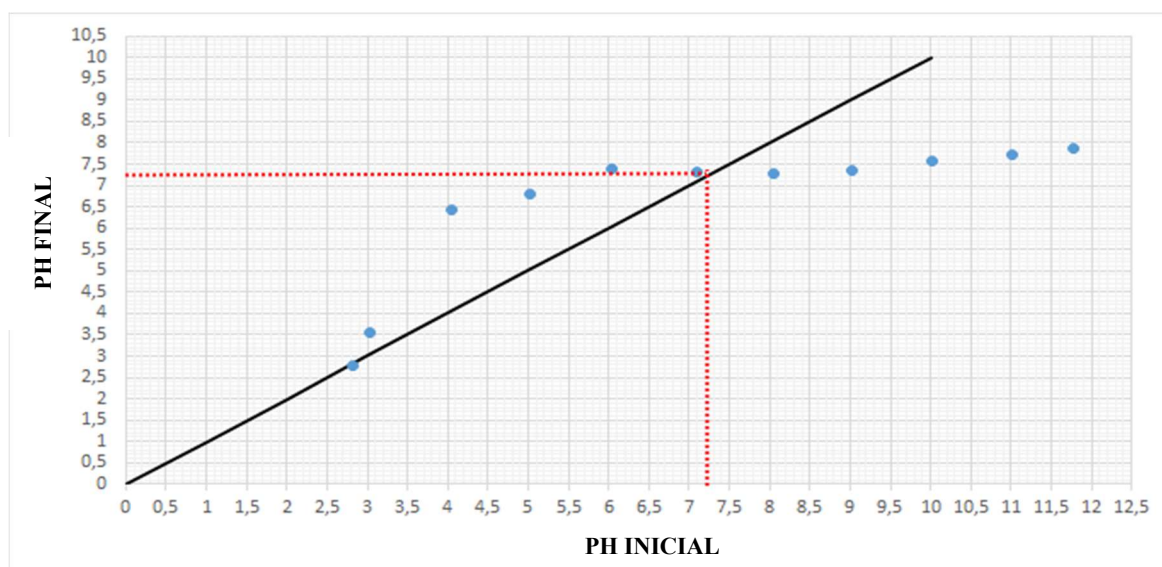


Figura 1. Curva de determinação do pH_{PZC} aplicado ao CA, pH Final versus pH Inicial.

Além disso para adsorção, pode-se dizer que, para $\text{pH} < \text{pK}_\text{A}$ (ácido fraco), o DEP ($\text{pHOH} / \text{pHO}^-$) não depende da carga de superfície do CA. No entanto, para $\text{pH} > \text{pK}_\text{A}$, o DEP é dissociado, e sua adsorção na forma iônica depende da carga de superfície. Assim, como o pK_A é (2,943) de DEP e o pH_{PZC} do CA para um pH superior a 10, tanto a superfície do CA, como a carga de DEP são negativas, ocorre repulsão eletrostática e a adsorção não é favorecida.

3.2 Análise IRTF e Elementar

Os resultados da análise de IRTF estão apresentados na Figura 2 e Tabela 5. O Método IRTF permitiu uma estimativa qualitativa dos grupos funcionais, com maior absorção é entre 1500 e 1800 cm^{-1} , que representam os grupos quinona, lactona e carbonila. Grandes quantidades de grupos oxigenados entre 1710 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , ligação $\text{C}=\text{O}$, grupos ácido carboxílico, anidro e lactonas (OLIVEIRA et al., 2011b). Entre 1100 e 1250 cm^{-1} , a ligação $\text{C}-\text{O}$ (1125 : ácido anidro, 1175 : fenol) e entre 1500 e 1800 cm^{-1} (carbonila e quinona). Na Figura 2, as letras (A), (B) e (C) representam, respectivamente, o comprimento de onda de adsorção para: (A) anidridos de ácido fenol; (B) ácido carboxílico, anidrido e lactona; e (C) grupos carbonila e de quinona. Deste modo, o IRTF revela a predominância de grupos carbonila e de quinona, grupos importantes para adsorção de DEP pelo CA. Absorção situada em 1749 cm^{-1} é característica de estiramento vibracional de $\text{C}=\text{O}$ de carbonila, que é vibração de deformação axial da ligação $\text{C}-\text{O}$, já a que aparece próximo a 1168 cm^{-1} , sugere a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ -lactonas ligados a grupos aromáticos (GUILARDUCI et al., 2006). As absorções em 1600 e 1480 cm^{-1} presentes em ambos os CAs são referentes ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos (AHMAD et al., 2007).

Como CA é subproduto de agroindústria, onde a matéria-prima foi coco verde, a análise elementar apresentada na Tabela 5, revelou seu maior teor carbonáceo. No entanto, como o CA tem um elevado teor de carbono e um baixo teor de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, pode-se esperar que possua uma baixa quantidade de grupos funcionais. Estes resultados estão de acordo com estudos de determinação da capacidade de adsorção de CA(s) de rejeito de café por RAMOS et al. (2009) e de serragem por BAJPAI et al. (2012).

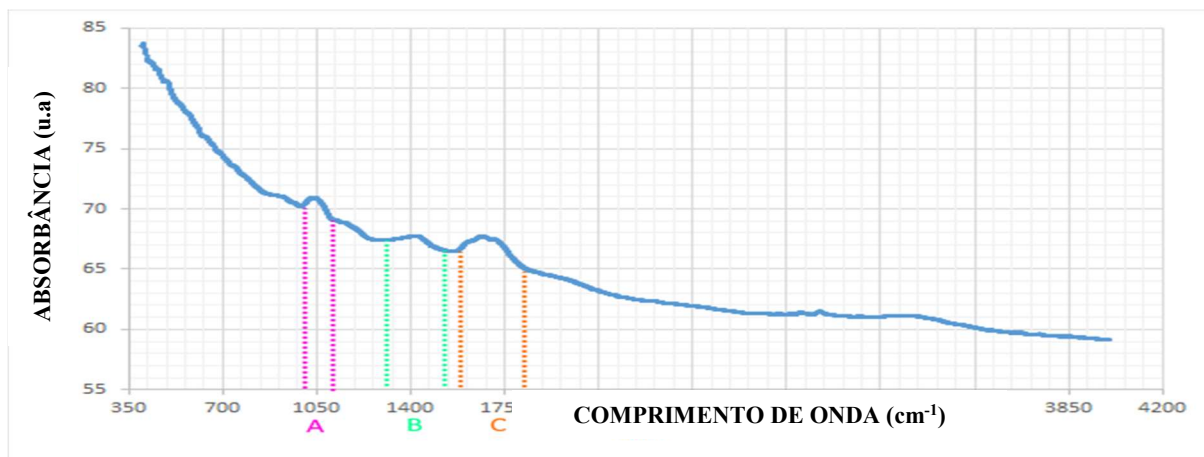


Figura 2. Espectro do CA plotado com valores de Absorbância (u.a.) x Comprimento de onda (cm^{-1}) determinados pelo método de IRTF.

Tabela 5. Análise elementar de CA.

Material	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C/H
CA	88,5	0,6	0,5	10,4	147,5

3.3 Análise das propriedades texturais de CA

A isoterma de adsorção/desorção de N_2 (Figura 3a), com coeficiente de determinação (R^2) de 0,993 indicou elevada adsorção a baixas pressões de N_2 , evidenciando a formação de microporos. A área superficial determinada pelo método BET (S_{BET}) foi de $554,228 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e a análise da distribuição do volume de poros em função do raio pelo método de BJH indicou que o CA é principalmente constituído por microporos com raio de 0,160 a 0,263 Å. Os resultados das propriedades porosas de CA estão apresentadas na Tabela 6.

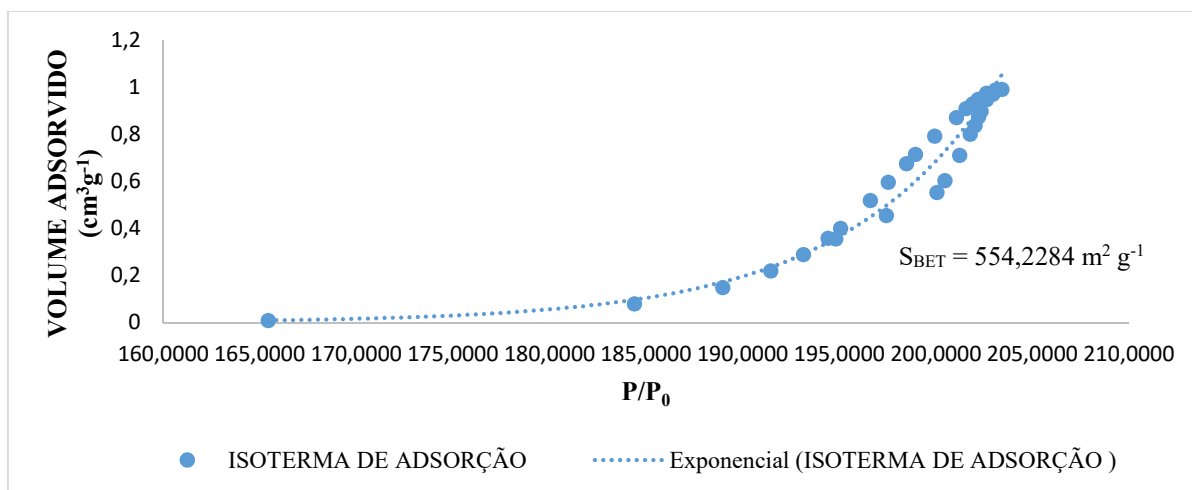


Figura 3. (a) Isotherma de adsorção e desorção de Nitrogênio (N_2) a 77 K do CA.

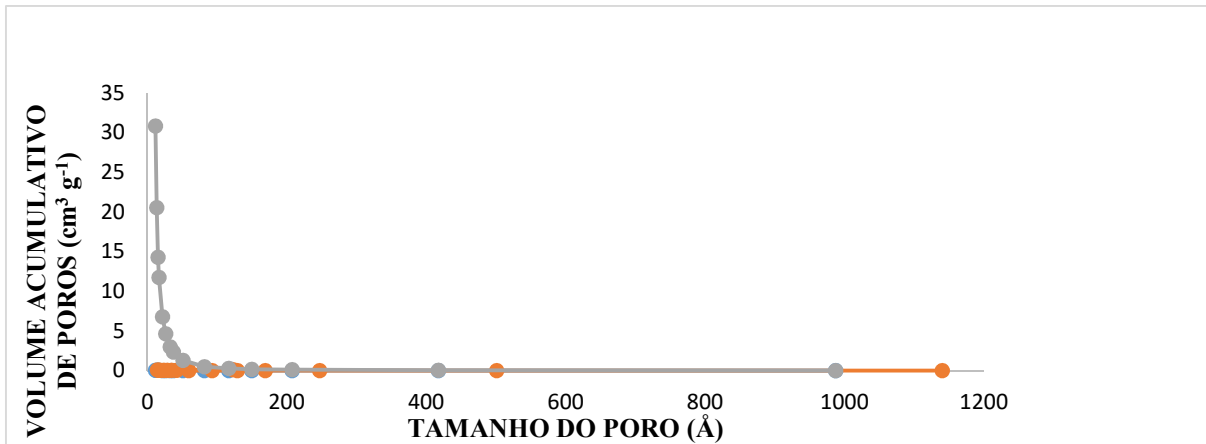


Figura 3. (b) Volume acumulativo dos poros em função do tamanho do poro pelo método BJH.

Tabela 6. Propriedades da área de superfície do CA pelo método de BET.

Área single point ($p/p_0 = 0.29$) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	W_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	L_0 (Å)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{total} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
596,9458	0,253081	20,796	94,1744	460,0539	554,2283

3.4 Cinéticas de adsorção

As curvas das cinética de adsorção DEP foram obtidas através da representação gráfica da capacidade de adsorção de (mg g^{-1}) em função do tempo (minutos). A Figura 4 ilustra as variações entre as cinéticas de adsorção de DEP por CA nas condições experimentais testadas. Pode-se observar que inicialmente o processo de adsorção é rápido, o que provavelmente está relacionado com os sítios de adsorção disponíveis na superfície do carvão, seguido de um processo mais lento (TSANG et al., 2007). Em seguida, então, o desenvolvimento do processo de adsorção atenua-se, até alcançar um patamar de estado estável, que ocorre quando o equilíbrio foi atingido.

Os resultados evidenciam que as maiores capacidade de adsorção de DEP e taxa de eliminação, e menor tempo de equilíbrio atingido foram na condição C9, (pH 7 – 0,4 g CA - 30°C), 27,007 mg g^{-1} , 83,5% após 360 minutos respectivamente. Pode-se verificar a repetitibilidade das respostas, para C9, C10 e C11, os pontos centrais do delineamento, com capacidades de adsorção de DEP e taxas de eliminação de DEP de 24,980 e 27,025 mg g^{-1} ; 79,9 e 80,3%, para C10 e C11, respectivamente e tempos de equilíbrio de 360 minutos para ambas (Figura 5).

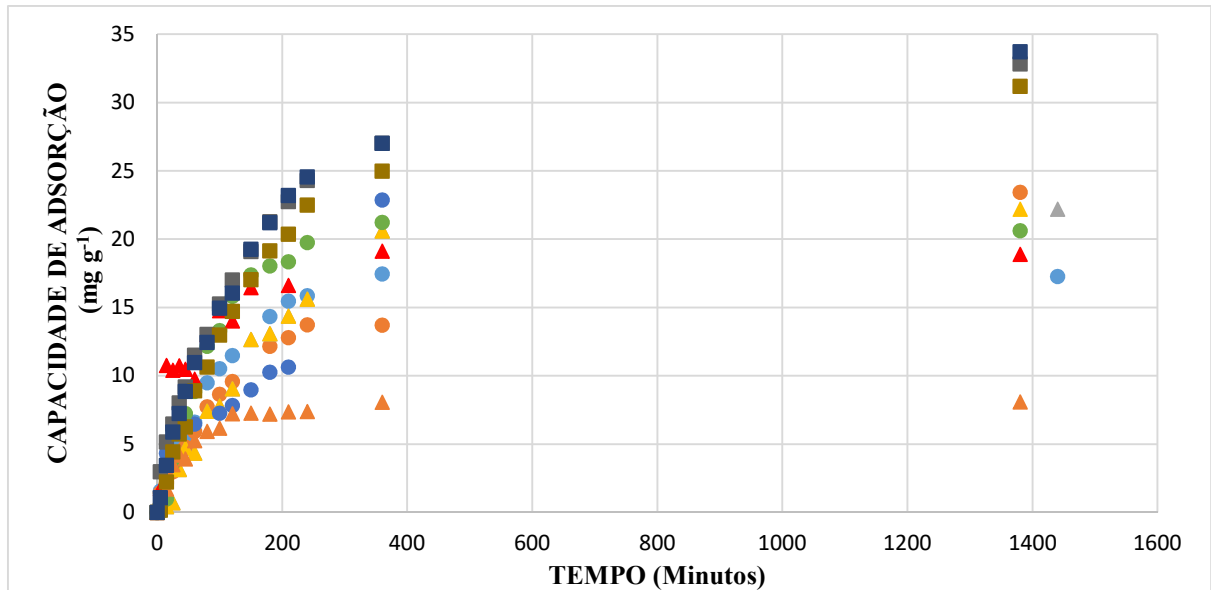


Figura 4. As capacidades de adsorção (mg g^{-1}) em função do tempo (minutos) das cinéticas de adsorção em CA de DEP de C1 (●) pH 3, 0,2 g CA, 15°C; C2 (○) pH 3, 0,6 g CA, 15°C; C3 (▲) pH 11, 0,2 g CA, 15°C; C4 (▲) pH 11, 0,6 g CA, 15°C; C5 (●) pH 3, 0,2 g CA, 45°C; C6 (●) pH 3, 0,6 g CA, 45°C; C7 (▲) pH 11, 0,2 g CA, 45°C; C8 (▲) pH 11, 0,6 g CA, 45°C; C9 (■) pH 7, 0,4 g CA, 30°C; C10 (■) pH 7, 0,4 g CA, 30°C; C11 (■) pH 7, 0,4 g CA, 30°C.

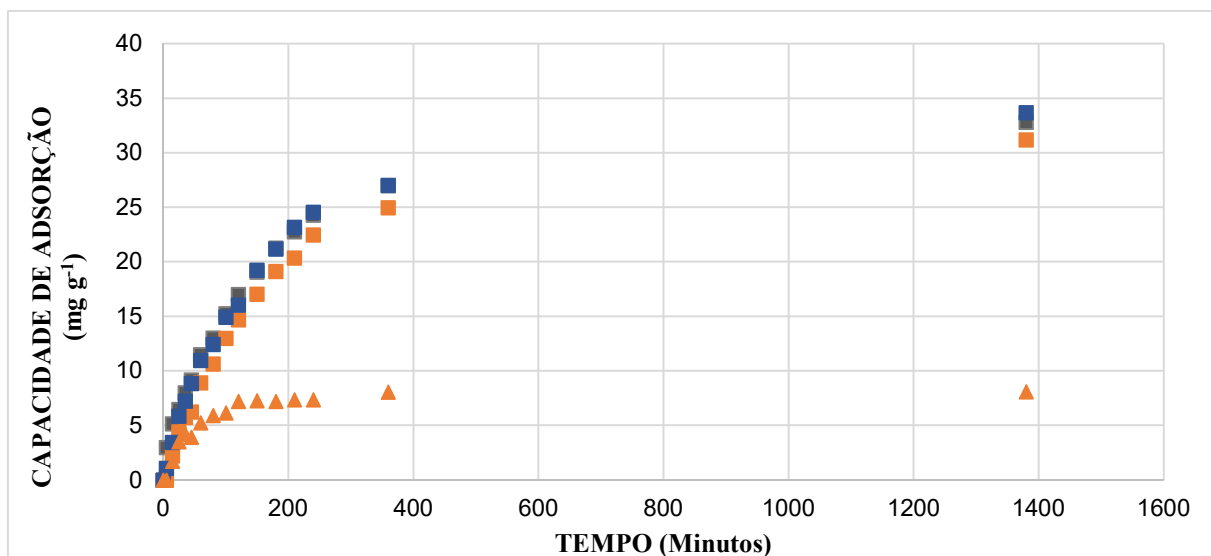


Figura 5. Evolução das capacidades de adsorção de DEP em função do tempo em comparação com os resultados positivos: C9 (■), C10 (■) e C11 (■) em pH 7, 0, 4 g, 30° C e os negativos: C8 (▲) em pH 11, 0,6 g de CA, 45° C).

A Tabela 7 apresenta as respectivas respostas: capacidade de adsorção do CA (Y_1); taxa de eliminação de DEP (Y_2); tempo de equilíbrio de adsorção de DEP pelo CA (Y_3).

Tabela 7. Respostas da capacidade de adsorção do CA (Y_1); da taxa de eliminação de DEP (Y_2); do tempo de equilíbrio de adsorção de DEP pelo CA (Y_3).

Ensaio	Y_1 (mg g ⁻¹)	Y_2 (%)	Y_3 (minutos)
1	17,459	14,5	360
2	13,720	55,4	360
3	20,599	13	360
4	9,165	24	240
5	21,800	17,5	1260
6	21,233	46,7	1260
7	16,460	14,1	150
8	7,220	18,6	120
9	27,007	83,5	360
10	24,980	79,9	360
11	27,025	80,3	360

As capacidades de adsorção variaram para cada condição de tratamento e também foram obtidos tempos de equilíbrio variando entre 120 minutos (C8) a 1260 minutos (C5, C6). Entretanto, as maiores capacidade de adsorção e taxas de eliminação de DEP tiveram tempo de equilíbrio em torno de 360 minutos (C9, C10, C11). Conforme, constatado pela caracterização do CA, apresentou menor superfície externa e pouco mesoporos. Isto dificulta o acesso aos microporos (OLIVEIRA, 2011c; ZHANG et al., 2008), e portanto, demandou maior tempo de equilíbrio para o processo de adsorção de DEP em CA (VENKATA-MOHAN et al., 2007).

Conforme o resultado determinado para pH_{PZC} , CA tem um caráter básico ($pH_{PZC} = 7,2$), portanto, tem uma superfície carregada com tendência a positividade nas condições de operação utilizada. Isto pode levar a efeitos repulsão electrostática com o núcleo DEP-ricos em elétrons e, portanto, explicar uma diminuição no desempenho de adsorção em C3 (pH 11, 0,2 g de CA, 15°C). Já que o pH_{PZC} (superfície de CA) < pH (fase aquosa), ou seja, $7,2 < 11$, o CA tem superfície também carregada negativamente, além de menor massa de CA e menor temperatura.

3.4.1 Resultados da análise estatística aplicada à adsorção de DEP em CA

Variável: capacidade de adsorção (Y_1)

Através dos resultados obtidos das cinéticas de adsorção, foram calculados os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 8. Observou-se que nenhum coeficiente de regressão foi significativo ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

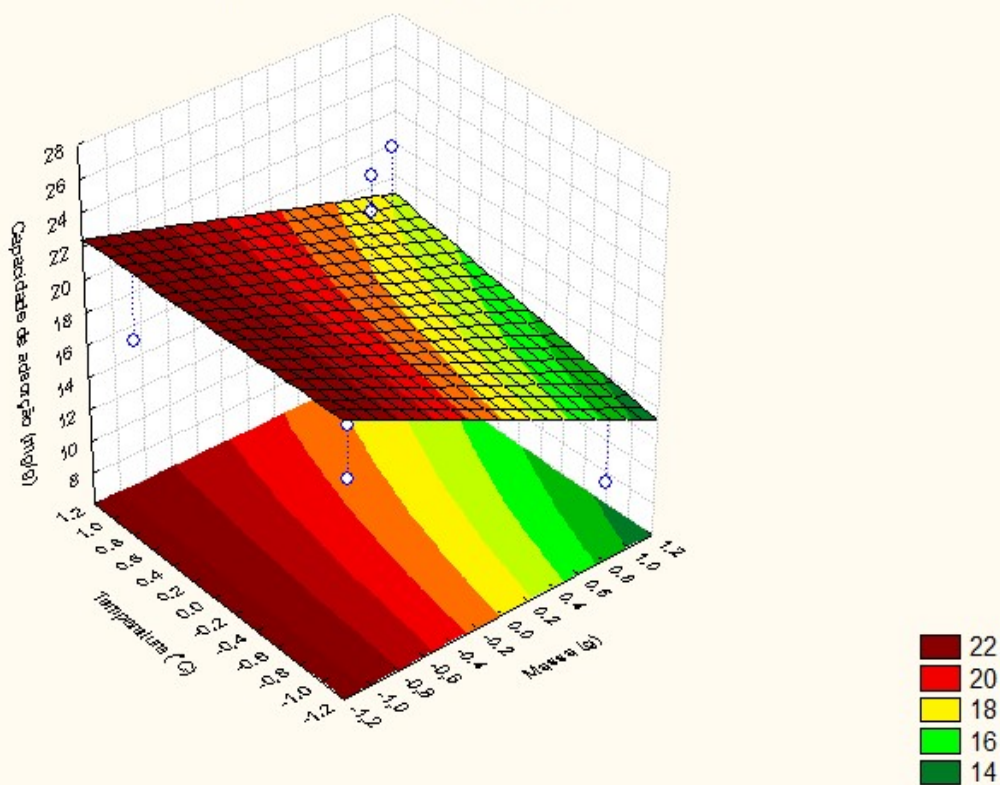
Tabela 8. Coeficientes de regressão para a resposta Y_1 (capacidade de adsorção).

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro padrão	t(4)	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	18,78799	2,325628	8,07867	0,001276	12,3310	25,24496
(x_1) Massa CA	-3,12243	2,727040	-1,14499	0,316067	-10,6939	4,44905
(x_2) pH	-2,59606	2,727040	-0,95197	0,395019	-10,1675	4,97541
(x_3) Temp.	0,72132	2,727040	0,26451	0,804461	-6,8502	8,29279
x_1 e x_2	-2,04584	2,727040	-0,75020	0,494849	-9,6173	5,52564
x_1 e x_3	0,67066	2,727040	0,24593	0,817842	-6,9008	8,24213
x_2 e x_3	-2,24233	2,727040	-0,82226	0,457119	-9,8138	5,32915

As superfícies de resposta e o diagrama de Pareto estão apresentadas nas Figuras 6 e 7 a seguir, e confirmam os resultados obtidos experimentalmente, porque mostram exatamente isto, valores maiores de capacidade de adsorção para os menores valores da massa e de pH, já o contrário é apresentado para temperatura. O efeito é positivo, para esta variável, ou seja diretamente proporcional, quando há aumento da temperatura, tem-se aumento da capacidade de adsorção. A massa, entretanto, não se mostra tão influenciável, como a temperatura, contudo seu efeito negativo é maior se comparado ao efeito também negativo do pH para a capacidade de adsorção.

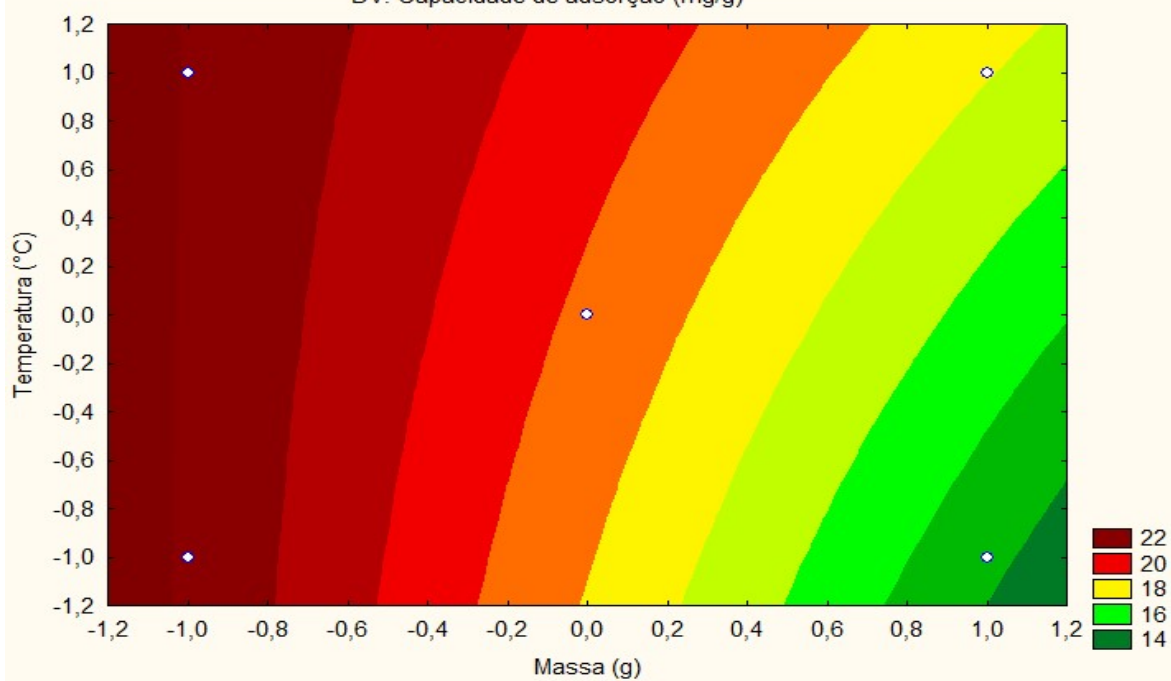
Deste modo, pode-se afirmar que mesmo nenhum dos fatores terem sido significativos, ainda assim apresentam impacto na capacidade de adsorção de CA. Diante dos resultados obtidos, pode-se também dizer que os três fatores ou variáveis têm amplitudes aproximadas de efeito, também destacado (DABROWSKI et al., 2005; RADOVIC; MORENO-CASTILLA, 2001). O processo de adsorção é mais uma interação complexa com fatores diferentes, ao mesmo tempo do que um processo conduzido por um fator principal. Estudo com diferentes fatores mostrou que o CA tem esta complexidade para o processo de adsorção (FIERRO et al., 2008; LI et al., 2002).

Superfície de Resposta; Variável: Capacidade de adsorção (mg/g)
 2**(3-0) design; MS Residual=59,494
 DV: Capacidade de adsorção (mg/g)



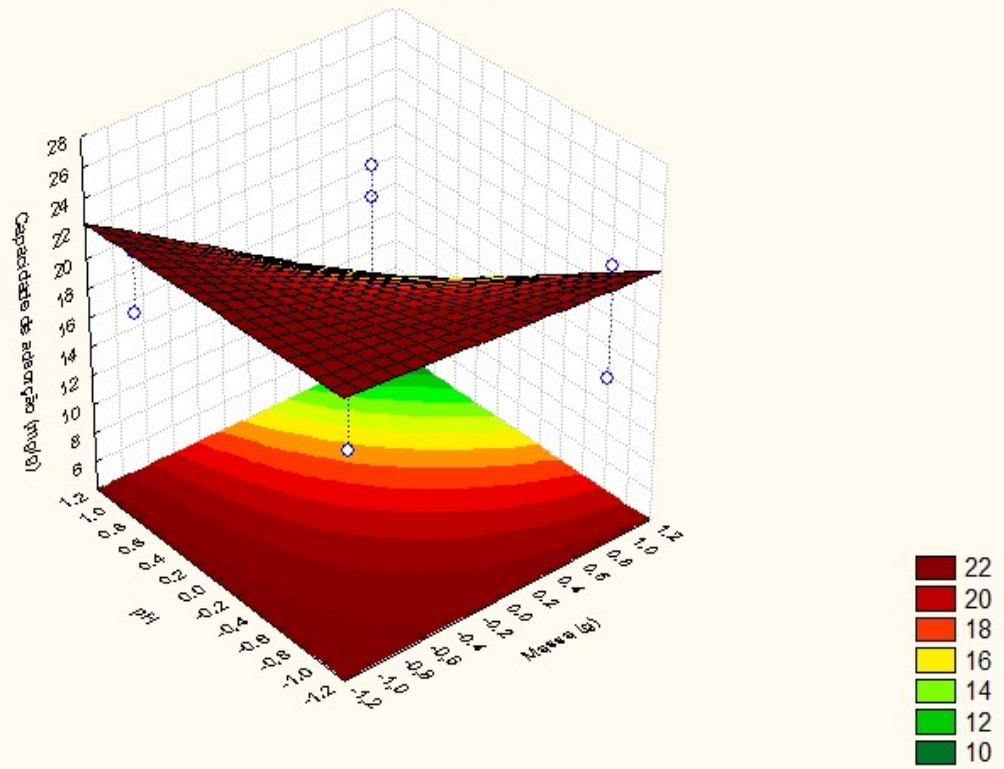
(a)

Curva de Contorno; Variável: Capacidade de adsorção (mg/g)
 2**(3-0) design; MS Residual=59,494
 DV: Capacidade de adsorção (mg/g)



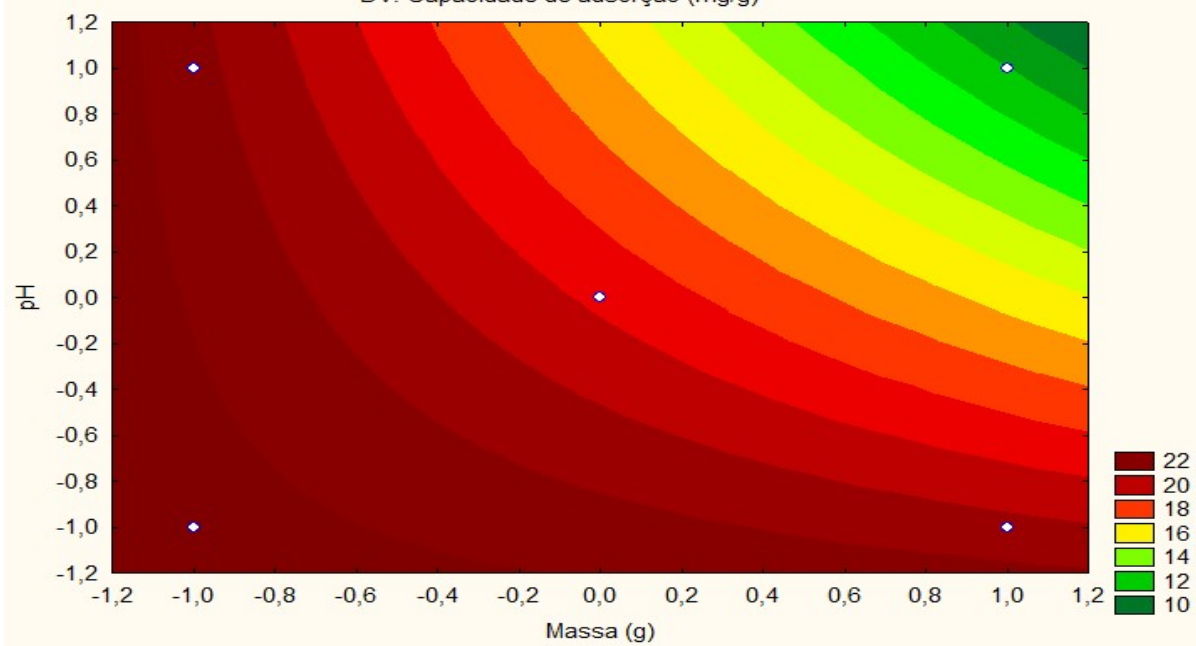
(b)

Superfície de Resposta; Variável: Capacidade de adsorção (mg/g)
 $2^{**}(3-0)$ design; MS Residual=59,494
 DV: Capacidade de adsorção (mg/g)

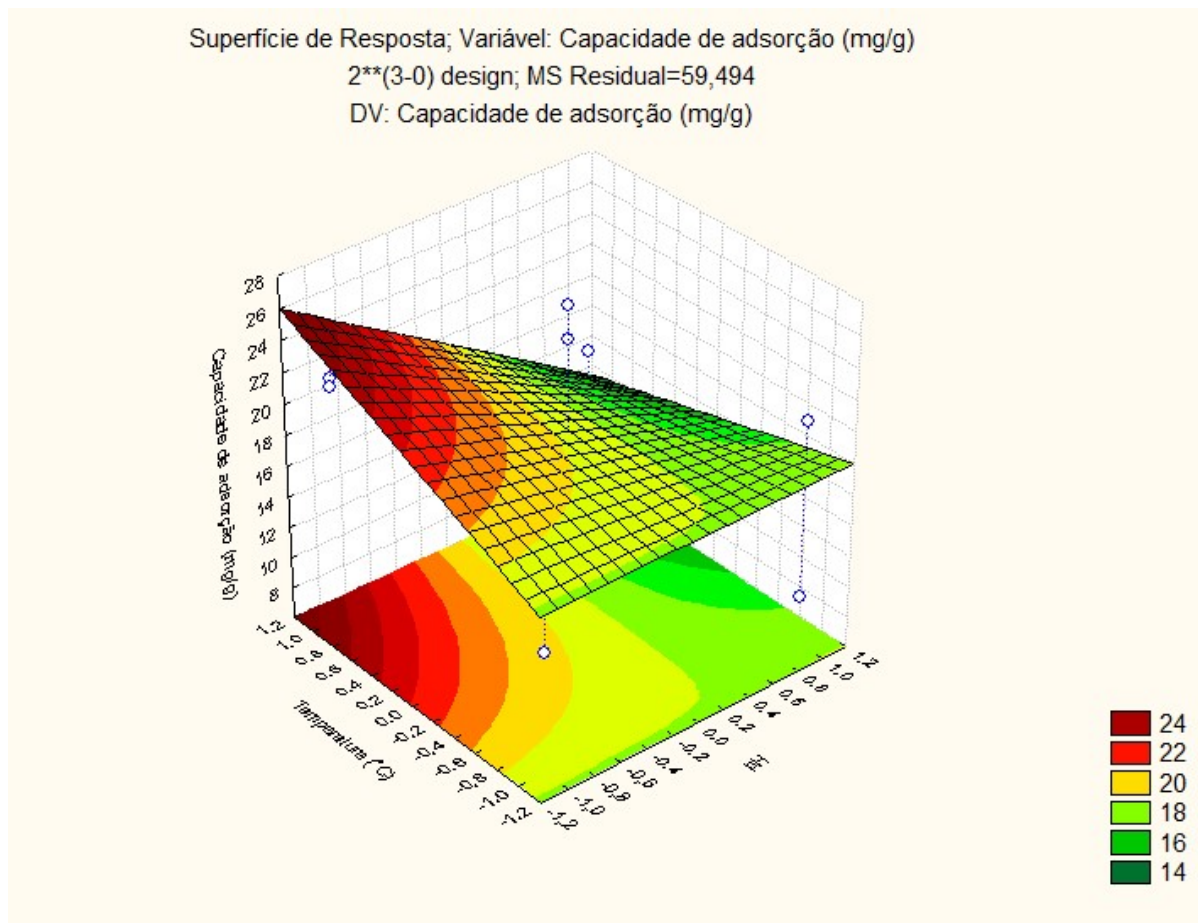


(c)

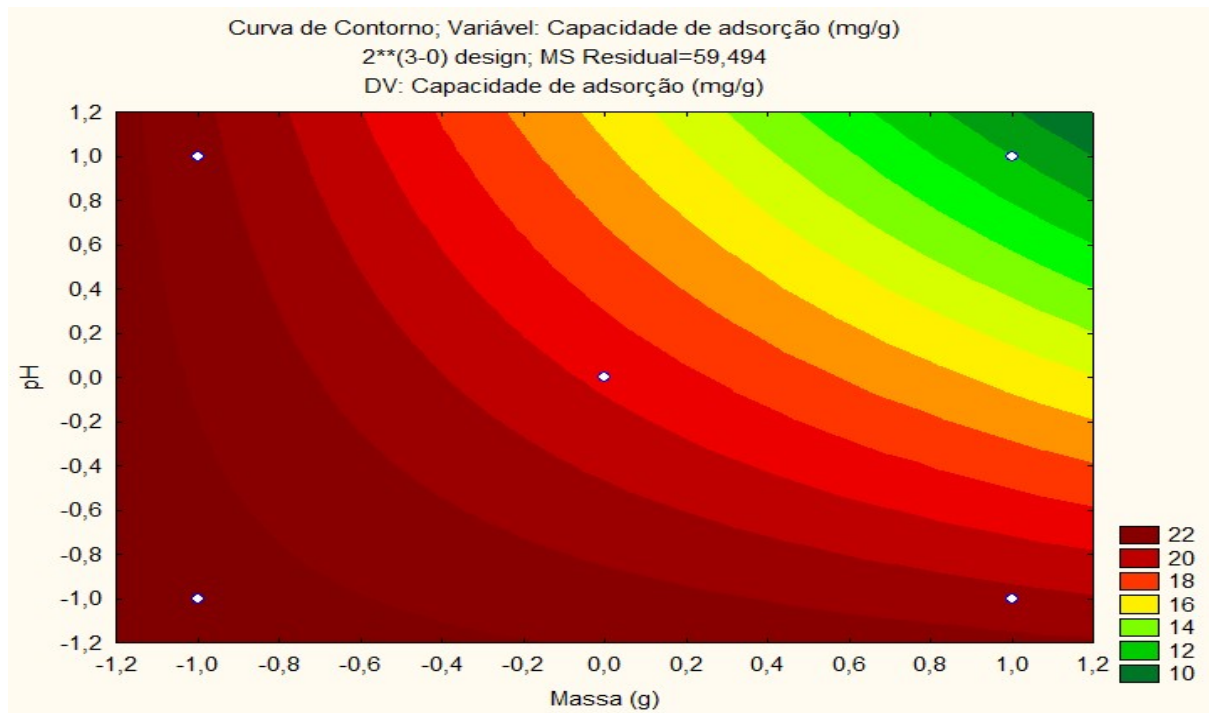
Curva de Contorno; Variável: Capacidade de adsorção (mg/g)
 $2^{**}(3-0)$ design; MS Residual=59,494
 DV: Capacidade de adsorção (mg/g)



(d)



(e)



(f)

Figura 6. (a) Superfície de resposta e (b) curva de contorno para Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) (Y_1) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e massa da carvão ativado (g); (c) Superfície de resposta e (d) curva de contorno

para Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) (Y_1) em função do pH e da massa de carvão ativado (g); (e) Superfície de resposta e (f) curva de contorno para Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) (Y_1) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e do pH.

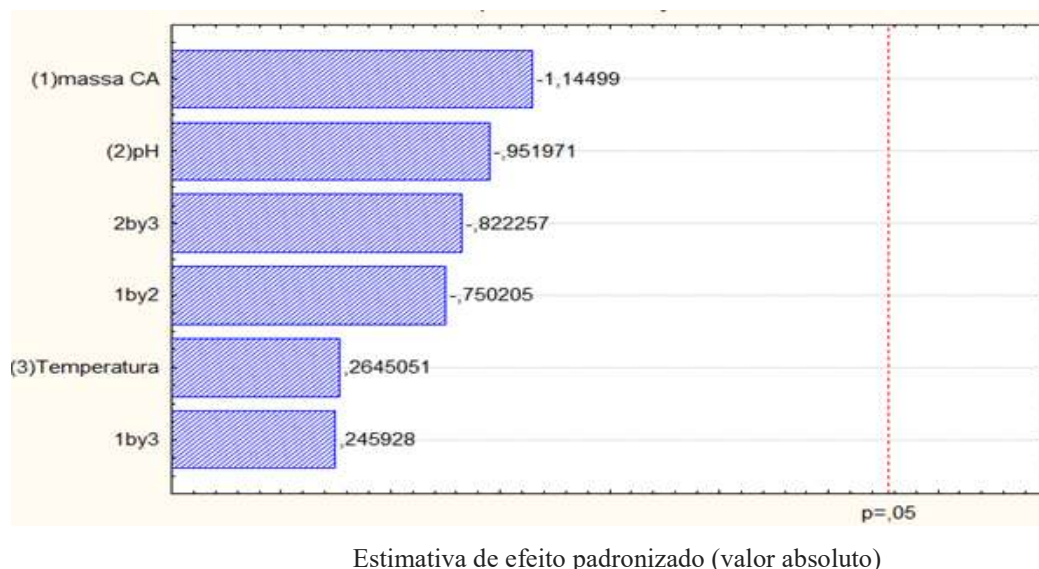


Figura 7. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para resposta Y_1 (capacidade de adsorção).

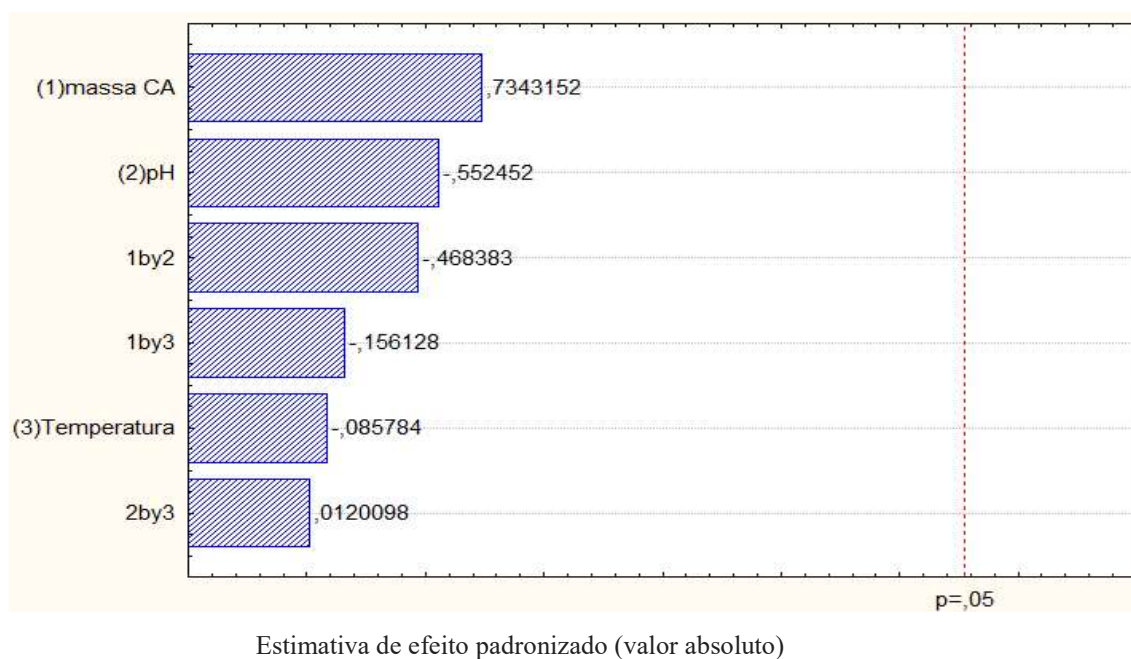
Variável: taxa de eliminação de DEP por adsorção em CA (Y_2)

Através dos resultados obtidos, foram calculados os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 9 e o gráfico de Pareto (Figura 8). Observou-se que os coeficientes de regressão para x_1 e a interação entre x_2 e x_3 não foram significativas ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

O aumento da taxa de eliminação do ftalato (Y_2) foi em decorrência ao aumento da massa de carvão (x_1), conforme pode ser observado na Tabela 9 dos coeficientes de regressão para essa resposta. Deste modo, as características químicas e físicas do CA, como sua porosidade, influenciaram de modo positivo para esta resposta. Essa relação entre as características do CA e a afinidade por meio de interações eletrostáticas e/ou dispersivas com a molécula de DEP, baseia-se nos fundamentos de transferência de massa e mecanismos de fisiosorção entre a molécula de DEP e a superfície do CA.

Tabela 9. Coeficiente de regressão para a resposta Y_2 (taxa de eliminação de DEP).

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro padrão	t(4)	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média.	40,6818	12,42653	3,273787	0,030680	6,1802	75,18340
(x_1) Massa CA	21,4000	29,14280	0,734315	0,503480	-29,7567	51,15669
(x_2) pH	-16,1000	29,14280	-0,552452	0,610055	-48,5067	32,40669
(x_3) Temp.	-2,5000	29,14280	-0,085784	0,935760	-41,7067	39,20669
x_1 e x_2	-13,6500	29,14280	-0,468383	0,663895	-47,2817	33,63169
x_1 e x_3	-4,5500	29,14280	-0,156128	0,883495	-42,7317	38,18169
x_2 e x_3	0,3500	29,14280	0,012010	0,990993	-40,2817	40,63169

**Figura 8.** Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para resposta Y_2 .

3.4.2 Modelagem matemática das cinéticas de adsorção

Os dados das onze cinéticas de adsorção foram submetidos aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e modelo intrapartícula para descrever a cinética de adsorção sobre CA pela compreensão dos fenômenos na interface entre CA e as moléculas de poluentes em termos de difusão e mecanismo de adsorção. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12. As modelagens aplicadas às cinéticas de adsorção estão no Apêndice (AP2).

Tabela 10. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem aplicado ao tratamento de adsorção de DEP em CA.

		Modelo pseudo-primeira ordem			
CA	q _e exp (mol g ⁻¹)	q _e calc (mol g ⁻¹)	Δ(q _e cal-q _e exp)	k ₁ (min ⁻¹)	R ₁ ²
C1	17,4589	18,1719	0,7130	0,0101332	0,9941
C2	13,7199	14,3450	0,6251	0,0113	0,9814
C3	20,5986	22,3769	1,7783	0,0062	0,9862
C4	9,1653	9,8243	0,6590	0,0113	0,9604
C5	21,8004	19,5659	-2,2345	0,0023	0,6367
C6	19,7472	22,6569	2,9097	0,0138	0,9897
C7	16,4598	7,4731	-8,9867	0,0032	0,0598
C8	7,2200	7,1007	-0,1194	0,0203	0,9725
C9	27,0068	26,5461	-0,4607	0,0088	0,9893
C10	24,9805	27,0085	2,0280	0,0088	0,9805
C11	27,0247	28,3204	1,2957	0,0092	0,9834

Tabela 11. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem aplicado ao tratamento de adsorção de DEP em CA.

		Modelo pseudo-segunda ordem			
CA	q _e exp (mol g ⁻¹)	q _e calc (mol g ⁻¹)	Δ(q _e cal-q _e exp)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ₂ ²
C1	17,458875	18,348624	0,889749	0,000727	0,9955
C2	13,719856	26,109661	12,389805	0,000193	0,9955
C3	20,598603	32,679739	12,081135	0,000071	0,5219
C4	9,165257	10,131712	0,966455	0,001310	0,9948
C5	21,800376	24,752475	2,952100	0,000222	0,9426
C6	19,747190	31,250000	11,502810	0,000223	0,9556
C7	16,459770	19,455253	2,995483	0,001517	0,9981
C8	7,220039	8,354219	1,134179	0,003582	0,9987
C9	27,006775	35,460993	8,454218	0,000245	0,9963
C10	24,980485	35,587189	10,606704	0,000159	0,9956
C11	27,024719	37,735849	10,711130	0,000180	0,9987

Tabela 12. Parâmetros cinéticos do modelo intrapartícula aplicado ao tratamento de adsorção de DEP em CA.

Modelo intrapartícula			
CA	c (mol g⁻¹ min^{-1/2})	k_{dif} (mg g⁻¹ min^{-0,5})	R₃²
C1	3,521700	0,512800	0,6748
C2	0,979200	0,674000	0,9424
C3	0,655700	0,738400	0,8058
C4	2,226800	0,258900	0,6387
C5	0,974100	0,604900	0,9473
C6	1,5921	1,3772	0,9493
C7	7,0917	0,4674	0,5789
C8	3,1552	0,2101	0,5622
C9	4,0531	0,9878	0,8455
C10	1,806900	0,995400	0,8511
C11	3,045300	1,046100	0,8476

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação (R^2). Estes foram mais elevados, $R^2 > 0,99$, para o modelo de pseudo-segunda ordem, confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda ordem em maior parte das variações de condição de tratamento. O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem foi também confirmado pela proximidade obtida entre os valores de q_e determinados experimentalmente ($q_e \text{ exp}$) com os valores de q_e calculados ($q_e \text{ calc}$) pelos modelos (Tabela 11). As diferenças entre os valores experimentais da capacidade de adsorção para o equilíbrio e aqueles calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem são baixos ($< 10 \%$) para maioria.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 12, é possível verificar que o tratamento de adsorção de DEP com CA não se ajustou ao modelo intrapartícula. Estes resultados mostram, portanto, que a difusão externa, neste caso, não desempenhou um papel importante no processo de adsorção de DEP, e também não foi mecanismo predominante em estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão (BERTOLINI; FUNGARO, 2011). A dificuldade de difusão deu-se pela morfologia das partículas de CA e tamanho da molécula do poluente.

3.5 Isotermas de adsorção de DEP em CA

As isotermas de adsorção estudadas foram repetições das condições das cinéticas C9 (pH 7 – 0,4 g CA - 30°C), a qual se obteve maior capacidade de adsorção de DEP, e também maior taxa de eliminação, em 360 minutos; C8 (pH 11 - 0,6 g CA - 45°C), apresentou a menor capacidade de adsorção e uma das menores taxas de eliminação de DEP, entretanto com menor tempo de equilíbrio, apenas 120 minutos; e C6 (pH 3 – 0,6 g CA - 45°C), mostrou uma considerável capacidade de adsorção de DEP, mas uma das taxas de eliminação de DEP de 46,7%, muito aquém da condição ótima (C9), e também o maior tempo de equilíbrio determinado em 1260 minutos.

A isoterma de adsorção é representada pela curva entre a capacidade de adsorção em q_e equilíbrio (mg g^{-1}) em função da concentração de equilíbrio de C_e (L mol^{-1}). Os resultados das isotermas de adsorção DEP em CA de C9, C8 e C6 são mostrados na Figura 9 e Tabela 13.

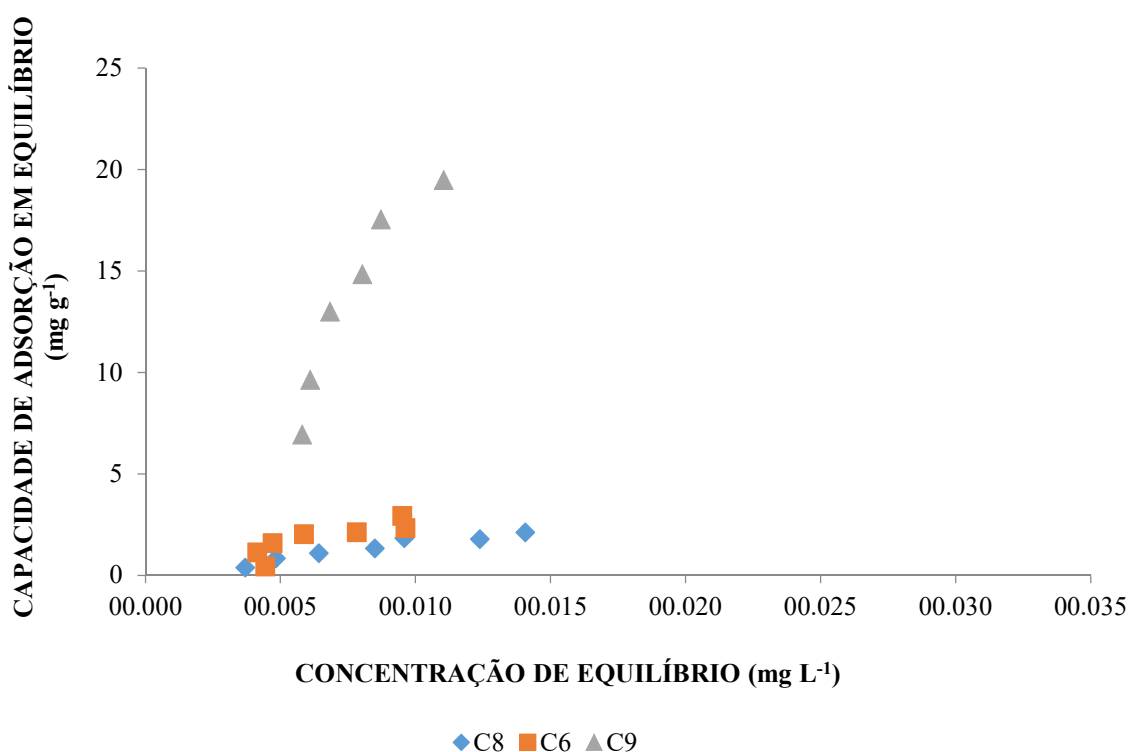


Figura 9. Isotermas das cinéticas C8 (♦) pH 11, 0,6 g CA, 45°C – 120 minutos; C6 (■) pH 3, 0,6 g CA, 45°C – 1260 min; C9 (▲) pH 7,0, 0,4 g de CA, 30°C – 360 min), são apresentadas as capacidades de adsorção em q_e equilíbrio (mg g^{-1}) como uma função da concentração de equilíbrio de C_e (mg L^{-1}) destas condições experimentais.

Tabela 13. Capacidade de adsorção no equilíbrio para o CA nas condições experimentais de C9, C8 e C6 nas isotermas.

Cinética	Capacidade máxima de adsorção no tempo de equilíbrio (mg g ⁻¹)	Taxa de eliminação de DEP no tempo de equilíbrio (%)
C9	23,789	75,5400
C8	5,802	41,0746
C6	5,720	59,0991

Estes resultados mostram que o CA no equilíbrio a condição C9 têm na extremidade um concentração de equilíbrio (C_e) menor e, alcançou a maior capacidade de adsorção de 23,79 mg g⁻¹, assim como, no delineamento experimental cinético. Já a condição C8, no equilíbrio, em concentrações (C_e) maior, teve a menor capacidade de adsorção, com taxas de eliminação de DEP de 41,07%. Estes resultados estão de acordo com os resultados cinéticos, já que o CA com pH_{PZC} em torno de 7,2, então é carregado com tendência a positividade (considera-se básica, contudo próximo ao equilíbrio entre os grupos ácidos e básicos na superfície), quando o pH do meio está próximo ou igual ao pH_{PZC} do CA.

Quando o $pH > pH_{PZC}$, logo, a sua capacidade de adsorção é menor, pois ocorre a predominância de forças de repulsão eletrostática entre a superfície do CA e o anel aromático do DEP, pois tanto a superfície de CA como a molécula de DEP tem carga superficial negativa, o que foi confirmado pelas condições do meio aquoso com pH 11 (C8). Também se deve ao fato de que o carvão não apresenta superfície de mesoporos maior que de microporos, então não é favorecida a fisiossorção. Já com o $pH < pH_{PZC}$, a capacidade de adsorção também foi baixa, já que o carvão não apresentou superfície com interação forte entre seus grupos ácidos, por não ter característica ácida e sim neutra com tendência para básica. Embora, mesmo o CA carregado positivamente em pH ácido, não há força predominante de atração eletrostática entre a superfície do CA e o anel aromático do DEP, o que foi confirmado pelas condições do meio aquoso com pH 3 (C6).

Existem várias pesquisas com foco na eliminação de micropoluentes, e a adsorção é um método eficaz para separar os ésteres de ftalato (PAEs) da fase aquosa e muitos adsorventes foram considerados na literatura, como CA, adsorvente polimérico, nanotubo de carbono, quitosana e algas marinhas. A adsorção de dibutil ftalato (DBP) em CA é espontânea e endotérmica e favorece temperaturas mais elevadas (FANG; HUANG, 2009). As resinas poliméricas foram descritas para eliminar a DEP em meio aquoso e os processos de adsorção são limitados pelo filme e difusões intraparticulares (XU et al., 2011). Nanomateriais, como o nanotubo de carbono, também adsorveram dimetil ftalato (DMP) e DEP, e o desempenho é

influenciado pelo tamanho do nanotubo, modificação de superfície, e temperatura de adsorção (DEN et al., 2006). Alga marinha adsorvente de biomassa, pode remover di-2-etilhexil ftalato (DEHP) com capacidade de adsorção de 5,68-6,54 mg g⁻¹ num teste em batelada (CHAN et al., 2004).

Resultados publicados acerca da remoção de ftalatos por adsorção foram analisadas em revisão da literatura por GANI e KAZMI (2016), e então, afirmaram que a adsorção é relatada como uma das opções de tratamento eficaz, assim como em outras pesquisas (VENKATA-MOHAN et al., 2007; MENDEZ-DIAZ et al., 2010; WANG et al., 2010; JULINOVÁ; SLAVÍK, 2012). VENKATA-MOHAN et al. (2007) relataram 53,2-82,6% de remoção de DEP por adsorção com CA. Outros adsorventes, tais como grânulos de quitosana e resinas poliméricas, também foram investigadas para remoção de ftalato e sua eficiência de remoção é relatada em 90% (XU et al., 2008, SALIM et al., 2010).

A temperatura também afeta a adsorção de ftalatos e o efeito é principalmente observado nos casos em que a adsorção ocorre por difusão intraparticular. Uma temperatura mais elevada aumenta a velocidade de difusão das moléculas de ftalato nos poros do adsorvente e a energia é derivada do calor circundante. FANG e HUANG (2009) relataram que a capacidade de adsorção de NAC (carvão ativado de casca de noz) aumentou de 40,1 para 104,7 mg g⁻¹ quando a temperatura foi aumentada de 25-55°C. Adsorção de DEP em nanotubos de carbono multicamadas (MWCNTs) também foi observado como endotérmica e aumenta com a temperatura, já que se determinou que a capacidade de adsorção foi de 6 mg g⁻¹ a 288K (14,85°C) a 10 mg g⁻¹ a 308K (34,85°C), em nanotubo com diâmetro interno de carbono de 10-20 nm por DEN et al. (2006). Além do aumento na taxa de eliminação com a temperatura, os autores também relataram redução na tensão superficial de DEP a temperaturas mais elevadas como razão possível para mais adsorção.

JULINOVÁ e SLAVÍK (2012) apresentaram uma revisão de materiais adsortivos propostos e testados para remoção de ftalatos a partir de um ambiente aquoso e relatou tipos selecionados de materiais inovadores. Exemplos incluem CA, quitosana e suas modificações, β-ciclodextrina e tipos específicos de biomassa, lodo ativado de uma estação de tratamento de águas residuais, algas marinhas e culturas microbianas. Afirmam que dados da literatura não confirmam a existência de um adsorvente de espectro amplo com elevada eficiência de custos de produção e manufatura ambientalmente amigável. Relatam que a adsorção parece ser uma ferramenta eficiente para maiores quantidades de águas residuais contendo ftalatos. O uso de materiais adsortivos comerciais (CA, coque, peneiras moleculares de carbono, tecidos de carbono, resinas de permuta iônica, hidróxido de magnésio e outros) pode ser utilizado para

adsorção de substâncias orgânicas, cuja eficiência é relativamente elevada, mas é sobrecarregado pela desvantagem de um preço mais elevado. Outra opção é a utilização de adsorventes naturais (carvão, humatos, ácidos húmicos, algas marinhas e outros), cujo preço é incomparavelmente menor, mas a sua capacidade de sorção é limitada.

A adsorção de ftalatos em CA e por CA modificado é relevante, são tipos de adsorventes há muito considerados capazes de adsorver estes micropoluentes. Por exemplo: VENKATA-MOHAN et al. (2007) enfocaram no estudo de sorção de DEP em CA a partir da fase aquosa, utilizando carvão de tamanho médio geométrico de 70 mm (área de superfície $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) como adsorvente.

A capacidade de adsorção de CA estudada pelos autores nas seguintes condições: temperatura de 30°C , velocidade de agitação de 100 rpm, pH 7, uma concentração de DEP de 1 mg L^{-1} , durante um período de 120 min. A quantidade de CA foi escolhida na faixa de 0,2 e 1 mg L^{-1} . A maior eficiência foi alcançada com 1 mg L^{-1} de CA, então a sorção de DEP aumenta com quantidade de adsorvente. A influência do pH na adsorção de ftalatos foi esclarecida por VENKATA-MOHAN et al. (2007) como segue: os fenômenos de adsorção de ftalatos podem ser explicados com base em hidrofóbicos e efeitos dispersivos. Os fenômenos de sorção de DEP em pH neutro pode ser atribuído a interações hidrofóbicas que são caracterizadas como atração extraordinariamente forte por MORENO-CASTILLA (2004) entre sítios hidrofóbicos de superfície do CA e o grupo apolar alquil, ou são grupos alil de ftalatos que determinam a ordem da taxa e extensão da adsorção (AYRANCI; BAYRAM, 2005).

Os dados obtidos de adsorção de DEP são altamente dependentes sobre o valor de pH; um aumento do pH provoca a alteração da eficiência da adsorção, diminuiu de cerca de 80% para cerca de 50%. A eficiência máxima foi alcançado a pH 2. Em pH ácido, o efeito protonado de grupos funcionais de superfície tais como como amino, carboxilo, tiol, etc., conferiram uma carga positiva da superfície (ILHAMI et al., 2005). A inibição de sorção observada em todo o intervalo de pH básico pode ser atribuída a um aumento do íon hidroxil, conduzindo à formação de aqua-complexos, que retardam, assim, a sorção (VENKATA-MOHAN et al., 2002; 2007).

FANG e HUANG (2009) estudaram a adsorção do dibutil ftalato (DBP) em CA à base de casca de noz (área BET $1224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Os autores do trabalho descobriram o seguinte: uma baixa concentração de DBP causou a taxa de adsorção de DBP no CA de casca de noz (NAC) por ser lenta e a capacidade de sorção foi baixa. Isso indica que a interação entre DBP e NAC é fraca em baixo níveis de concentração de DBP. Ao mesmo tempo, verificou-se que a capacidade de adsorção de NAC aumenta de $40,1 \text{ mg g}^{-1}$ para $104,7 \text{ mg g}^{-1}$ com um aumento da temperatura (25 e 55°C), o que sugere que este é um processo endotérmico afetado pela

difusão intrapartícula. Isto significa que o aumento da temperatura aumenta a velocidade das moléculas de DBP, enquanto a resistência à difusão diminui, aumentando a capacidade de adsorção de NAC. O tempo necessário para a realização do equilíbrio dependia da concentração de DBP (3 e 6 mg L⁻¹), com o tempo de 40 h, os autores atribuíram, então, como o melhor para todos os níveis de concentração. O motivo desse aumento, de acordo com os autores, foi que as maiores concentrações do adsorvato proporcionaram força motriz suficiente para resistência à transferência de massa de DBP entre a solução aquosa e a superfície adsorvente (FANG; HUANG, 2009).

O impacto do adsorvente sobre a adsorção de di-butil ftalato (DBP) foi estudado pelos autores na faixa de 40 e 140 mg L⁻¹ de CA de casca de noz (NAC) na concentração de 5 mg L⁻¹ de DBP e pH 5. O tempo necessário para estabilizar o equilíbrio foi, em todos os casos, definido pelos autores como 30 h. A capacidade de adsorção caiu de 61,36 mg g⁻¹ para 32,15 mg g⁻¹, as concentrações de NAC aumentaram de 40 mg L⁻¹ para 140 mg L⁻¹. De acordo com os autores, a diminuição na capacidade de adsorção deveu-se ao aumento da dose de adsorvente (FANG; HUANG, 2009; JULINOVÁ e SLAVÍK (2012). O último fator estudado pelos autores em seu trabalho envolveu os efeitos do pH na sorção de di-(n-butil) ftalato (PAD) no NAC. Capacidade de adsorção aumentou de 43,36 mg g⁻¹ a pH 3 para um valor máximo de 50,73 mg g⁻¹ a pH 5. No entanto, em valores de pH mais elevados a capacidade de adsorção reduziu para 42,98 mg g⁻¹ a pH 9. Isto implica que o melhor valor de pH situa-se entre 5 e 7 (a semi-vida de DBP a pH 7 foi 6,5 h). Este fato é explicado pelos autores como segue: a pH 7, o a molécula de DBP hidrolisa para ácido. Enquanto o grupo carbonila do ácido ftálico foi nucleofílico, reagiu prontamente com os íons de hidrogênio na solução e adquiriu um valor positivo ao se carregar: Isto leva a uma repulsão eletrostática intensificada entre NAC e DBP na solução. No entanto, se o pH da solução exceder 7, a superfície NAC adquire uma carga negativa, enquanto a DBP hidrolisa para produzir ânions de ftalato. Neste caso, a capacidade de adsorção do NAC deve então diminuir, devido ao fato de ter havido um aumento da resistência a pressão eletrostática entre NAC e PAD. Devido à baixa solubilidade e alta hidrofobicidade dos PAEs, o CA é um adsorvente ineficiente para removê-los nestas águas contaminadas. Sabe-se que a capacidade do CA para adsorver substâncias perigosas podem ser melhoradas com produtos químicos adequados.

3.5.1 Modelagem das isotermas de adsorção

Resultados dos modelos de Langmuir e Freundlinch são apresentados na Tabela 14 para isoterma de C9. Os resultados demonstram que o equilíbrio é bem descrito pelas isotermas de Freundlinch, cujos coeficientes de determinação são elevados. A diferença relativa entre $q_{m\text{ exp}}$ (capacidade de adsorção máxima experimental) e $q_{\text{exp calc}}$ (capacidade de adsorção máxima calculada) pode chegar a menos de 2%: As capacidades de adsorção máxima de acordo com o modelo de Langmuir (com base na adsorção na monocamada) foram estudados no que diz respeito a superfície do CA para as isotermas de C9, C8 e C6. As modelagens aplicadas às isotermas de adsorção estão no Apêndice (AP3).

Tabela 14. Valores dos parâmetros das isotermas de adsorção para Langmuir e Freundlinch.

Ensaio	Langmuir				Freundlinch				
	$q_{m\text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	q_{mL} (mg g ⁻¹)	b	R ²	$q_{m\text{ exp}}$ (mol g ⁻¹)	$q_{e\text{ calc}}$ (mol g ⁻¹)	k_F (L g ⁻¹)	1 / n _F	R ²
C9	19,499	14,555	0,143	0,649	19,499	21,414	0,645	1,458	0,999
C8	17,560	13,189	0,038	0,952	2,117	2,1788	0,183	0,937	0,959
C6	14,856	12,699	0,075	0,808	2,937	2,63211	0,278	0,998	0,858

A termodinâmica de adsorção foi determinada utilizando-se os coeficientes de equilíbrio termodinâmico obtidos a diferentes temperaturas e concentrações para verificar possíveis mecanismos de adsorção (CRINI; BADOT, 2008). Assim as características de adsorção de CA podem ser expressas em termos de parâmetros termodinâmicos tais como ΔG (mudança de energia livre de Gibbs), que pode ser calculada pela Equação 3.

$$\Delta G = RT \ln k_D \quad (\text{Equação 3}).$$

Onde k_D é a constante de equilíbrio termodinâmica (L g⁻¹), R é a constante de gás universal (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) e T é a temperatura (K). De acordo com NIWAS et al. (2000), k_D pode ser obtida traçando q_e/C_e versus q_e e extrapolando q_e a zero. Assim como, pode-se obter a energia livre de Gibbs (ΔG) e, deste modo, permitiu determinar a energia livre molar da reação ($\Delta G = -459,52 \text{ J mol}^{-1}$). Quando é negativo indica que a reação é espontânea. Este valor (ΔG) é usado frequentemente, indicando que o processo de adsorção é favorável, e confirmou a afinidade do adsorvente para o adsorvido (NOLL et al., 1991; PICCIN et al. 2011).

As constantes de Freundlich (k_F e $1/n_F$) dependem da interação soluto-adsorvente. A adsorção para o modelo de Freundlich foi mais favorável em C9, porque o valor de $1/n_F > 1$, a

adsorção é favorável; já para C8 o valor de $1/n_F < 1$, indica uma adsorção negativa. A constante de n_F apresenta forte afinidade para os compostos para C9, n_F foi o maior, enquanto a constante k_F representa a capacidade adsorção do sólido, também foi maior para C9. Por exemplo, os maiores valores de $1/n_F$ e k_F são para C9, assim o coeficiente de determinação (R^2), também foi o maior entre as isotermas, sendo 1,45, 0,64 e 0,99, respectivamente, para a interação CA e DEP.

Os resultados das isotermas de adsorção tanto do estudo de remoção de ésteres de ftalato de solução aquosa por esferas de quitosana de CHEN e CHUNG (2006), como por esferas de quitosana impregnadas com molibdato de CHEN e CHUNG (2007) mostraram também que o melhor modelo para descrever as isotermas foi o de Freundlich, com altos coeficientes de determinação (R^2 : 0,989-0,997). Os autores VENKATA-MOHAN et al. (2007) revelaram para o estudo do equilíbrio de adsorção (DEP-CA) que o modelo que se adequou melhor na adsorção de DEP em CA foi o de Freundlich. Isto com base nos resultados em condições de teste em uma temperatura de 30°C, a 100 rpm, com 0,1 g de CA e pH 7,0. Entretanto a comparação para adsorção de ésteres de ftalato por CA foi consistente para ambos métodos de Langmuir e Freundlich para o estudo de ADHOUM e MONSER (2004).

A pequena cadeia linear de DEP ligada a um anel aromático e a estrutura molecular do CA foram favoráveis à sua adsorção, provavelmente devido à permissão de difusão e à orientação espacial sobre a superfície do material. O CA mostrou-se eficiente na remoção de DEP de efluente sintético preparado em bancada. Estudos realizados por WONG et al. (2003) na adsorção de corantes ácidos (nomeadamente ácido verde 25, laranja ácido 10, laranja ácido 12, vermelho ácido 18 e vermelho ácido 73, a partir de solução aquosa) por quitosana determinaram resultados desfavoráveis, devido ao tamanho da molécula e o número de grupos funcionais presentes em cada corante foi desfavorável à adsorção em quitosano. As diferenças nas capacidades de adsorção podem ser devidas ao efeito do tamanho molecular e ao número de grupos sulfonato de cada corante. Deste modo, o tamanho da cadeia e estrutura molecular influenciam no processo de adsorção, provavelmente devido à facilidade de difusão, dissociação iônica e à orientação espacial sobre a superfície do material (SHRIVER et al., 2006).

3.6 Análise termogravimétrica (ATG) do CA

Os resultados da ATG do CA são apresentados na Figura 10 pela curva da ATG (mg) em função da temperatura (°C) dos dados da ATG do CA lavado e dos CA(s) após as cinéticas de adsorção com CA. Pode-se observar, pela análise térmica, que o primeiro declive de massa, entre 93°C e 220°C do CA das cinéticas de adsorção, o valor correspondente para a desorção de água (o fenômeno da fisiossorção) em CA, mesmo após fisiossorção na rampa de secagem antes da análise ATG. A decomposição do CA ocorre próximo de 600°C. A porcentagem de resíduos foi de aproximadamente 12%. Os resíduos são provenientes dos óxidos formados durante o processo de aquecimento em atmosfera oxidante (GONÇALVES et al., 2007).

Observou-se uma perda massa maior entre 400°C e 600°C do CA das cinéticas de adsorção. Para o CA lavado a taxa é de 17% da massa inicial. Estes resultados também mostram que entre 500°C e 800°C, as características de decomposição de compostos oxigenados, assim como relatado por CAGNON et al. (2005).

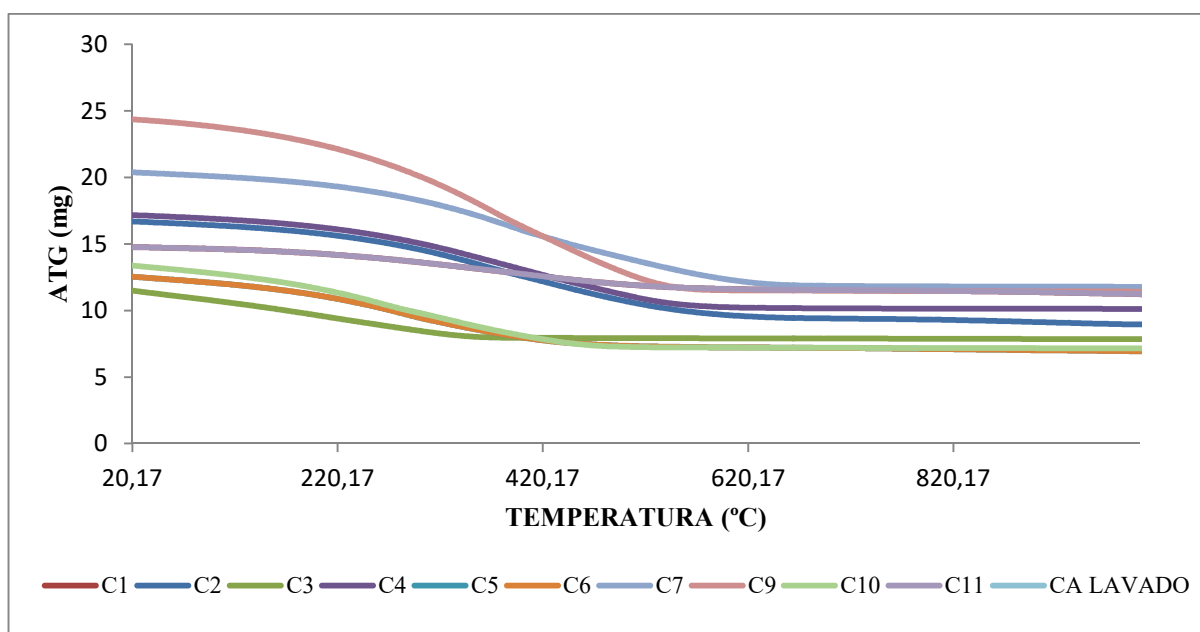
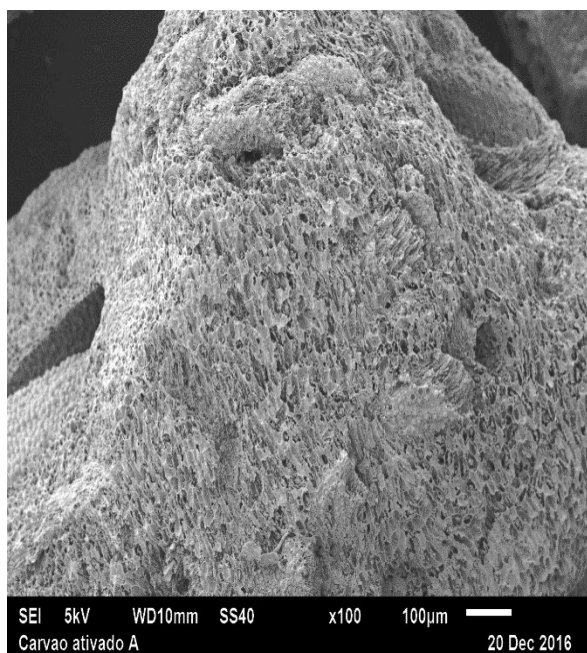


Figura 10. Comparação entre as análises Termogravimétrica (ATG) do CA saturado de DEP (mg) em função da temperatura (°C) após as cinéticas de adsorção em CA, C1 (—) pH 3, 0,2 g CA, 15°C; C2 (—) pH 3, 0,6 g CA, 15°C; C3 (—) pH 11, 0,2 g CA, 15°C; C4 (—) pH 11, 0,6 g CA, 15°C; C5 (—) pH 3, 0,2 g CA, 45°C; C6 (—) pH 3, 0,6 g CA, 45°C; C7 (—) pH 11, 0,2 g CA, 45°C; C8 (—) pH 11, 0,6 g CA, 45°C; C9 (—) pH 7, 0,4 g CA, 30°C; C10 (—) pH 7, 0,4 g CA, 30°C; C11 (—) pH 7, 0,4 g CA, 30°C e do CA lavado (—) (pré-cinética) em atmosfera de ar sintético.

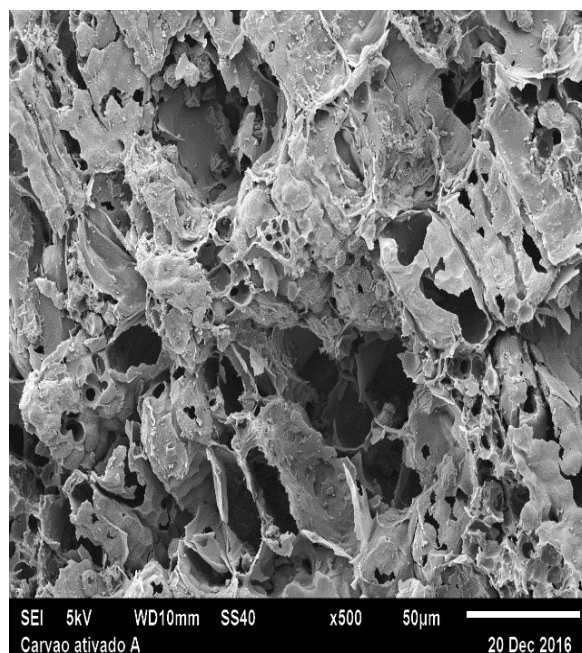
3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de CA

As estruturas de CAs pré e pós-cinéticas de adsorção de DEP em CA foram determinadas. A atividade e a estabilidade de CA dependem da sua estrutura, e a fim de melhor compreender o comportamento de CA como catalisador no processo de adsorção, as características estruturais de CA pré e pós-cinéticas das melhores condições de tratamento foram analisadas.

As imagens de MEV do CA são apresentadas na Figura 11. Em comparação com as imagens de MEV de CA pré uso, e pós utilização é tênue. Algumas partículas sobre a superfície do CA antes do uso nos tratamentos são difíceis de encontrar nas imagens de MEV de CA utilizado. No entanto, a estrutura dos poros de CA não foi danificada, deste modo, claramente as propriedades texturais foram mantidas. Então, pode-se confirmar o que ZHANG et al. (2014) disseram, que em um processo de reutilização de CA, por longo tempo não se altera, significativamente, as suas propriedades texturais.



(a)



(b)

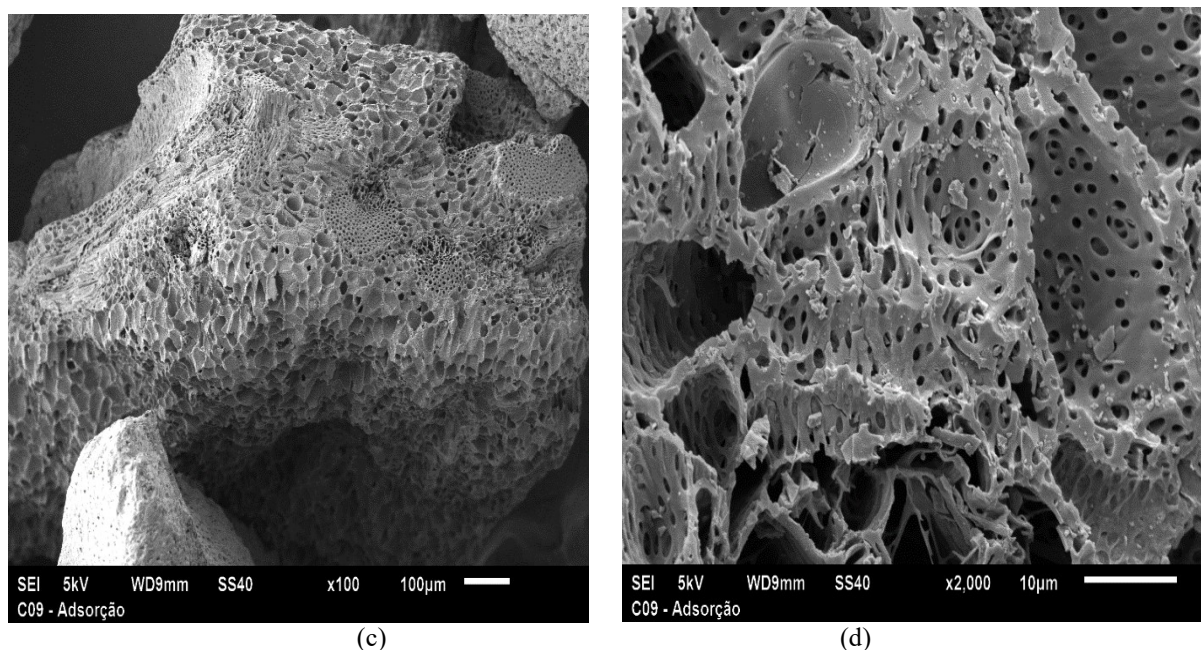


Figura 11. Imagens de MEV de CA pré cinéticas (a, b), pós cinéticas de adsorção C9 (c, d).

4. CONCLUSÃO

O CA obtido a partir do resíduo de agroindústria (casca de coco verde) apresentou área superficial pequena ($554,228 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), área microporosa ($460,0539 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume microporoso elevados ($0,253081 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) pelo método de BET e BJH, quando comparada com os descritos na literatura, e apresentou considerável capacidade máxima de adsorção de DEP ($27,006 \text{ mg g}^{-1}$) em pH 7, com 0,4 g de CA a 30°C em 360 minutos). A modelagem das cinéticas de adsorção ajustaram-se ao modelo de pseudo-segunda ordem, assim como, a modelagem das isotermas de equilíbrio ao modelo de Freundlich. Deste modo, confirmou-se-se o favorecimento do fenômeno predominante de quimiosorção, o fato do CA apresentar capacidade máxima de adsorção mais elevada para DEP em condição experimental de pH 7, salvo que o pH_{PZC} de CA (7,2), assim se pode confirmar maior interação entre as cargas apresentadas pela superfície do CA (adsorvente) e a habilidade das moléculas de DEP em acessar os poros do material adsorvente com característica básica (lactonas e fenóis). Os resultados revelaram que o CA produzido a partir de resíduo de agroindústria é um potencial adsorvente para micropoluentes como DEP e de outros contaminantes em meio aquoso. Deste modo se torna uma fonte alternativa para a produção de materiais adsorventes de baixo custo e eficiente agente de tratamento por processo de adsorção de micropoluentes (substâncias

prioritárias e perigosas) de efluente agroindustrial. Já que atingiu uma taxa de 83,5% de eliminação de DEP em 360 minutos. Além disso, há possibilidade de reuso do CA, visto que suas propriedades texturais foram mantidas pós-cinéticas de tratamento para eliminar DEP.

AGRADECIMENTO

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás – FAPEG, Brasil, pela bolsa concedida ao projeto nº 201510267000963.

REFERÊNCIAS

- ADHOUM, N.; MONSER, L. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater. *Separation and Purification Technology* 2004;38:233.
- ABDELMELEK, S. B.; GREAVES, J.; ISHIDA, K. P.; COOPER, W. J. SONG, W. Removal of pharmaceutical and personal care products from reverse osmosis retentate using advanced oxidation processes. *Environmental Science Technology* 2011;45:3665-71.
- AHMAD, A. L.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A. Preparation and characterization of active carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments* 2007;75:263-72.
- ASHEH, A.S.; BANAT, F.; AITAH, L.A. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology* 2003;33:1-10.
- ASTM. D 5373/2008. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. In: *Annual Book of ASTM Standards*, Pennsylvania, 2008.
- BAJPAI, S. K.; BAJPAI, M.; RAI, N. Sorptive removal of ciprofloxacin hydrochloride from simulated wastewater using sawdust: kinetic study and effect of pH. *Water SA* 2012;38(5):673-82.
- BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do

aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova* 2014;37(3):447-53.

BENKHEDDA, J.; JAUBERT, J.N.; BARTH, D.; PERRIN, L.; BAILY, M. Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models. *The Journal of Chemistry Thermodynamics* 2000;32:401-11.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. São Paulo, Brazil. *Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World*. 2011;May 18th-20th:1-10.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 2002;40:145-49.

BOEHM, H. P.; DIEHL, E.; HECK, W.; SAPPOK, R. Surface oxides on carbon. *Angewandte Chemie International Edition* 1964;3(10):669-67.

CAGNON, B.; PY, X.; GUILLOT, A.; JOLY, J. P.; BERJOAN, R. Pore modification of pitch-based activated carbon by NaOCl and air oxidation/pyrolysis cycles. *Microporous Mesoporous Materials* 2005;80:183-93.

CALL, D. J.; MARKEE, T. P.; GEIGER, D. L.; BROOKE, L. T.; VANDERVENTER, F. A., COX, D. A., GENISOT, K. I., ROBILLARD, K. A. GORSUCH, J. W.; PARKERTON, T. F.; REILEY, M. C.; ANKLEY, G. T.; MOUNT, D. R. An assessment of the toxicity of phthalate esters to freshwater benthos. 1. Aqueous exposures. *Environmental Toxicology Chemistry* 2001;20:1798-1804.

CHAN, H. W.; LAU, T. C.; ANG, P. O.; WU, M.; WONG, P. K. Biosorption of di(2-ethylhexyl) phthalate by sea weed biomass. *Journal of Applied Phycology* 2004;16(4):263-74.

CHAUDHARY, D.S., VIGNESWARAN, S., JEGATHEESAN, V., NGO, H.H.; MOON, H. Granular activated carbon (GAC) adsorption in tertiary wastewater treatment: experiments and models. *Water Science and Technology* 2003;47(1):113-20.

CHEN, C. Y.; CHUNG, Y. C. Removal of phthalate esters from aqueous solution by molybdate impregnated chitosan beads. *Environmental Engineering Science* 2007;24(6):834-41.

CHEN, C.Y.; CHUNG, Y. C. Removal of phthalate esters from aqueous solution by chitosan bead. *Journal Environmental Science Health, Part A* 2006;41:235.

CRINI, G.;BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 2008;33(4):399-447.

- DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICK, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. *Chemosphere* 2005;58(8):1049-70.
- DEN, W.; LIU, H. C.; CHAN, S. F.; KIN, K.T; HUANG, C. Adsorption of phthalate esters with multiwalled carbon nanotubes and its applications. *Journal of Environmental Engineering and Management* 2006;16(4):275–82.
- FALLAVENA, V. L. V.; ABREU, C. S. A.; INÁCIO, T. D.; PIRES, M.; AZEVEDO, C. M. N. Caracterização detalhada de material de referência certificado de carvão brasileiro. *Química Nova* 2013;36(6):859-64.
- FANG, Z. Q.; HUANG, J. Adsorption of di-n-butylphthalate onto nutshell-based activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Adsorption Science & Technology*, 2009;27(7):685–700.
- FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M. PEREIRA, M. F. R. Adsorption of amionic and cationic dyes on activated carbons with diferente surfasse chemistries. *Water Research* 2004;38(8):2043-004.
- FIERRO, V.; TORNE-FERNANDEZ, V.; MONTANE, D.; CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous Mesoporous Materials* 2008;111:276– 84.
- FU, J.; CHEN, Z.; WANG, M.; LIU, S.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; HAN, R.; XU, Q. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis *Chemical Engineering Journal*. 2015;259:53–61.
- FREITAS, A. F. Estudo da Adsorção de Ácidos Carboxílicos em Diferentes Materiais Adsorventes. 2005. 113p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química, Área de Concentração Engenharia Ambiental) - Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica, RJ, 2005.
- GANI, K. M.; KAZMI, A. A. Phthalate contamination in aquatic environmental: a critical review of the process factors that influence their removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Tecnology* 2016;0:1–38.
- GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciência e Agrotecnologia* 2007;31(5):1386-91.
- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUISTA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova* 2006;29:1226-32.

- HO, Y. S, WASE, D. A. J., FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology* 1996;17:71-77.
- HOCINE, O.; BOUFATIT, M.; KHOUIDER, A. Use of montmorillonite clays as adsorbents of hazardous pollutants. *Desalination* 2004;167:141-145.
- ISHIZAKI, K.; SHINRIKI, N.; A. IKEHATA; UEDA, T. Degradation of nucleic acids with ozone. I. Degradation of nucleobase, ribonucleosides and ribonucleoside-5'-monophosphates. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 1981;29(3):3601.
- JULINOVÁ, M.; SLAVÍK, R. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review. *Journal of Environmental Management* 2012;94(1):13-24.
- JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. *Journal of Food Engineering* 2002;54:103-10.
- KIM, S. D.; CHO, J.; VANDERFFORD, B. J.; SNYNDER, S. A. Occurance and removal of pharmaceutical and endocrine disruptors in South Koren surfasse, drinking, and waste Waters. *Water Research* 2007;41:1013-21.
- KUMAR, A.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Adsoption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and Kinetics. *Carbon* 2003;41:3015-3025.
- LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band* 1898;24:1-39.
- LI, A., ZHANG, Q., ZHANG, G., CHEN, J., FEI, Z., & LIU, F. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. *Chemosphere* 2002;47(9),981-89.
- LYUBCHIK, S.I.; LYUBCHIK, A.I.; GALUSHKO, O.L.; TIKHONOVA, L.P.; VITAL, J.; FONSECA, I.M.; LYUBCHIK, S.B. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces*, 2004;242:151-58.
- MENDEZ-DIAZ, J. D.; PRADOS-JOYA, G.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMOS, R.; SANCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCIA, M. A.; MEDELLIN-CASTILLO, N. A. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *Journal Colloid Interface Science* 2010;345:481-90.
- MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organics molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 2004;42(1):83-94.
- MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MAR'IN, F.; LOPEZ-RAMOS, V.; ALVAREZMERINO, M. A. Chemical and physical activation of olive-mill wastewater to produce activated carbons. *Carbon* 2001;39(9):1415-20.

- NET, S.; SEMPÉRÉ, R.; DELMONT, A.; ANDREA PALUSELLI, A.; OUDDANE, B. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environmental Science & Technology* 2015;1-17.
- NIWAS, R.; GUPTA, U.; KHAN, A. A.; VARSHNEY, K. G. The adsorption of phosphamidon on the surface of styrene supported zirconium (IV) tungstophosphate: a thermodynamic study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2000;164:115-119.
- NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. Adsorption technology for air and water pollution control. Lewis Publishers, Inc., Michigan 1992:1.
- OICKLE, A. M.; GOERTZEN, S. L.; HOPPER, K. R.; ABDALLA, Y. O.; ANDREAS, H. A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon* 2010;48(12):3313-22.
- OLIVEIRA, T. F. Etude d'un procédé de depollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phthalates em phase aqueuse. 2011. 209p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Orléans, Orléans, 2011a.
- OLIVEIRA, T. F.; CHEDEVILLE, O.; FAUDUET, H.; CAGNON, B. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination* 2011b;276:359-65.
- OLIVEIRA, T. F.; CHEDEVILLE, O.; CAGNON, B.; FAUDUET, H. Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: influence of pH. *Desalination and Water Treatment* 2011c;269:271-75.
- PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2011;28(2):295 – 304.
- RADOVIC, I. R.; MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solution. *J. Chem. Phys. Carbon* 2001;27:227-406.
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova* 2009;32(5):1139-43.
- ROCHA, W. D.; LUZ, J. A. M. DA; LENA, J. C.; ROMERO, O. B. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. *Revista Escola de Minas* 2006;59(4):409.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. 2 ed. Revisada e ampliada. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358p.

- SALIM, C. J.; LIU, H.; KENNEDY, J. F. Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products. *Carbohydr. Polym.* 2010;81:640–44.
- SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C. A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais* 2012;14(3):261-73.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. G.C.; MORRILL, T.C., *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*. 7ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2007.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. *Inorganic chemistry*, 4 ed. United Kingdom: Oxford University Press, 2006.
- TRUSPEC CHN/CHNS, Carbon/Hydrogen/Nitrogen/Sulfur/ Oxygen Determinators, Instruction Manual, USA, Janeiro 2007;7:2–14.
- TSANG, D. C. W.; Hu, J.; LIU, M. Y.; ZHANG, W.; LAI, K. C. K.; LO, I. M. C.; Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes. *Water, Air, Soil Pollut.* 2007;184:141-55.
- VENKATA-MOHAN, S.; SHAILAJA, S.; RAMA KRISHNA, M.; SARMA, P. N. Adsorptive removal of phthalate ester (diethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: a kinetic study. *J Hazard Mater* 2007;146:278-82.
- WANG, F. F.; YAO, J. J.; SUN, K. K.; XING, B. B.; Adsorption of dialkyl phthalate esters on carbon nanotubes. *Environmental Science Technology* 2010;44(18):6985-91.
- WEBER, W. J., MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE*.1963;89:31–60.
- WIGMANS, T. Industrial aspects of products and use os activated carbons. *Carbon* 1989;27(1):13-22.
- WITTHUNN, B.; KLAUTH, P.; KLUMPP, E.; NARRES, H.D.; MARTINIUS, H. sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. *Applied Clay Science* 2005;28:55-66.
- WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan. *Langmuir* 2003;19:7888-94.
- XU, Z.; ZHANG, W.; PAN, B.; LV, L.; JIANG, Z. Treatment of aqueous diethyl phthalate by adsorption using a functional polymer resin. *Environmental Technology* 2011;32(2):145–53.
- XU, Z.; ZHANG, W.; PAN, B.; HONG, C.; LV, L.; ZHANG, Q.; PAN, B.; ZHANG, Q. Application of the Polanyi potential theory to phthalates adsorption from aqueous solution with hyper-cross-linked polymer resins. *Journal Colloid Interface Science* 2008;319:392–97.

ZHANG, S.; HAN, Y.; WANG, L.; CHEN, Y.; ZHANG, P. Treatment of hypersaline industrial wastewater from salicylaldehyde production by heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation on commercial activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 2014;252:141–49.

ZHANG, W.; XU, Z.; PAN, B.; HONG, C.; JIA, K.; JIANG, P. ZHANG, Q. Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008;325:41-47.

CAPÍTULO III

ARTIGO II

ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA ELIMINAÇÃO DO MICROPOLUENTE DIETIL FTALATO (DEP) EM FASE AQUOSA POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) – UV-C/H₂O₂

ANOVATIVE SURFACE ANALYSIS IN THE ELIMINATION OF THE DIETIL PHTHALATE (DEP) IN AQUEOUS PHASE BY ADVANCED OXIDATIVE PROCESS (AOP) - UV-C/H₂O₂

Maria Carolina de Almeida¹, Tatianne Ferreira de Oliveira², Fernando de Sá Pereira³

^{1,2} School of Agronomy and Food Engineering, Federal University of Goiás- UFG, Km-0, Caixa Postal 131, CEP 74690-900, Goiânia, Brasil.

³Federal Institute of Education, Science and Technology of Goiás - IFG, Vale das Goiabeiras, CEP 75400-000, Inhumas, Brasil.

*Corresponding authors: maria.almeida@ifg.edu.br

**ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA ELIMINAÇÃO DO
MICROPOLUENTE DIETIL FTALATO (DEP) EM FASE AQUOSA POR
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) – UV-C/H₂O₂**

ANOVATIVE SURFACE ANALYSIS IN THE ELIMINATION OF THE DIETIL
PHTHALATE (DEP) IN AQUEOUS PHASE BY ADVANCED OXIDATIVE PROCESS
(AOP) - UV-C/H₂O₂

RESUMO

Neste estudo, verificou-se o desempenho do tratamento para eliminação do micropoluentes dietil ftalato (DEP) em efluente sintético pela aplicação de processo oxidativo avançado (POA) – UV-C/H₂O₂. O estudo das cinéticas de oxidação, seguiu delineamento fatorial de onze ensaios para compreender o fenômeno de oxidação de DEP por POA nas condições do planejamento experimental. Deste modo, verificou-se influência da concentração de H₂O₂, pH, temperatura, e seus efeitos. As condições experimentais com maiores resultados foram nos ensaios C9, C10 e C11, que apresentaram, aproximadamente, 99,91; 96,18; 98,17% de taxa de eliminação de DEP, em pH 7, com 20 MMOL de H₂O₂ a 30°C em 120 minutos, respectivamente. Para a taxa de eliminação de DEP (%) ocorreu diferença significativa para o pH com ($p < 0,5$) e os pontos centrais apresentaram repetibilidade dos resultados. Logo, POA como proposta de tratamento de eliminação de DEP em efluente agroindustrial é eficiente.

PALAVRAS-CHAVE: efluente, dietil ftalato, processo oxidativo avançado, UV-C/H₂O₂.

ABSTRACT

In this study, the performance of the treatment for the elimination of the micropollutant diethyl phthalate (DEP) in synthetic effluent by the application of advanced oxidative process (AOP) - UV-C / H₂O₂ was verified. The study of oxidation kinetics, followed a factorial design of eleven trials to understand the oxidation phenomena of DEP by AOP under the experimental planning conditions. In this way, influence of the H₂O₂ concentration, pH, temperature, and its effects were verified. The experimental conditions with the highest results were in the C9, C10 and C11 tests, which presented approximately 99.91; 96.18; 98.17% DEP elimination rate, at pH 7, with 20 MMOL of H₂O₂ at 30 in 120 minutes, respectively. For the elimination rate of DEP (%) there was a significant difference for pH with ($p < 0.5$) and the central points presented repeatability of the results. Therefore, AOP as a treatment proposal for the elimination of DEP in agroindustrial effluent is efficient.

KEY-WORDS: Effluent, diethyl phthalate, advanced oxidation process, UV-C/H₂O₂.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao impacto negativo ao meio ambiente pela emissão sem controle de micropoluentes orgânicos, há uma crescente imposição dos órgãos regulamentadores ambientais, principalmente na Europa para minimizar a emissão de poluentes orgânicos emergentes (POEs) pelas indústrias, como estratégia de tratamento de efluentes agroindustriais, sobretudo, pela redução dos efluentes lançados aos corpos receptores sem tratamento eficiente.

Dentre os POEs, a União Europeia (UE) classificou os ftalatos como substâncias perigosas prioritárias e determinou a redução de 30% até 2020 destes micropoluentes nos efluentes industriais aquosos. Salvo que, a concentração de ftalatos permitida é de $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ nos efluentes lançados nos corpos de água receptores (OLIVEIRA, 2011). No Brasil, cabe ao Ministério do Meio Ambiente, mediante o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e ainda não se padronizou o limite máximo permitido para os ftalatos. Embora a Resolução 430/2011 não tenha estabelecido condições e padrões de efluentes no Brasil destes compostos, o Ministério da Saúde por meio da Portaria 2.914, de 12/12/2011, dispôs sobre o padrão de potabilidade da água para consumo humano e estabeleceu o padrão de substâncias químicas que representam risco à saúde, sendo o limite de concentração para apenas um tipo de ftalato, o di(2-etilhexil) ftalato, definido em 11,7 a $81,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

Os ésteres de ftalato são amplamente utilizados pela indústria para conferir flexibilidade aos polímeros rígidos, como o cloreto de polivinila (PVC), para fixar ou manter a cor ou fragrância, fornecer brilho ao filme (LATINI, 2005). Devido ao fato de não estarem ligados na sua matriz, os ésteres de ftalato eluem para o meio ambiente e estão entre os micropoluentes mais abundantes (LATINI, 2005; FABJAN, 2006).

Os autores GANI e KAZMI (2016) fornecem uma revisão crítica do nível de contaminação de ftalatos no ambiente aquático incluindo superfície, terra e água potável e o nível de contaminação mais elevado é em águas residuais, seguido pelas águas superficiais, subterrâneas e água potável. A principal fonte de contaminação ocorre em fontes aquáticas por lançamentos de efluentes após o tratamento e ainda carregados de ftalatos. Para DEP os regulamentos e valores toxicológicos, conforme as Normas de Qualidade Ambiental (NQA) (NET et al., 2015) e a concentração letal (CL) para organismos aquáticos (CALL et al., 2001), são $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (NQA) e $4,21\text{--}102 \text{ mg L}^{-1}$ (CL50).

Para o tratamento eficiente alternativo de poluentes perigosos e/ou tóxicos, foram desenvolvidos e investigados processos avançados de oxidação (POAs) baseados na formação

de espécies reativas incluindo radicais hidroxila ($\bullet\text{HO}$). Os POAs têm sido utilizados para o tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos encontrados no ar, no solo e na água a taxas aceitáveis e custos operacionais (KARCI et al., 2012). Na maioria das vezes sem criar problemas de resíduos secundários (BEKBOLET et al., 2009; J-LEE et al., 2009; ARSLAN-ALATON et al., 2010; OLMEZ-HANCI et al., 2011).

O controle e a otimização de POA(s) continua a ser um desafio sério, em particular para aplicações de tratamento de águas residuais industriais. Em vista disso, o DEP que foi classificado entre os compostos prioritários e perigosos pela UE pode ser candidato a poluente-modelo encontrado em diferentes tipos de efluentes industriais (KARCI et al., 2012).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo oxidativo avançado (POA) (UV-C/ H_2O_2) na eliminação do DEP. Utilizou-se um delineamento fatorial de onze ensaios com três variáveis independentes (concentração de H_2O_2 , pH, temperatura) com o objetivo de avaliar através de um estudo cinético e de análise estatística dos impactos das variáveis e seus efeitos sobre a taxa de eliminação do micropoluento, assim como o tempo de oxidação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Equipamento piloto de fotodegradação

A escolha deste tratamento deu-se pela facilidade de aplicação e da disponibilidade de equipamento de fotodegradação (piloto) previamente desenvolvido no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Inhumas, Laboratório de Física. Foi firmada uma parceria entre as instituições IFG e a Universidade Federal de Goiás para execução deste trabalho.

A Figura 1 apresenta o equipamento piloto de fotodegradação, no qual a lâmpada UV de iluminação pública de 125 W marca AVANT com intensidade luminosa (UV-C) média de $20,41 \text{ W m}^{-2}$ é acoplada perpendicularmente ao recipiente de metal com capacidade de 12 L, onde se inseriu o reator, dentro de uma caixa de madeira que compreende o equipamento piloto de fotodegradação desenvolvido pelo IFG. O protocolo aplicado para operar o equipamento está no Apêndice (AP4).



Figura 1. Equipamento piloto de fotodegradação.

2.2 Determinação das cinéticas de oxidação por POA – UV-C/H₂O₂

As cinéticas de oxidação foram realizadas da seguinte forma: variando a concentração de H₂O₂ que foi adicionada em um reator contendo 250 mL do efluente a uma concentração do micropoluentes DEP de 0,2 g L⁻¹, escolhido como padrão. A experimentação iniciou-se quando o H₂O₂ foi introduzido no reator. O reator foi colocado em agitador magnético marca NOVATÉCNICA com controle de agitação fixada em 150 rpm a uma determinada temperatura de acordo com o delineamento experimental, sob uma lâmpada UV de 125 W marca AVANT com intensidade luminosa (UV-C) média de 20,41 W m².

A experimentação foi baseada em delineamento fatorial, onde três fatores foram estudados, a concentração de H₂O₂ introduzida no reator (10; 20; 30 MMOL), a partir de peróxido 30% PA, o pH da solução (3; 7; 11) e a temperatura (15; 30; 45°C), conforme disposto na Tabela 1.

Tabela 1. Valores aplicados no delineamento fatorial para três variáveis independentes.

Cinéticas	Concentração de H₂O₂ (MMOL)	pH	Temperatura (°C)
C1	10	3,0	15,0
C2	30	3,0	15,0
C3	10	11,0	15,0
C4	30	11,0	15,0
C5	10	3,0	45,0
C6	30	3,0	45,0
C7	10	11,0	45,0
C8	30	11,0	45,0
C9	20	7,0	30,0
C10	20	7,0	30,0
C11	20	7,0	30,0

Fonte: Adaptação de RODRIGUES e IEMMA (2009).

Durante os processos de oxidação avançada, amostras foram coletadas em diferentes intervalos de tempo (0', 12', 24', 36', 48', 60', 80', 100', 120 minutos) com o objetivo de avaliar a eliminação do poluente na solução. Foram coletados 2 mL de alíquota, nestes intervalos de tempo, e adicionado 1 mL de sulfito de sódio (Na₂SO₃) na mesma molaridade da alíquota (10, 20 ou 30 MMOL). O Na₂SO₃ é um inibidor de radicais [•]OH, deste modo, até a leitura da amostra, então se assegurou que não se degradou DEP, limitando a degradação do poluente até o momento da coleta das amostras durante aplicação de tratamento, conforme LIU et al. (2003). As amostras foram acondicionadas em tubos de ensaio envoltos em papel alumínio, eliminando a possibilidade de degradação pela luz após a coleta.

As análises da concentração do DEP dos processos estudados foram realizadas utilizando Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), conforme proposto por LI et al. (2008); SILVA e COLLINS (2011) e SÁ (2013). O sistema cromatográfico utilizado estava montado com equipamento de marca: SCHIMADZU C202047; modelo LC-8A; detector: UV/VIS PROMINENCE SPD-20A DAD 228 nm; coluna: C18 (250 mm x 4,6 mm x 5 µm), marca WAKOSIL, modelo SGE 206505, fase móvel: acetonitrila (ACN P.A.) / água (H₂O deionizada Milli-Q) 70:30; fluxo da fase móvel: 1 mL s⁻¹; limite de detecção instrumental (LDI): 0,12–0,17 µg L⁻¹ para DEP; volume de injeção de amostra: 20 µL. As curvas de calibração em CLAE das soluções de dietil ftalato (DEP) em pH 3, pH 7 e pH 11 foram feitas entre 0,025 e 0,2 g L⁻¹ (Apêndice AP1).

As leituras das concentrações de DEP foram obtidas pela área do pico cromatográfico obtido em 7 minutos de corrida. Desta maneira foi então calculada a porcentagem de eliminação do DEP (%), pela Equação 1.

$$ta_t = \frac{[DEP]_0 - [DEP]_t}{[DEP]_0} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1}).$$

Onde: $[DEP]_0$ e $[DEP]_t$ = as concentrações em ftalato de dietila (DEP), respectivamente, nos instantes inicial e no instante t (g L^{-1}); ta_t = taxa de eliminação de DEP (%) no tempo.

2.3 Análise estatística

Os dados obtidos foram analisados com auxílio do programa STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma, EUA), com nível de significância ($p < 0,05$), para determinar as superfícies de resposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinéticas de oxidação por POA – UV-C/ H_2O_2

As curvas das cinéticas de oxidação de DEP por POA foram obtidas através da representação gráfica da concentração de DEP (g L^{-1}) em função do tempo (minutos). A Figura 2 ilustra as variações entre as cinéticas de oxidação de DEP por POA nas diferentes condições experimentais estudadas.

Os resultados obtidos revelam que desde o início do tratamento houve um rápido decréscimo da concentração de DEP. Em seguida, então, o desenvolvimento do POA atenua-se, até alcançar eliminação de DEP, na forma molecular inicial e certamente, se apresenta na forma de produtos intermediários de foto-oxidação. Alguns trabalhos apresentaram diferentes tipos de POAs que propiciaram melhor tratabilidade biológica dos efluentes (MOUNTEER et al., 2007; RUAS et al., 2007). Os tratamentos químicos de compostos orgânicos por meio de POAs oxidam e decompõem estes compostos em moléculas menores, isto é, compostos

intermediários, e geralmente acabam por aumentar a velocidade de oxidação biológica. Em particular, RAJ e QUEN (2005) estudando composto recalcitrante (tetrahydrofurano), verificaram que a aplicação de UV/H₂O₂ aumentou significativamente a biodegradabilidade do efluente estudado.

As diferenças que foram determinadas para eliminação de DEP dependem, portanto, das condições experimentais aplicadas. Assim as variáveis independentes, concentração de H₂O₂, pH e temperatura influenciaram e impactaram no tratamento de modo diferenciado. Conforme, constatado pela análise estatística dos dados.

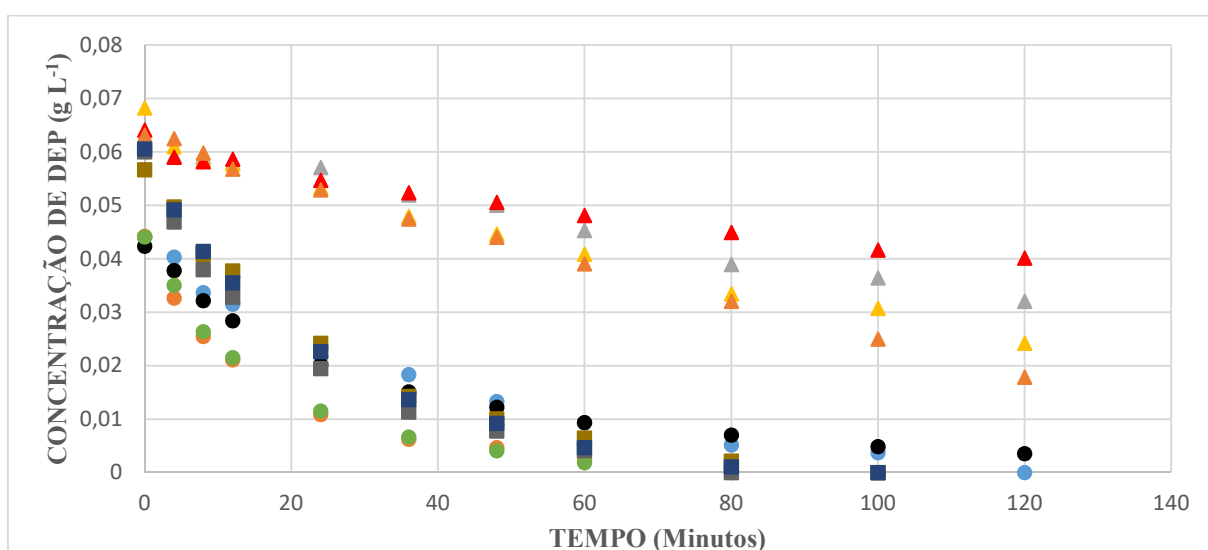
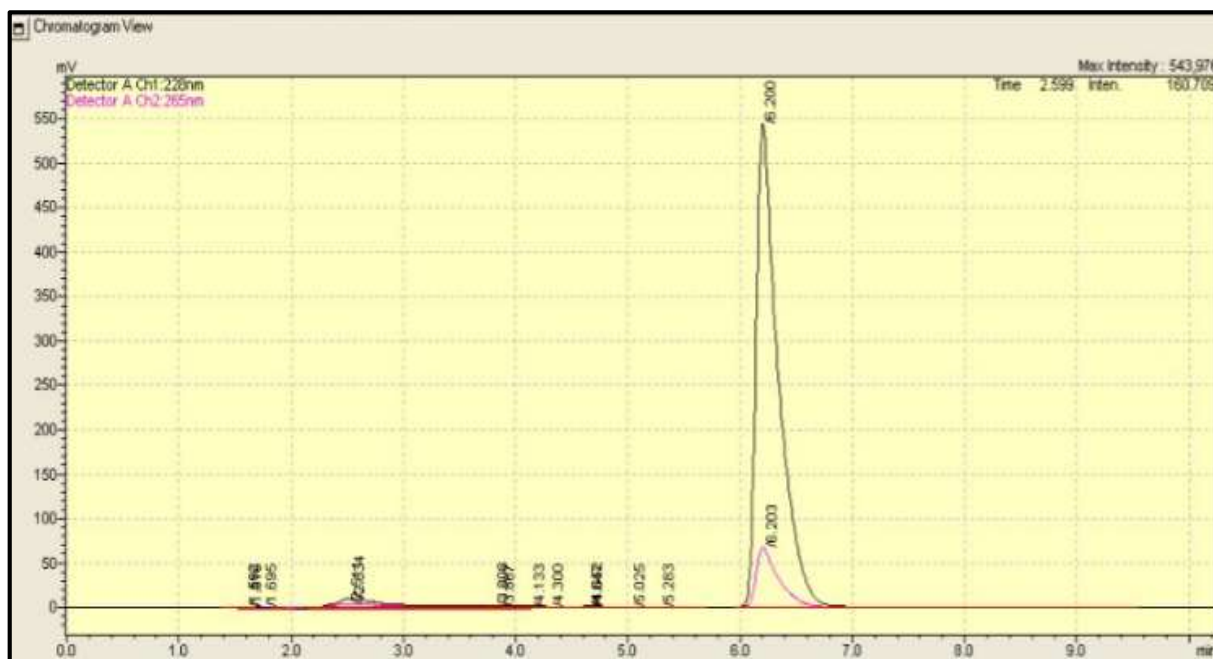


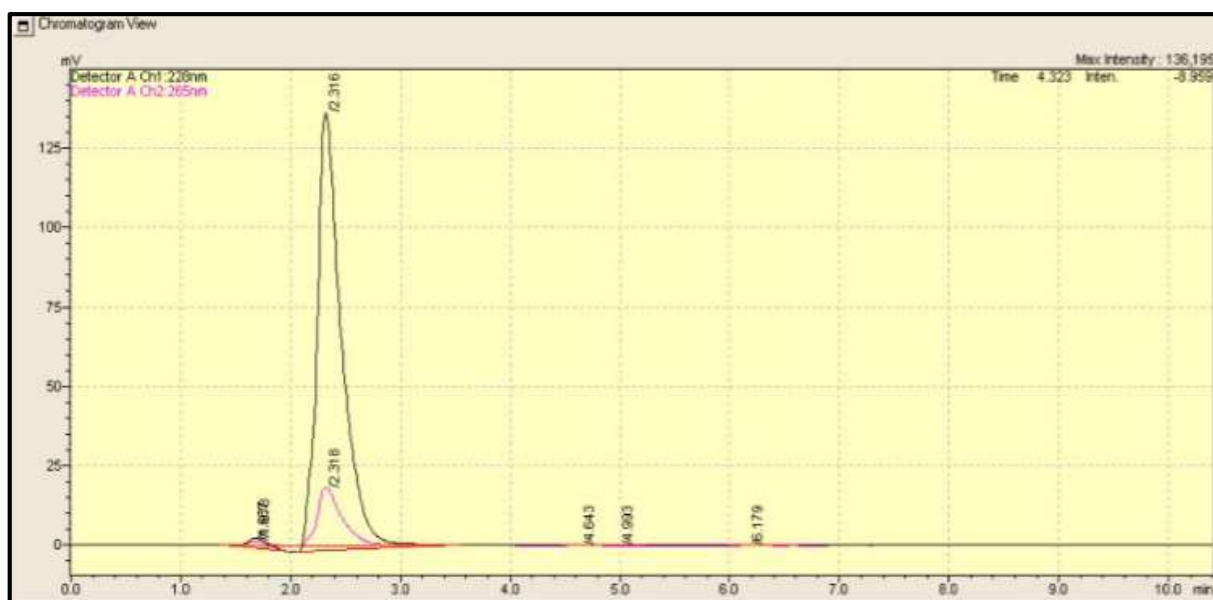
Figura 2. Comparação entre as curvas das cinéticas de oxidação de DEP por POA são obtidas pela representação gráfica da concentração de DEP (g L⁻¹) em função do tempo (Minutos) de C1 (●) pH 3, 10 MMOL H₂O₂, 15°C; C2 (○) pH 3, 30 MMOL H₂O₂, 15°C; C3 (▲) pH 11, 10 MMOL H₂O₂, 15°C; C4 (△) pH 11, 30 MMOL H₂O₂, 15°C; C5 (●) pH 3, 10 MMOL H₂O₂, 45°C; C6 (●) pH 3, 30 MMOL H₂O₂, 45°C; C7 (▲) pH 11, 10 MMOL H₂O₂, 45°C; C8 (▲) pH 11, 30 MMOL H₂O₂, 45°C; C9 (■) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C; C10 (■) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C; C11 (■) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C.

Os resultados obtidos na Figura 2 revelam que as maiores taxas de eliminação de DEP por POA, e os menores tempos requeridos para foto-oxidação de DEP foram na condição C9, (pH 7 – 20 MMOL de H₂O₂ - 30°C), 99,92% após 100 minutos e na C6, (pH 3 – 30 MMOL de H₂O₂ - 45°C), 98,42% após 100 minutos. Pode-se verificar a repetitibilidade das respostas, para C9, C10 e C11, os pontos centrais do delineamento, com taxas de eliminação de DEP de 96,18 e 98,17%, para C10 e C11, respectivamente, e tempos de foto-oxidação de 100 minutos para ambas. As cinéticas que apresentaram maior taxa de eliminação são em pH 3 e pH 7.

A Figura 3 mostra a evolução da degradação de DEP e a formação de compostos intermediários nos cromatogramas no tempo zero e após 100 minutos de aplicação do tratamento.



(a)



(b)

Figura 3. Cromatogramas da evolução da degradação de DEP pela aplicação de POA UV-C/H₂O₂ e formação de compostos intermediários apresentada pela área dada por mV (detector em 228 nm) versus minutos de corrida em Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE); (a) tempo zero; (b) após 100 minutos de aplicação de POA.

A Tabela 2 apresenta as respostas obtidas no tratamento por POA, a taxa de eliminação de DEP (Y_1), e o tempo da foto-oxidação total para 100% do micropoluinte (Y_2).

Tabela 2. Respostas da taxa de eliminação de DEP (Y_1); do tempo da foto-oxidação de DEP pelo POA (Y_2).

Cinéticas	Y_1 (%)	Y_2 (minutos)
C1	91,57	120
C2	94,13	80
C3	49,05	120
C4	64,45	120
C5	91,62	120
C6	98,42	100
C7	37,36	120
C8	71,66	120
C9	99,92	100
C10	96,18	100
C11	98,17	100

As taxas de eliminação de DEP por POA variaram para cada condição de tratamento e também foram obtidos tempos requeridos para foto-oxidação variando entre 80 minutos a 120 minutos.

A cinética C7 em pH 11, 10 MMOL de H_2O_2 , 45°C apresentou a mais baixa taxa de eliminação de DEP por POA 37,36% e em 120 minutos não conseguiu eliminar DEP do efluente sintético. Deste modo, pode-se avaliar que houve menor eficiência do processo em pH alcalino, mostrando que o pH é um parâmetro operacional influente para degradação de DEP, quando comparado a outras variáveis estudadas como a concentração de H_2O_2 e a temperatura. Assim, pode-se confirmar, quando verificamos que a C8, um ensaio em pH 11, 30 MMOL de H_2O_2 , 45°C, apresentou taxa de eliminação de DEP de 71,66%. Notou-se, portanto, que em mesma temperatura, a concentração de H_2O_2 foi mais influente na degradação, e assim a temperatura, então teve menor impacto que o pH.

Estudos utilizando o micropoluinte 2,4 clorofenol (2,4 DCP), revelaram que apenas 15% de remoção em 90 minutos, e nenhuma mineralização ocorreu nestas condições experimentais, 40 MMOL de H_2O_2 em pH 7 e ausência de irradiação UV-C, e no entanto 91% de 2,4 DCP pôde ser removido através de fotólise UV-C em 90 min. Já a eficiência de mineralização no final do tratamento foi de apenas 16%, indicando que a utilização de

tratamento UV-C por si só não foi suficiente na degradação efetiva de produtos intermediários da fotólise 2,4 DCP (KARCI et al., 2012).

Embora não existam grupos funcionais ionizáveis no lindano (γ -hexaclorociclohexano), o H_2O_2 ioniza com valores de pH mais elevados ($\text{pK}_a = 11,7$). A diminuição da taxa de reação em pH pode refletir uma produção menos eficiente de $\bullet\text{OH}$ devido à reação química ácido-base de H_2O_2 (NIENOW et al., 2008). Deste modo, para DEP, verificou-se uma incompleta mineralização por POA, também por não apresentar grupos funcionais ionizáveis com valores de pH elevados, e assim o H_2O_2 que ioniza, não produzindo $\bullet\text{OH}$ suficiente para o tratamento eficiente. A Figura 4 apresenta as cinéticas com a maior taxa de eliminação do micropolunete (C9) e a menor taxa de eliminação (C7).

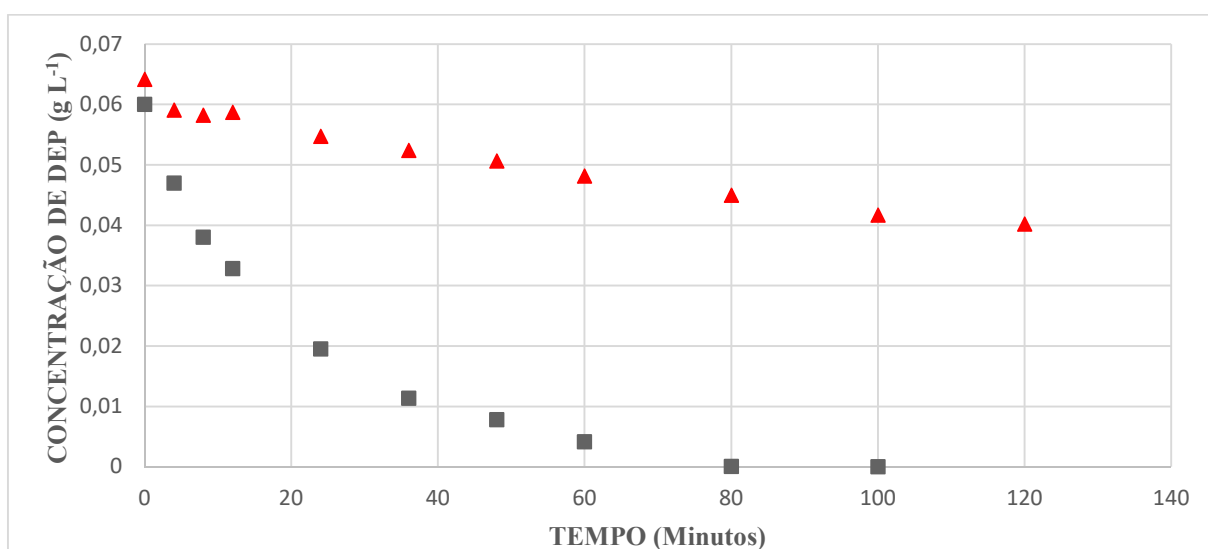


Figura 4. Evolução das cinéticas de POA, por meio da representação gráfica entre concentração de DEP (g L^{-1}) em função do tempo (Minutos) em comparação com os resultados positivos para eliminação de DEP como na C9 (■) pH 7, 20 MMOL H_2O_2 , 30°C); e negativos como na C7 (▲) pH 11, 10 MMOL H_2O_2 , 45 °C).

Estudos semelhantes foram realizados em soluções aquosas de γ -hexaclorociclohexano (lindano), em concentrações iniciais de H_2O_2 e lindano variaram de 0 a 20 MMOL e 0,21 a 0,22 μMOL , respectivamente, variando o pH de 3 a 11, e várias proporções de concentração de ácido húmico do Rio Suwannee (sul dos Estados Unidos) e ácido fúlvico foram dissolvidos nas soluções irradiadas. O lindano reagiu rapidamente a pH 7 e concentração inicial H_2O_2 de 1 MMOL. Assim, 90% do lindano foi destruído em aproximadamente 4 minutos nestas condições. Adicionalmente, em 15 minutos, todos os átomos de cloro foram convertidos em íon cloreto, indicando que os subprodutos orgânicos clorados não se acumulam. O reator foi caracterizado pela medição do fluxo de fótons ($7,04 \times 10^{-6} \text{ E s}^{-1}$) e a produção cumulativa de $\bullet\text{OH}$ durante a irradiação. Resultados semelhantes foram encontrados por NIENOW et al.

(2008), onde a produção de $\bullet\text{OH}$ cumulativa durante a irradiação foi a mais rápida a uma concentração de H_2O_2 inicial de 5 MMOL ($k = 0,77 \mu\text{MOL s}^{-1}$).

O lindano ainda continua sendo utilizado em aplicações comerciais agrícolas como inseticida e farmacêuticas (WALKER et al., 1999; DORSEY et al., 2005), embora não seja fabricado nos Estados Unidos desde 1976, permanecem preocupações sobre os seus efeitos na saúde humana e ocorrência no ambiente. Estimativas sugerem que a libertação total do isômero com potencil inseticida para o meio ambiente é de cerca de 10 Mt (LI; MACDONALD, 2005). Como resultado destes números de produção e a lenta taxa geral de transformação no ambiente (MILLER; PEDIT, 1992), os isômeros de lindano têm sido amplamente detectados em amostra ambiental de água, sedimento e organismo. Devido à contaminação potencial da água, existe uma necessidade de desenvolver abordagens tecnológicas para destruir rapidamente lindano em água e métodos de oxidação fotoquímica têm se apresentado como promessa. Embora ocorra em exposições de lindano a taxas muito lentas de fotólise direta, este reagiu rapidamente através de fotólise indireta sob condições fotooxidativa. (NIENOW et al., 2008).

Algumas pesquisas com ftalatos DEP e dimetil ftalato (DMP) (XU et al., 2007; MEDELLIN-CASTILLO et al., 2013, GANI e KAZMI, 2016), relatam que a eficiência do processo é afetada pela concentração em H_2O_2 , pela intensidade da radiação UV e pelo pH. Concentração de H_2O_2 e intensidade da radiação UV tem relação direta com a eficiência do processo para aumentar a produção de radicais hidroxila em seu aumento (XU et al., 2007). O aumento do pH também aumenta a degradação do ftalato através de mais formação de radicais hidroxila, no entanto um aumento adicional no pH pode ter efeito de eliminação nos radicais hidroxila devido à auto-decomposição de H_2O_2 (Equação 2) ou à sua decomposição por ânion hidroperóxido (Equação 3) (ALEBOYEH et al., 2005).



XU et al. (2009) relataram aumento na taxa de da constante de primeira ordem para degradação de DMP de $0,04 \text{ min}^{-1}$ a $0,1 \text{ min}^{-1}$, quando o pH foi aumentado de 2,5 para 4, enquanto que diminuiu ainda para $0,02 \text{ min}^{-1}$ a um pH de 11. Usando H_2O_2 como um oxidante com UV tem um número de outras vantagens, já que é um produto químico que pode ser armazenado facilmente e tem mais estabilidade térmica (LEGRINI et al., 1993). O radical hidroxila é de dois por molécula de H_2O_2 e comercialmente o H_2O_2 é facilmente disponível. Por seus procedimentos operacionais simples, requer um mínimo investimento de capital na

operação do sistema de reator. Neste contexto da aplicabilidade de POAs, da mesma forma que ao se tratar o efluente por UV/H₂O₂, os POAs baseados na ozonização, também tem ação dos radicais hidroxila reduzida pela matéria orgânica na solução, o que diminui a eficiência do processo. MEDELLIN-CASTILLO et al. (2013) relataram que pela aplicação de UV/H₂O₂ ocorre 100% remoção de DEP de água ultrapura em 60 minutos, enquanto que a remoção foi de 37% em águas superficiais, 21% em águas residuais. Isso pode sugerir que o uso de tal processo na fase de pós-tratamento numa instalação de tratamento de águas residuais após remoção de grande parte do conteúdo orgânico na fase de tratamento secundário. Já com aplicação de O₃/H₂O₂, ocorre 100% remoção de DEP de água ultrapura em 60 minutos, enquanto que a remoção foi de 43% em águas residuais.

3.2 Resultados da análise estatística: superfícies resposta

Através dos resultados obtidos, foram calculados os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 3 e obtidas as superfícies de resposta que estão apresentadas na Figura 5.

Os resultados obtidos revelaram que o coeficiente de regressão foi significativo ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$) para o pH. Analisando a Tabela 3 para resposta Y₁ (taxa de eliminação de DEP), verificamos que o coeficiente de regressão apresentou diferença significativa, sendo o $p < 0,05$ para a média, ($p = 0,00103$), conforme nos mostra o Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados apresentado na Figura 6, e a porcentagem de variação explicada (R^2) de 74,96%.

Tabela 3. Coeficientes de regressão para a resposta Y₁ (taxa de eliminação de DEP por POA).

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro padrão	t(4)	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	81,1403	5,2636	15,41519	0,000103	66,5261	95,75459
(x ₁) [H ₂ O ₂]	7,3826	6,1721	1,19611	0,297708	-9,7541	24,51935
(x ₂) pH	-19,1521	6,1721	-3,10297	0,036117	-36,2889	-2,01536
(x ₃) Temperatura	-0,0161	6,1721	-0,00261	0,998042	-17,1529	17,12063
x ₁ e x ₂	5,0432	6,1721	0,81708	0,459754	-12,0936	22,17991
x ₁ e x ₃	2,8910	6,1721	0,46839	0,663889	-14,2457	20,02775
x ₂ e x ₃	-1,1023	6,1721	-0,17859	0,866942	-18,2390	16,03447

As superfícies de resposta (Figura 5) confirmam os dados obtidos experimentalmente, já que os valores maiores para a taxa de eliminação de DEP por POA ocorreram para os menores valores de pH e maiores valores de concentração de H_2O_2 . O efeito é positivo, para esta variável, ou seja, diretamente proporcional, quando há aumento da concentração de H_2O_2 , tem-se aumento da taxa de eliminação de DEP por POA. O pH, entretanto, tem efeito negativo, inclusive mais impactante que a concentração de H_2O_2 , e mais impactante ainda que a temperatura. Tanto a concentração de H_2O_2 como o efeito da concentração de H_2O_2 e a temperatura juntas tem ambos efeitos positivos na taxa de eliminação com ação diferenciada. Embora a temperatura entre as variáveis principais tenha efeito negativo, o seu impacto é muito menor.

Entretanto, MEDELLIN-CASTILLO et al. (2013) descreveu que os dados de decaimento da concentração experimental variaram de $4,5 \cdot 10^{-5}$ a $4,5 \times 10^{-4}$ MOL ($10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$) por fotodegradação de DEP com luz UV lâmpada de mercúrio de baixa pressão (TNN 15/32 Heraeus 15 W), a um comprimento de onda de 254 nm, em valores de pH de 2,3 3,4, 6,2 e 8,1 e em concentração de H_2O_2 na solução reacional variando de 0,15 a 3 MMOL, quase se sobrepuseram uns aos outros independentemente do pH da solução, o pH não afetou significativamente a cinética de degradação da DEP. Deste modo, pode-se deduzir que a interação entre o pH e a concentração de H_2O_2 é afetada pela redução da concentração de H_2O_2 . Então, o efeito da concentração tem impacto positivo, enquanto o do pH é negativo para a fotodegradação de DEP e para a interação entre estas variáveis, a concentração de H_2O_2 teve impacto mais relevante.

A taxa de degradação da DEP foi consideravelmente aumentada por adição à solução reacional de H_2O_2 , conforme estudo de BAXENDALE e WILSON (1957) e XU et al. (2007), onde uma concentração inicial de H_2O_2 de 0,15 MM, teve valor de k_{DEP} de $6,34 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, que foi 15 vezes maior que a do k_{DEP} por meio de fotodegradação direta de DEP. Este aumento pode ser atribuído a geração de radicais $\bullet\text{OH}$, que quebram as moléculas de DEP em subprodutos de menor peso molecular. Os radicais $\bullet\text{OH}$ foram gerados pela decomposição de H_2O_2 pela luz UV.

Segundo BARAKAT et al. (2005), o estudo da oxidação fotocatalítica com o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$ é muito mais eficaz do que UV/TiO_2 ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ sozinho. Afirmam que a eficiência da degradação fotocatalítica do fenol foi melhorada de 30 para 97% devido à presença de H_2O_2 . Assim como para DEP, pode-se verificar que neste estudo comparativo de fotodegradação por oxidação fotocatalítica com os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$, UV/TiO_2 e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ de compostos fenólicos, correlacionou os sistemas de POAs com fase heterogênea e

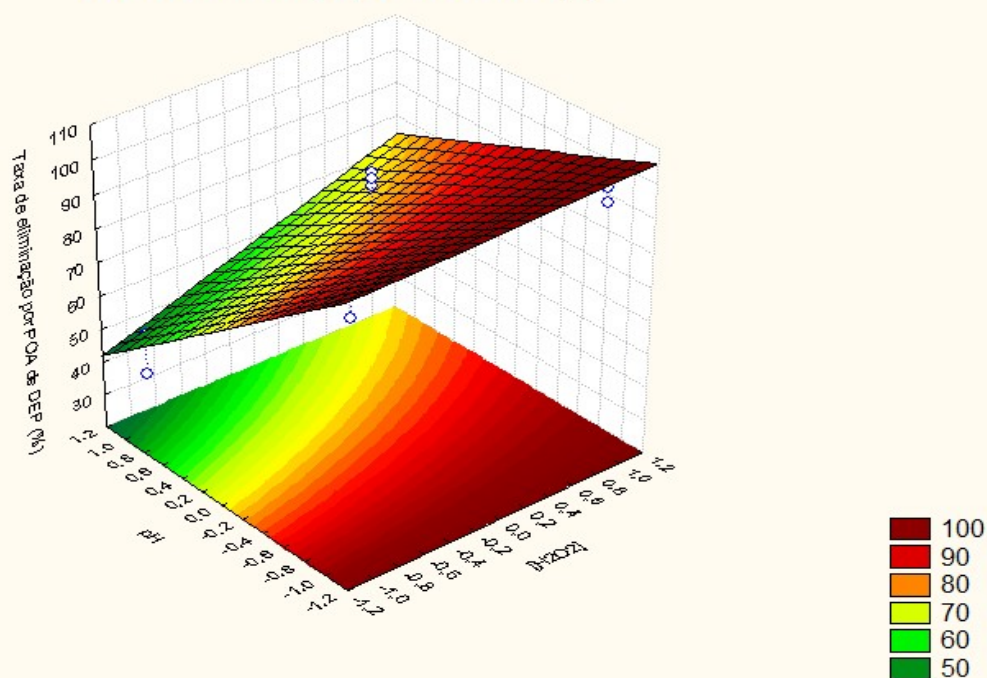
o de fase homogênea, e à medida que a concentração de H_2O_2 aumenta, mais radicais hidroxila são produzidos e a taxa de oxidação do fenol aumenta. Com alta concentração de H_2O_2 ($\geq 10^{-2}$ MOL), as atmosferas O_2 ou N_2 não são fatores importantes para a oxidação do fenol no sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$.

Devido à preocupação com subprodutos clorados do tratamento de águas residuais e a publicação do US Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine (HAUSCHILD; BRATT, 2005), a remoção de 3-cloro-1,2 propanediol (3-MCPD) de amostras de água deu-se por métodos de hidrólise e fotólise. Dos métodos examinados, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ mostrou-se a maneira mais rápida de remover o 3-MCPD da água, o POA faz a conversão quase completa em poucos minutos, enquanto que a hidrolisação em temperatura razoável leva vários meses (NIENOW et al., 2009).

LAU et al. (2005) estudaram a degradação pela fotólise UV (254 nm) de dibutil ftalato (DBP) (em escala de laboratório em solução sintética e água ultrapura), observaram que a remoção de DBP (4 μM) ocorreu completamente em 90 min; as vias de reação da degradação da DBP são diferentes em diferentes valores de pH, os mecanismos de reação são a catálise ácida a pH 3, hidrólise e reação de oxidação/redução da cadeia butila a pH 5 e catálise básica a pH > 7. Já em estudo de POA realizado por XU et al. (2009) pela aplicação de $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ na degradação de dimetil ftalato (DMP) (em escala de laboratório em solução sintética e água ultrapura), observaram que a oxidação direta com H_2O_2 não oxida DMP (tempo de reação 3 horas); a constante de velocidade de primeira ordem aumenta com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 (2,5-40 mg L^{-1}), contudo, uma concentração mais elevada provoca a eliminação de radicais $\bullet\text{OH}$; a degradação de DMP diminui com o aumento da sua concentração em uma tendência exponencial; A constante de velocidade da primeira ordem aumentou com o aumento do pH (2,5-4), mas diminuiu com pH mais elevado.

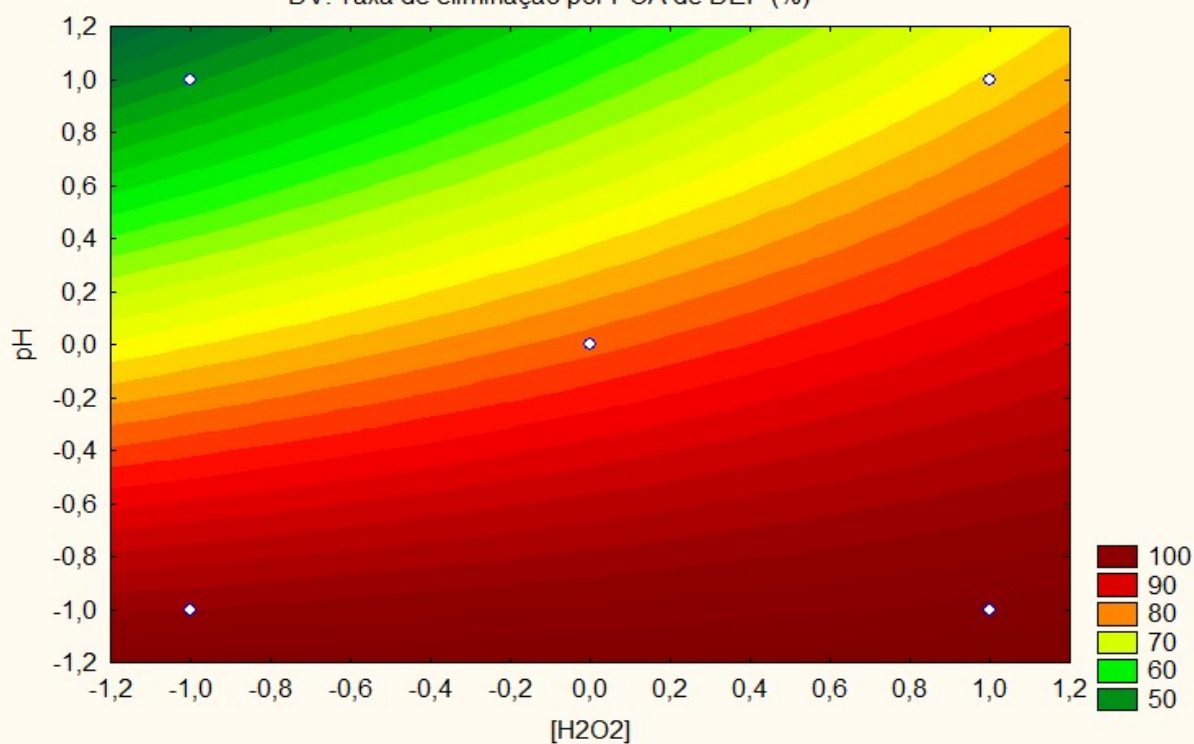
CHUNG; CHEN (2009) em estudo de aplicação de POA UV/TiO_2 para degradar de di-2-etilhexil ftalato (DEHP) (em escala de laboratório em solução sintética e água ultrapura), confirmam que a degradação fotocatalítica de DEHP seguiu cinética de primeira ordem (taxa constante de 0,0198 h^{-1} e $t_{1/2} = 0,58$ h de 75 $\mu\text{g L}^{-1}$ (DEHP) e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ TiO_2); a eficiência de degradação diminuiu com o aumento da concentração (25 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$); a remoção ótima foi de 95,2% a 75 $\mu\text{g L}^{-1}$; entretanto, a degradação do DEHP aumentou com pH mais elevado e pH mais baixo devido à hidrólise catalítica ácida e básica, respectivamente; e também a quantidade de fotocatalisador aumentou a degradação até uma quantidade ótima (100 $\mu\text{g L}^{-1}$) devido à saturação da superfície em excesso de dosagem; e assim como para POA na degradação de DEP com $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, o efeito não significativo da temperatura (20 - 40°C) na degradação.

Fitted Surface; Variable: Taxa de eliminação por POA de DEP (%)
 2**(3-0) design; MS Residual=304,7674
 DV: Taxa de eliminação por POA de DEP (%)

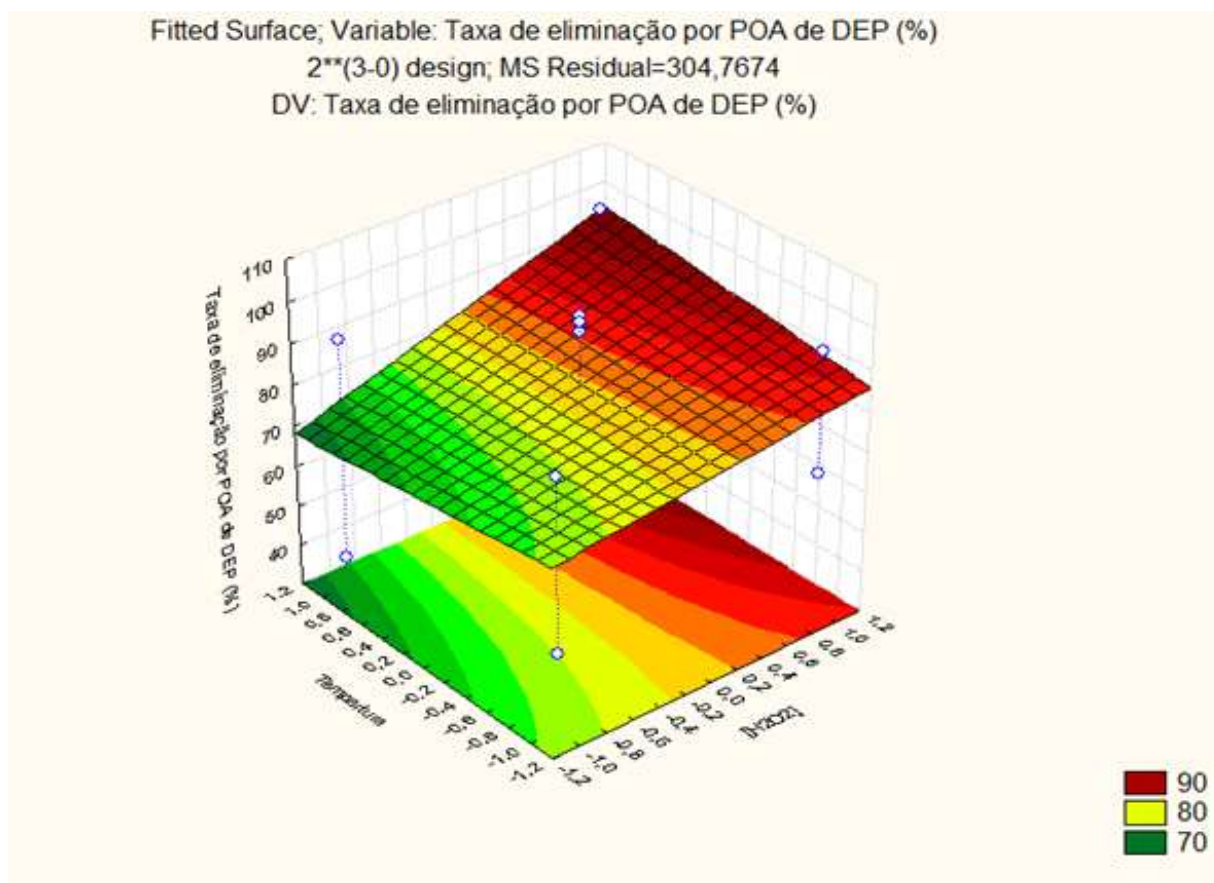


(a)

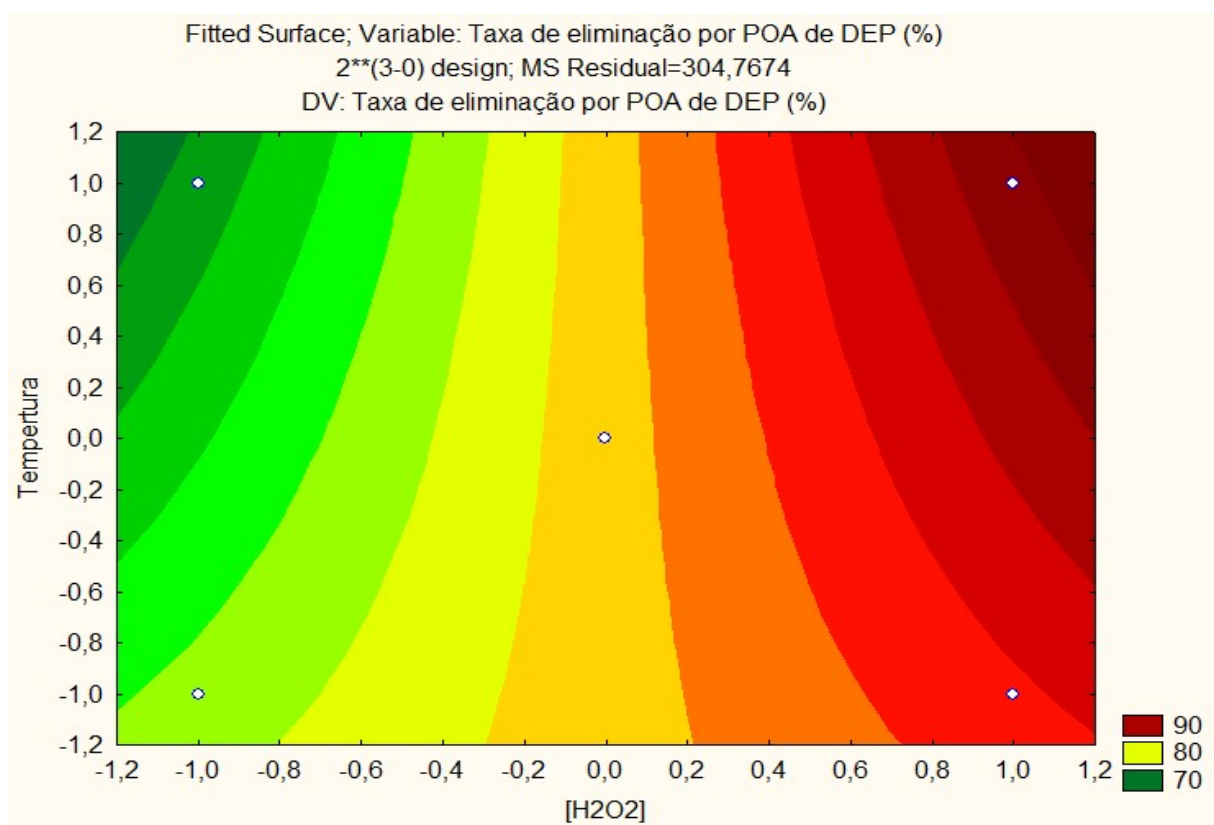
Fitted Surface; Variable: Taxa de eliminação por POA de DEP (%)
 2**(3-0) design; MS Residual=304,7674
 DV: Taxa de eliminação por POA de DEP (%)



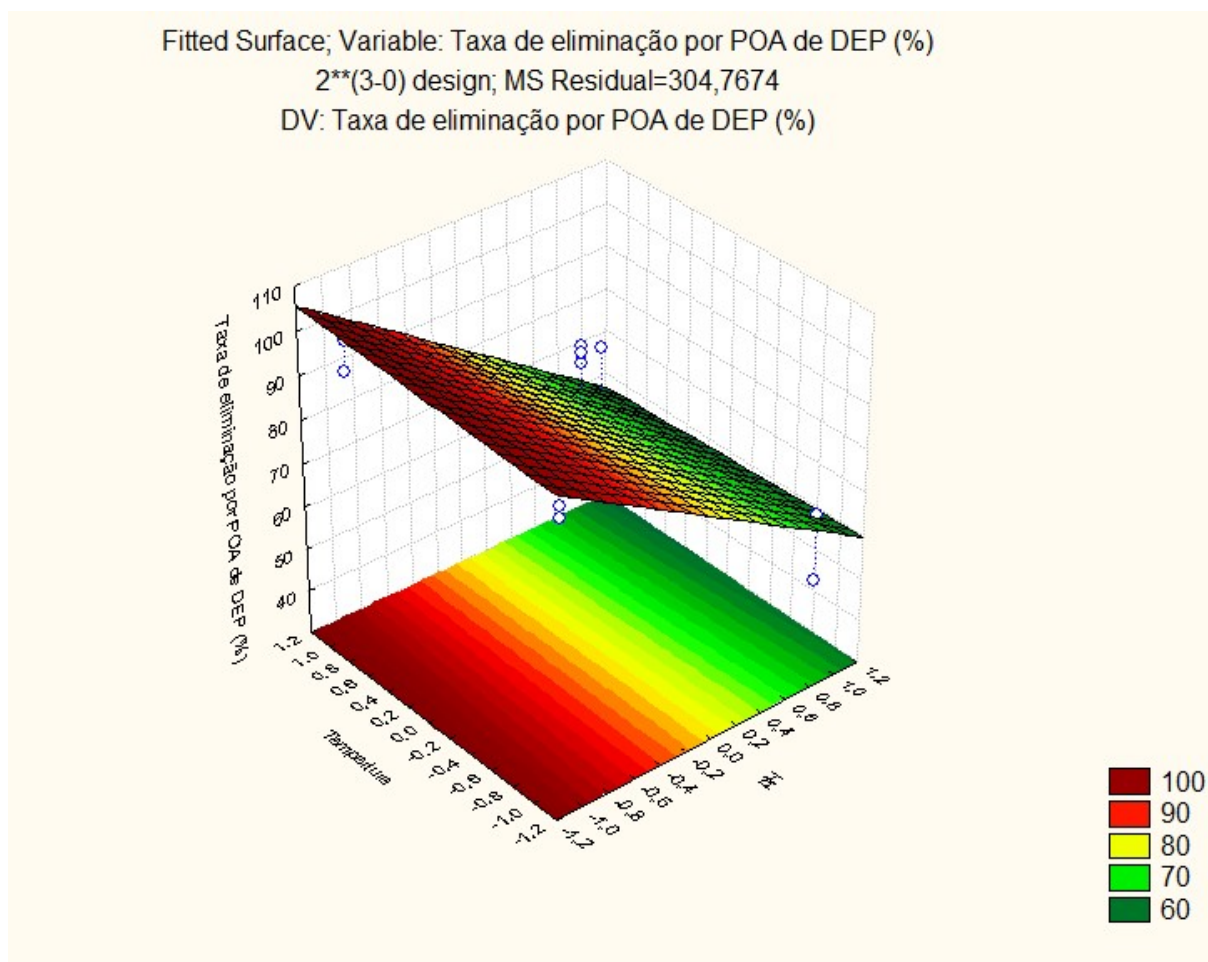
(b)



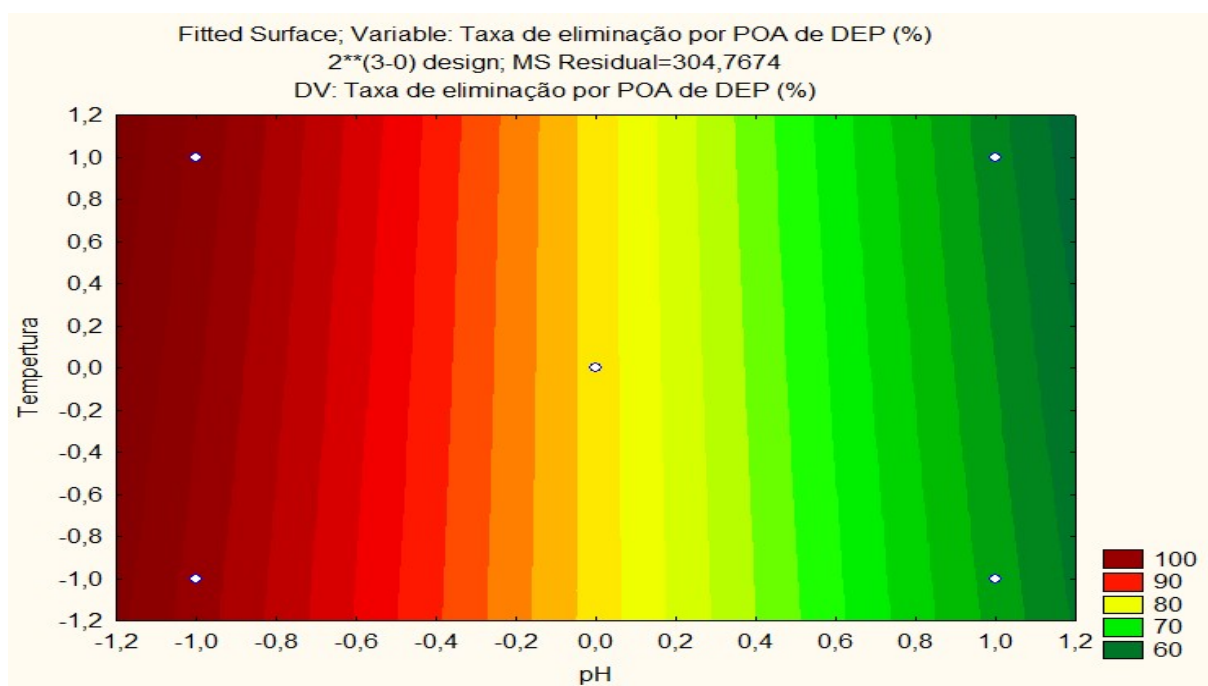
(c)



(d)



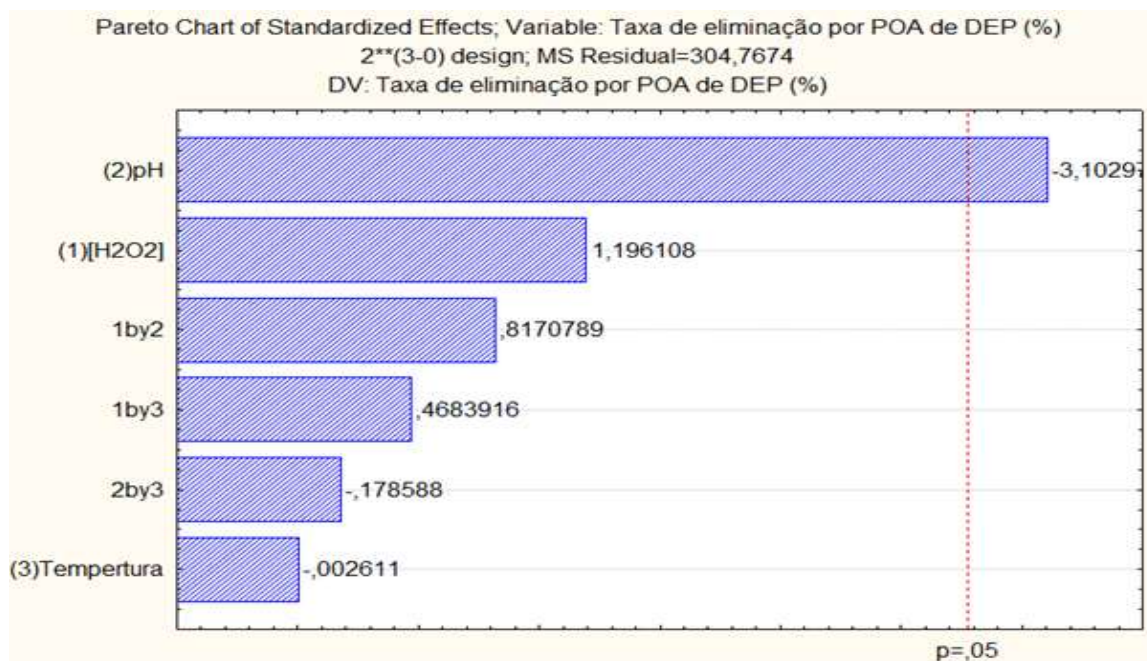
(e)



(f)

Figura 5. (a) Superfície de resposta e (b) curva de contorno para Taxa de eliminação de DEP (%) por POA (Y_1) em função do pH e da concentração de H_2O_2 (MMOL); (c) Superfície de resposta e (d) curva de contorno para

Taxa Taxa de eliminação de DEP (%) por POA (Y_1) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentração de H_2O_2 (MMOL); (d) Superfície de resposta e (e) curva de contorno (c) Taxa de eliminação de DEP (%) por POA (Y_1) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e do pH.



Estimativa de efeito padronizado (valor absoluto)

Figura 6. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para resposta Y_1 (taxa de eliminação de DEP (%) por POA).

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, foi observada uma degradação rápida de DEP nos ensaios em pH 7 (C9 – pH 7, 20 MMOL) e pH 3 (C6 – pH 3, 30 MMOL) acompanhada de temperaturas medianas e elevadas, 30 e 45°C , conforme o planejamento fatorial que variou entre 15, 30 e 45°C . A degradação completa de DEP, entretanto, não ocorre em pH 11 (básico), logo se pode deduzir que a mineralização foi incompleta nestas condições experimentais. A análise estatística confirma que o pH é a variável que apresenta diferença significativa nos tratamentos ($p > 0,05$), sendo o impacto das variáveis na seguinte ordem decrescente: pH > concentração de H_2O_2 > temperatura.

Durante a aplicação de POA, uma liberação imediata de intermediários foi evidente, assim que os processos de tratamento foram iniciados, verificados através dos picos nos cromatogramas. Deste modo, pode-se sugerir uma investigação destes compostos formados, em

estudos posteriores, visto que não se sabe a evolução de toxicidade destes compostos até sua completa mineralização ao final dos tratamentos. Então, pode se concluir que de um modo geral os ensaios de POA UV-C/H₂O₂ provaram ser eficazes e rápidos na eliminação de DEP proveniente de efluente sintético contendo concentrações significativas de DEP, bem acima, das regulamentadas pela comunidade europeia, 1,3 µg L⁻¹ em efluente a ser lançado no corpo receptor, já que DEP foi classificada como substância prioritária.

AGRADECIMENTO

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás – FAPEG, Brasil, pela bolsa concedida ao projeto nº 201510267000963.

REFERÊNCIAS

- ALEBOYEH, A.; MOUSSA, Y.; ALEBOYCH, H. The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of acid blue. *Dyes and Pigments* 2005;66:129-34.
- ARSLAN-ALATON, I.; AYTEN, N.; OLMEZ-HANCI, T. Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010;96:208-17.
- BARAKAT, M. A.; TSENG, J. M.; HUANG, C. P. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005;59(1-2):99-104.
- BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society* 1957;53:344-56.
- BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF: MS, 2011, 5p.
- BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº357, de 17 de março de 2005, alterada pela Resolução nº410/2009, alterada pela Resolução nº430/2011. Resolução nº430 de

13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, completa e altera a Resolução nº357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF: MMA, 2011, 9p.

BEKBOLET, K.; ÇINAR, Z.; KILIÇ, M.; UYGUNER, C. S.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E. Photocatalytic oxidation of dinitronaphthalenes: theory and experimete. *Chemosphere* 2009;75:1008-14.

CALL, D. J.; MARKEE, T. P.; GEIGER, D. L.; BROOKE, L. T.; VANDERVENTER, F. A., COX, D. A., GENISOT, K. I., ROBILLARD, K. A. GORSUCH, J. W.; PARKERTON, T. F.; REILEY, M. C.; ANKLEY, G. T.; MOUNT, D. R. An assessment of the toxicity of phthalate esters to freshwater benthos. 1. Aqueous exposures. *Environmental Toxicology Chemistry* 2001;20:1798-1804.

CHUNG, Y. C.; CHEN, C. Y. Degradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) by TiO₂ photocatalysis. *Water Air Soil Pollution* 2009;200:191–98.

DORSEY, A.; WILSON, J.; ASHIZAWA, A.; BOSCH, S.; CITRA, M.; QUINONES-RIVERA, A.; LUMPKIN, M.; RHOADES, J.; LLADOS, F. Toxicological profile for alpha, beta, gamma, e delta-hexachlorocyclohexane. US Department of Health and Humam Services: agency for toxic substances and disease registry, Atlanta, GA, 2005:1-377.

FABJAN, E.; HULZEBOS, E.; MENNES, W.; PIERSMA, A. H. A category approach for reproductive effects of phthalate. *Critical Review in Toxicology* 2006;36:695–726.

GANI, K. M.; KAZMI, A. A. Phthalate contamination in aquatic environmental: a critical review of the process factors that influence their removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Tecnology* 2016;0:1–38.

HAUSCHILD, V. D.; BRATT, G. M. Prioritizing industrial chemical hazards. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 2005; 68:857-76.

J-LEE, Y.; HAN, H.; KIM, S. H.; YANG, J. W. Combination of electrokinetic separation and electrochemical oxidation for acid dye removal from soil. *Separation Science and Technology* 2009;44:2455-69.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBOLET, M. Trasformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: oxidation products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2012;230:65-73.

LATINI, G. Monitoring phthalate exposure in humans, *Clinica Chimica Acta* 2005;361:2005,20–29.

LAU, T. K.; CHU, W.; GRAHAM, N. The degradation of endocrine disrup tor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: a photolysis and product study. *Chemosphere* 2005;60:1045-53.

- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 1993;93(2):671-98.
- LI, Q.; XU, J.; LIANG, P. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples. *Analytica Chimica Acta* 2008;609:53-58.
- LIU, W.; ANDREWS, S. A.; STEFAN, S. A.; BOLTON, J. R. Optimal methods for quenching H_2O_2 residuals prior to UFC testing. *Water Research* 2003;37(15):3697-703.
- MEDELLIN-CASTILLO, N. A.; PÉREZ-OCAMPO, R.; LEYVA-RAMOS, R.; SANCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; MÉNDEZ-DÍAZ, J. D. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{O}_3/\text{activated carbon}$). *Science of The Total Environment*. 2013;142:25-35.
- MILLER, C. T.; PEDIT, P. A. Use of a reactive surface diffusion model to describe apparent sorption desorption hysteresis and abiot degradation of lindane in a subsurface material. *Environmental Science & Technology* 1992;26:1417-27.
- MOUNTEER, A. H.; PEREIRA, R. O.; MORAIS, A. A.; RUAS, D. B.; SILVEIRA, D. S. A.; VIANA, D. B.; MEDEIROS, R. C. Advanced oxidation of bleached eucalypt kraft pulp mill effluente. *Water Science and Technology* 2007;55(6) 109-16.
- NET, S.; SEMPÉRÉ, R.; DELMONT, A.; ANDREA PALUSELLI, A.; OUDDANE, B. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environmental Science & Technology* 2015:1-17.
- NIENOW, A. M.; POYER, I. C.; HUA, I.; JAFVERT, C.T. Hydrolysis and H_2O_2 -assisted UV photolysis of 3-chloro-1,2 propanediol. *Chemosphere* 2009;75(8):1015-20.
- NIENOW, A. M.; BEZARES-CRUZ, J. C.; POYER, I. C. HUA, I.; JAFVERT, C. T. Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of lindane. *Chemosphere* 2008;72:1700-05.
- OLIVEIRA, T. F. Etude d'un procédé de depollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phthalates em phase aqueuse. 2011. 209p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Orléans, Orléans, 2011.
- OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; BASAR, G. Multivariate analysis of anionic, cationic and nanionic textile surfactant degradation with the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ process by using the capabilities of response surface methodology. *Journal Hazardous Materials* 2011;185:193-203.
- RAJ, C. B. C.; QUEN, H. I. Advanced oxidation process for wastewater treatment optimization of $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process through statistical technique. *Chemical Engineering Science* 2005;60:5305-11.

- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. 2 ed. Revisada e ampliada. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358p.
- RUAS, D. B.; MOUTEER, A. H.; LOPES, A. C.; GOMES, B. L.; BRANDÃO, F. D.; GIRONDOLI, L. M. Combined chemical biological treatment of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. *Water Science and Technology* 2007;55(6):143-50.
- SÁ, M. C. Desenvolvimento de método analítico por cromatografia líquida para determinação de ftalatos em plásticos. 2013. 62p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Brasil, 2013.
- SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Applications of high performance liquid chromatography for the study of emerging organic pollutants. *Química Nova* 2011;34(4):665-76.
- WALKER, K.; VALLERO, D. A.; LEWIS, R. G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environmental Science & Technology* 1999;33:4325-32.
- XU, B. GAO; N.; CHENG, H.; XIA, S.; RUI, M.; ZHAO, D. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process. *Journal Hazardous Materials* 2009;162:954-59.
- XU, B. GAO; N.; SUN, X.; XIA, S.; RUI, M.; SIMMONNOT, M.; CAUSSERAND, C.; ZHAO, J. Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂. *Journal Hazardous Materials* 2007;139:132-9.

CAPÍTULO IV
ARTIGO III

**UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS EM PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) NA ELIMINAÇÃO DO
MICROPOLUENTE DIETIL FTALATO (DEP): CARACTERIZAÇÃO E
INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS, ESTUDO
CINÉTICO**

USE OF POROUS MATERIALS IN ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES
(AOP) IN THE ELIMINATION OF THE DIETIL PHTHALATE
MICROPOLUENT (DEP): CHARACTERIZATION AND INFLUENCE OF
OPERATIONAL PARAMETERS, KINETIC STUDY

Maria Carolina de Almeida¹, Tatianne Ferreira de Oliveira², Fernando de Sá Pereira³

^{1,2} School of Agronomy and Food Engineering, Federal University of Goiás- UFG, Km-0,
Caixa Postal 131, CEP 74690-900, Goiânia, Brasil.

³Federal Institute of Education, Science and Technology of Goiás - IFG, Vale das Goiabeiras,
CEP 75400-000, Inhumas, Brasil.

*Corresponding authors: maria.almeida@ifg.edu.br

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) NA ELIMINAÇÃO DO MICROPOLUENTE DIETIL FTALATO (DEP)

USE OF POROUS MATERIALS IN ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES (AOP) IN THE ELIMINATION OF THE DIETIL PHTHALATE MICROPOLUENT (DEP)

RESUMO

Neste estudo, verificou-se o desempenho do tratamento para eliminação do micropoluentes dietil ftalato (DEP) em efluente sintético pela aplicação da acoplagem de processo oxidativo avançado (POA) – UV-C/H₂O₂ com adsorção em carvão ativado (CA), UV-C/H₂O₂/CA, e os comparou isoladamente. O estudo das cinéticas de adsorção e oxidação, seguiu delineamento fatorial de onze ensaios para compreender o fenômeno de adsorção e oxidação de DEP pela acoplagem UV-C/H₂O₂/CA nas condições do planejamento experimental com 0,4 g de CA. Deste modo, verificou-se influência da concentração de H₂O₂, pH, temperatura, e seus efeitos. As condições experimentais com maiores resultados foram nos ensaios C9, C10 e C11, que apresentaram, aproximadamente, 95,82; 98,41; 96,90% de taxa de eliminação de DEP, em pH 7, com 20 MMOL de H₂O₂ a 30°C em 60 minutos, respectivamente. Para a taxa de eliminação de DEP (%) ocorreu diferença significativa para o pH com ($p < 0,05$) e os pontos centrais apresentaram repetibilidade dos resultados. Aplicou-se a melhor condição em água de torneira e em efluente sintético multicomponentes dopados com DEP e DEP e fenol, respectivamente. O estudo da contribuição das fases heterogênea e homogênea revelou maior percentual de eficácia da fase homogênea, entretanto existe atividade catalítica de CA determinada pela aplicação de inibidor de radicais (t-Butanol). A análise Termogravimétrica (TGA) de CA determinou a massa dos produtos adsorvidos no CA. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou a possibilidade de reuso do CA, devido as propriedades texturais terem sido mantidas. Logo, a acoplagem de POA e CA, e aplicados isoladamente como propostas de tratamento de eliminação de DEP em efluente são eficientes.

PALAVRAS-CHAVE: efluente, dietil ftalato, adsorção, carvão ativado, processo oxidativo avançado, UV-C/H₂O₂, acoplagem UV-C/H₂O₂/CA.

ABSTRACT

In this study, the performance of the treatment for the elimination of the micropollutant diethyl phthalate (DEP) in synthetic effluent was verified by applying the advanced oxidative process coupling (AOP) - UV-C/H₂O₂ with adsorption in activated charcoal (AC), UV-C/H₂O₂/AC, and compared them in isolation. The study of the kinetics of adsorption and oxidation, followed a factorial design of eleven tests to understand the phenomenon of adsorption and oxidation of DEP by coupling UV-C/H₂O₂/AC under the conditions of the experimental design with 0.4 g of AC. In this way, influence of H₂O₂ concentration, pH, temperature, and its effects were verified. The experimental conditions with the highest results were in the C9, C10 and C11 tests, which presented approximately 95.82; 98.41; 96.90% rate of DEP elimination, at pH 7, with 20 MMOL of H₂O₂ at 30 in 60 minutes, respectively. For the elimination rate of DEP (%) there was a significant difference for pH with ($p < 0.05$) and the central points presented repeatability of the results. The best condition in tap water and in the multi-component synthetic effluent doped with DEP and DEP and phenol, respectively, was applied. The study of the contribution of heterogeneous and homogeneous phases revealed a higher percentage of homogeneous

phase efficacy, however, there is catalytic activity of AC determined by the application of radical inhibitor (t-Butanol). The thermogravimetric analysis (TGA) of AC determined the mass of the adsorbed products in the CA. Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed the possibility of AC reuse, because the textural properties were maintained. Therefore, the coupling of AOP and AC, and applied in isolation as proposals for treatment of DEP elimination in effluent are efficient.

KEY WORDS: effluent, diethyl phthalate, adsorption, activated carbon, advanced oxidative process, UV-C/H₂O₂, UV-C/H₂O₂/AC coupling.

1. INTRODUÇÃO

Os ftalatos são ésteres do ácido ftálico e um grupo de produtos químicos que causam preocupações ambientais graves devido ao seu risco ecotoxicológico potencial (NET et al., 2015; GANI; KAZMI, 2016; WANG et al., 2017). Os ftalatos são utilizados principalmente como aditivos plásticos, especialmente em cloreto de polivinilo plastificado (PVC), bem como na produção de tintas e vernizes, adesivos, lubrificantes e cosméticos (MEDELLIN-CASTILLO et al., 2013). Devido ao fato de não estarem ligados na sua matriz, os ésteres de ftalato eluem para o meio ambiente e estão entre os poluentes mais abundantes (LATINI, 2005; FABJAN, 2006). Os ftalatos são conhecidos por serem substâncias químicas que causam risco à saúde humana, uma vez que foram associados a defeitos congênitos, danos aos órgãos, infertilidade e câncer. Eles também são conhecidos por estar entre os compostos desreguladores endócrinos presentes em água (VENKATA-MOHAN et al., 2007), têm demonstrado ser agudamente tóxicos em modelos animais ou em seres humanos, mas os estudos crônicos em modelos animais, principalmente os roedores, revelaram toxicidade reprodutiva (HOPPIN et al., 2002; SHEA, 2003; LATINI, 2005; HAUSER; CALAFAT, 2005; LATINI et al., 2006).

A Comunidade Europeia (CE), após consulta do Scientific Committee on Cosmetics and Non-food Products (SCCNFP), classificou recentemente o dibutil ftalato (DBP) e o di-2-etilhexil ftalato (DEHP) como toxinas reprodutivas da categoria 2 e proibiu a sua utilização em produtos cosméticos na União Europeia (UE) (SCCNFP, 2010; EC, 2004).

A biodegradação de ftalatos por lamas ativadas sob condições aeróbicas e anaeróbicas tem sido demonstrada em vários trabalhos (LIANG et al., 2007, ROSLEV et al., 2007, WU et al. 2007). No entanto, a biodegradação requer muito tempo para concentração de ftalato inofensivo e microorganismos mal poderiam biodegradar ou removê-los completamente de solução aquosa (MEDELLIN-CASTILLO et al., 2013).

A adsorção em carvão ativado (CA) é um processo apropriado para remover compostos orgânicos de água potável. Os CAs podem ser utilizados como materiais adsorventes no tratamento de água, no controle da emissão de poluentes, na purificação e armazenamento de gases, catalisadores e suportes catalíticos (SCHETINO JR et al., 2007; OLIVARES-MARÍN et al., 2006). Em geral, o processo de adsorção envolve a acumulação de moléculas de um adsorvato sobre a superfície exterior e interior do poro de um adsorvente. Este fenômeno superficial é uma manifestação de interações entre os três componentes, o adsorvente, o adsorvato e o solvente.

O processo oxidativo avançado (POA) é considerado um tratamento terciário alternativo de micropoluentes perigosos e/ou tóxicos, baseados na formação de espécies reativas radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Os POAs têm sido utilizados para o tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos (KARCI et al., 2012), na maioria das vezes sem criar problemas de resíduos secundários (BEKBOLET et al., 2009; J-LEE et al., 2009; ARSLAN-ALATON et al., 2010; OLMEZ-HANCI et al., 2011). Contudo, ainda não foram superadas grandes limitações da sua aplicação em grande escala: os seus custos de capital e de exploração são ainda relativamente elevados e, em alguns casos, os produtos de oxidação são mais biotóxicos do que os compostos de borracha (OLLER et al., 2011; KREBEL et al., 2011; RIZZO, 2011).

Alguns estudos revelam que um processo híbrido que combina elevada capacidade de oxidação e a elevada capacidade de adsorção do CA pode ser um processo bastante eficiente comparando com o POA convencional (RIVERA-UTRILLA et al., 2006). O DEP também foi decomposto por um sistema combinado usando tanto o ozônio como o CA (OLIVEIRA et al., 2011b) em água residuária. O aumento de radicais foi causado pelo acréscimo do CA que atuou como iniciador de radical $\bullet\text{OH}$ e promotor em vez de adsorvente (RIVERA-UTRILLA; SÁNCHEZ-POLO, 2002; SÁNCHEZ-POLO et al., 2008). Foi descoberto que as propriedades do CA (área superficial e concentrações de sítios básicos) desempenharam um papel significativo no grau de melhoria (MEDELLIN-CASTILLO et al., 2013).

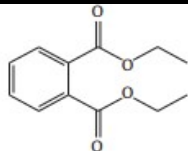
Neste contexto, o objetivo deste estudo foi de determinar as constantes cinéticas de eliminação de DEP pelos tratamentos POA (UV-C/ H_2O_2) e na acoplagem utilizando carvão ativado (UV-C/ H_2O_2 /CA) de efluente sintético, assim como a contribuição das fases homogênea e heterogênea na eliminação deste micropoluento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais

O Carvão ativado (CA) foi doado pela Empresa FBC Fábrica Brasileira de Catalisadores, Brasil, lavado com água destilada para remover a basicidade residual, seco a 70°C/24 h e armazenadas em dessecadores. Os adsorventes foram previamente caracterizados e suas propriedades físicas e químicas são apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6 do Capítulo 2. Uma descrição detalhada dos métodos de caracterização podem ser encontrados no Capítulo 2. O dietil ftalato (DEP) da marca ALDRICH CHEMISTRY apresenta 99,5% pureza. Todas as substâncias químicas utilizadas foram de grau analítico. A Tabela 1 apresenta características físico-químicas de DEP.

Tabela 1. Propriedades do dietil ftalato (DEP).

Composto	Estrutura	Fórmula	Log (K_{ow})	Solubilidade em água (g L ⁻¹ a 298 K)	Tamanho (x, y,z) (nm)
DEP		C ₁₂ H ₁₄ O ₄	2,6	1,08	0,92 0,60 0,32

2.2 Equilíbrio de adsorção e dados cinéticos

Toda esta parte de estudo do tratamento por adsorção em CA de DEP foi descrita no Capítulo 2.

2.3 Estudo cinético: POA (UV-C/H₂O₂), da acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA)

2.3.1 Equipamento piloto de fotodegradação

A escolha deste tratamento deu-se pela facilidade de aplicação e da disponibilidade de equipamento de fotodegradação (piloto) previamente desenvolvido no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Inhumas, Laboratório de Física. Foi firmada uma parceria entre as instituições IFG e a Universidade Federal de Goiás para execução deste trabalho.

O equipamento piloto de fotodegradação foi apresentado na Figura 1 do Capítulo 2, página 82.

2.3.2 Determinação das cinéticas de POA (UV-C/H₂O₂) e da acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA)

As cinéticas de oxidação foram realizadas da seguinte forma: variando a concentração de H₂O₂ que foi adicionada em um reator contendo 250 mL do efluente a uma concentração do micropoluentes DEP de 0,2 g L⁻¹, escolhido como padrão. A experimentação iniciou-se quando o H₂O₂ foi introduzido no reator. O reator foi colocado em agitador magnético marca NOVATÉCNICA com controle de agitação fixada em 150 rpm a uma determinada temperatura de acordo com o delineamento experimental, sob uma lâmpada UV de 125 W marca AVANT com intensidade luminosa (UV-C) média de 20,41 W m².

A experimentação foi baseada em delineamento fatorial, onde três fatores foram estudados, a concentração de H₂O₂ introduzida no reator (10; 20; 30 MMOL), a partir de peróxido 30% PA, o pH da solução (3; 7; 11) e a temperatura (15; 30; 45°C), conforme disposto na Tabela 1. Na acoplagem com CA, seguiu-se o mesmo procedimento que o POA (Capítulo 3), no entanto, aplicou-se após a determinação da melhor condição para eliminar DEP por adsorção a massa de CA de 0,4 g (Capítulo 2), esta então foi padronizada e aplicada em todo delineamento experimental da acoplagem.

Tabela 1. Valores aplicados no delineamento fatorial para três variáveis independentes^(a).

Cinéticas	Concentração de H ₂ O ₂ (MMOL)	pH	Temperatura (°C)
C1	10	3,0	15,0
C2	30	3,0	15,0
C3	10	11,0	15,0
C4	30	11,0	15,0
C5	10	3,0	45,0
C6	30	3,0	45,0
C7	10	11,0	45,0
C8	30	11,0	45,0
C9	20	7,0	30,0
C10	20	7,0	30,0
C11	20	7,0	30,0

^(a) na acoplagem foram aplicados 0,4g de CA em cada ensaio conforme melhores resultados obtidos no Capítulo 2. Fonte: Adaptação de RODRIGUES e IEMMA (2009).

Durante os processos de oxidação avançada e de acoplagem, amostras foram coletadas em diferentes intervalos de tempo (0', 12', 24', 36', 48', 60', 80', 100', 120 minutos) com o objetivo de avaliar a eliminação do poluente na solução. Foram coletados 2 mL de alíquota, nestes intervalos de tempo, e adicionado 1 mL de sulfito de sódio (Na₂SO₃) na mesma molaridade da alíquota (10, 20 ou 30 MMOL). O Na₂SO₃ é um inibidor de radicais [•]OH, deste modo, até a leitura da amostra, assegurou que não se degradou DEP, limitando a degradação do poluente até o momento da coleta das amostras durante aplicação de tratamento, conforme LIU et al. (2003). As amostras foram acondicionadas em tubos de ensaio envoltos em papel alumínio, eliminando a possibilidade de degradação pela luz após a coleta.

As análises da concentração do DEP dos processos estudados foram realizadas utilizando Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), conforme proposto por LI et al. (2008); SILVA e COLLINS (2011) e SÁ (2013). O sistema cromatográfico utilizado estava montado com equipamento de marca: SCHIMADZU C202047; modelo LC-8A; detector: UV/VIS PROMINENCE SPD-20A DAD 228 nm; coluna: C18 (250 mm x 4,6 mm x 5 µm), marca WAKOSIL, modelo SGE 206505, fase móvel: acetonitrila (ACN P.A.) / água (H₂O deionizada Milli-Q) 70:30; fluxo da fase móvel: 1 mL s⁻¹; limite de detecção instrumental (LDI): 0,12–0,17 µg L⁻¹ para DEP; volume de injeção de amostra: 20 µL.

As leituras das concentrações de DEP foram determinadas pela área do pico cromatográfico obtido em 7 minutos de corrida. Desta maneira foi então calculada a porcentagem de eliminação do DEP (%), pela Equação 1.

$$ta_t = \frac{[DEP]_0 - [DEP]_t}{[DEP]_0} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1}).$$

Onde: $[DEP]_0$ e $[DEP]_t$ = as concentrações em ftalato de dietila (DEP), respectivamente, nos instantes inicial e no instante t (g L^{-1}); ta_t = taxa de eliminação de DEP (%) no tempo.

2.3.3 Estudo cinético: acoplagem com inibidor de radicais (UV-C/ H_2O_2 /CA/T-BUTANOL)

Após a determinação da condição ótima da adsorção de DEP, determinou-se a aplicação, então, da massa de CA de 0,4 g, aplicada na acoplagem e acoplagem com inibidor de radicais (t-Butanol). Subsequentemente, fez-se o estudo do impacto de uso de Terc-Butanol (t-Butanol) um inibidor de radicais para inibir a produção de hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) durante o tratamento POA. O objetivo desta parte foi aferir a contribuição da fase homogênea e da fase heterogênea (com a presença de CA) na formação de radicais, nas melhores condições experimentais da acoplagem, para eliminar o micropolueuete DEP.

As cinéticas de oxidação seguiram o mesmo protocolo anterior para os pontos centrais do delineamento fatorial: concentração de H_2O_2 de 20 MMOL em um reator contendo 250 mL do efluente a uma concentração do poluente de $0,2 \text{ g L}^{-1}$, escolhido como padrão, e meio reacional em pH 7, inseriu-se no reator 0,4 g de CA. Durante a acoplagem (UV-C/ H_2O_2 /CA/T-BUTANOL), foram coletados 3 mL de alíquota do reator, nos mesmos intervalos de tempo. No reator foi adicionado Terc-Butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), em proporção estequiométrica para frear e inibir a produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com concentração de 60 MMOL. Desta maneira, então até a leitura da amostra, assegurou-se que não houve degradação de DEP, limitando a degradação do poluente até o período de aplicação do tratamento, conforme DE BEL et al. (2011); OLIVEIRA (2011a); ACOSTA (2016). As análises da concentração do DEP do processo estudado foram realizadas utilizando CLAE. As leituras das concentrações de DEP foram obtidas pela área do pico cromatográfico obtido em 7 minutos de corrida. Desta maneira foi então calculada a taxa de eliminação do DEP (%), pela Equação 1.

2.3.4 Modelagem das cinéticas de POA (UV-C/H₂O₂), da acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA) e da acoplagem com inibidor de radicais (UV-C/H₂O₂/CA/T-BUTANOL)

O modelo cinético para descrever a cinética de oxidação de DEP por POA, fase homogênea (sem CA), é a de primeira ordem (NIENOW et al., 2008; KARCI et al., 2012; MEDELLIN-CASTILLO et al., 2013). O estudo deste modelo aplica-se para determinar o parâmetro cinético, ou seja, a constante de velocidade de oxidação de DEP no tratamento por POA.

A determinação destas constantes de velocidade nos dará a constante global do sistema em fase heterogênea (com CA), assim como a constante em fase homogênea (POA), isto é, sem aplicação do CA.

Deste modo, as equações para determinar as constantes cinéticas para POA (fase homogênea), para a acoplagem (UV-C/H₂O₂/CA) e para acoplagem com inibidor de radicais (UV-C/H₂O₂/CA/T-BUTANOL), fases heterogêneas, estão descritas na Tabela 2. Foi utilizado o programa STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma, EUA) para a regressão não linear dos dados. O critério de escolha dos melhores ajustes se baseou na determinação do coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 2. Modelo de primeira ordem aplicado às cinéticas de POA, acoplagem e acoplagem com inibidor de radicais.

Fase	Equação	Equação integrada
Homogênea	$\frac{-d[DEP]}{dt} = k_1[OH^{-1}]$ (a)	$\ln \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -(k_{homogênea}) t$
		$\ln \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -(k_{global}) t$ (f) (g)
		$k_{global} = k_{homogênea} + k_{heterogênea}$
Heterogênea	$\frac{-d[DEP]}{dt} = k_2 [DEP]$ (b)	
-oxidação direta dos produtos adsorvidos por CA		$k_{heterogênea} = k_{global} - k_{homogênea}$
-oxidação indireta dos produtos adsorvidos por CA	$\frac{-d[DEP]}{dt} = k_3 [DEP] [OH^{-}]$ (c)	
Heterogênea e inibidor de radicais	$\frac{-d[DEP]}{dt} = k_{radicalar} [DEP]$ (d)	$\ln \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -(k_{molecular}) t$ (h)
-oxidação na presença de T-Butanol		$\ln \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -(k_{global}) t$ (i)
-oxidação direta de DEP em fase homogênea.	$\frac{-d[DEP]}{dt} = k_{molecular} [OH^{-}]$ (e)	$k_{global} = k_{molecular} - k_{radicalar}$ (j)

(a) $d[DEP]$ = quantidade de poluente DEP ($g L^{-1}$) em dado tempo (minutos); dt = intervalo de tempo que foi aplicado cada tratamento em t (min); k_1 = a constante de velocidade de oxidação direta (min^{-1}) em fase homogênea líquida. A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\ln [DEP]$ ($g L^{-1}$) versus t (Minutos). (b) k_2 = a constante de velocidade de oxidação indireta (min^{-1}) de DEP pela superfície de CA em fase heterogênea. (c) k_3 = a constante de velocidade de oxidação indireta (min^{-1}) de DEP e seus produtos adsorvidos pela superfície de CA em fase heterogênea. (d) $k_{radicalar}$ = a constante de velocidade de oxidação na presença de t-Butanol (min^{-1}) de DEP em fase heterogênea. (e) $k_{molecular}$ = a constante de velocidade de oxidação direta (min^{-1}) de DEP em fase homogênea. (f) se $[OH^{-}]$ = constante ao longo do tempo, para determinar as constantes k_2 e k_3 ou $k_{heterogênea}$ a partir da inclinação da reta do gráfico $\ln [DEP]$ ($g L^{-1}$) versus t (Minutos), podemos determinar a partir da diferença entre k_{global} e $k_{homogênea}$; onde: k_{global} = a constante de velocidade de oxidação (min^{-1}) nas fases homogênea líquida e heterogênea superfície de CA. (g) k_{global} ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\ln [DEP]$ ($g L^{-1}$) versus t (Minutos), integrando $t = 0$ $[DEP]_t = [DEP]_0$. (h) se $[OH^{-}]$ = constante ao longo do tempo, para determinar a constante $k_{radicalar}$ a partir da inclinação da reta do gráfico $\ln [DEP]$ ($g L^{-1}$) versus t (Minutos), podemos determinar a partir da diferença entre k_{global} e $k_{molecular}$; onde: $k_{molecular}$ = a constante de velocidade de oxidação direta de DEP

(min^{-1}) em fase homogênea. ⁽ⁱ⁾ k_{global} pode também ser aplicada em sua forma linear, integrando $t = 0$ $[\text{DEP}]_t = [\text{DEP}]_0$, teremos o $k_{\text{radicalar}}$; onde: k_{global} = a constante de velocidade de oxidação (min^{-1}) nas fases homogênea líquida e heterogênea superfície de CA e presença de t-Butanol. ⁽ⁱⁱ⁾ $k_{\text{radicalar}}$ ou k_{inibidor} é dado pela diferença entre k_{global} e $k_{\text{molecular}}$.

2.3.5 Determinação da contribuição de degradação de DEP das fases homogênea (POA) e heterogênea (acoplagens)

Conforme OLIVEIRA (2011a), a determinação das constantes de oxidação da fase homogênea (POA - UV-C/ H_2O_2), $k_{\text{homogênea}}$, e a determinação da constante k_{global} , nos permite deduzir a constante de oxidação da fase heterogênea (acoplagem UV-C/ H_2O_2 /CA), $k_{\text{heterogênea}}$.

Logo, a partir destas determinações, pode-se também determinar quanto se deu de fato à contribuição (γ) para eliminar DEP pela aplicação da acoplagem, através da contribuição por parte da fase homogênea (POA - UV-C/ H_2O_2), $\gamma_{\text{homogênea}}$ e quanto de contribuição por parte da fase heterogênea (acoplagem - UV-C/ H_2O_2 /CA), $\gamma_{\text{heterogênea}}$ conforme a Equação 2 e Equação 3.

$$\gamma_{\text{homogênea}} = \frac{k_{\text{homogênea}}}{k_{\text{global}}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 2}).$$

$$\gamma_{\text{heterogênea}} = \frac{k_{\text{global}} - k_{\text{homogênea}}}{k_{\text{global}}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 3}).$$

Em que: $\gamma_{\text{homogênea}}$ = contribuição por parte da fase homogênea para eliminação de DEP (%); $k_{\text{homogênea}}$ = a constante de velocidade de oxidação direta (min^{-1}) de DEP na fase homogênea líquida; k_{global} = a constante de velocidade de oxidação (min^{-1}) nas fases homogênea líquida e heterogênea superfície de CA; $\gamma_{\text{heterogênea}}$ = contribuição por parte da fase heterogênea para eliminação de DEP (%).

A partir das determinações das constantes de oxidação da fase molecular ou homogênea (POA - UV-C/ H_2O_2), $k_{\text{molecular}}$, e em sequência da constante k_{global} , então nos permitiu deduzir a constante de oxidação da fase heterogênea ou radicalar (acoplagem UV-C/ H_2O_2 /CA/T-BUTANOL), $k_{\text{radicalar}}$ ou k_{inibidor} . Logo, a partir destas determinações, pôde-se também determinar quanto se deu de fato à contribuição radicalar ($\gamma_{\text{radicalar}}$) para eliminar DEP pela aplicação da acoplagem (UV-C/ H_2O_2 /CA/T-BUTANOL), conforme a Equação 4.

$$\gamma_{\text{radicalar}} = \frac{k_{\text{global}} - k_{\text{inibidor}}}{k_{\text{global}}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4}).$$

Em que: $\gamma_{\text{radicalar}}$ = contribuição radicalar para eliminar DEP (%); k_{global} = a constante de velocidade de oxidação (min^{-1}) nas fases homogênea líquida e heterogênea superfície de CA

e presença de t-Butanol; k_{inibidor} = a constante de velocidade de oxidação (min^{-1}) nas fases heterogênea na presença de t-Butanol.

2.4 Análise termogravimétrica (ATG)

As análises de CA pré-cinética e pós-cinéticas da acoplagem foram realizadas de acordo com RAMOS et al. (2009) em um analisador termomecânico marca SHIMADZU TMA50, modelo DTG 60/60H e o fluxo de calor e a temperatura de decomposição de DEP no calorímetro DSC modelo 60 PLUS. As amostras foram colocadas num forno a 80°C antes de cada análise de ATG durante 24 horas. A massa de 0,2 gramas de CA foi introduzida em cadinhos de platina com uma taxa de fluxo de 10 L min^{-1} de ar sintético até uma temperatura de 1200°C . As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As características morfológicas de CA pré-cinética e pós-cinéticas da acoplagem foram realizadas de acordo com ZHANG et al. (2014) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM – 6610, Tokio Japão, equipado com Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS), marca THERMO SCIENTIFIC NSS SPECTRAL IMAGING. As imagens da MEV de CA foram tomadas a uma tensão de aceleração de 20 kV. O relativo elemental das composições de CA foram examinadas com EDS depois de serem revestidas com ouro na superfície.

2.6 Análise estatística

Os dados obtidos foram analisado com auxílio do programa STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma, EUA), com nível de significância ($p < 0,05$), para determinar as superfícies de resposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características do CA

Os resultados e discussão da caracterização do CA utilizado neste estudo foram apresentados do Capítulo 2, páginas 50 a 53. As Tabelas 3, 4 e 5 apresentam os dados obtidos de modo recapitulativo.

Tabela 3. Características químicas dos grupos oxigenados da superfície de CA.

pH _{PZC}	Carboxílicos (meq. g ⁻¹)	Fenólicos (meq. g ⁻¹)	Lactonas (meq. g ⁻¹)	Total ácido (meq. g ⁻¹)	Total básico ^(a) (meq. g ⁻¹) ^a	IRTF ^(b) (cm ⁻¹)
7,2	0,071	0,169	0,211	0,523	0,845	1500-1800

^(a) Característica predominante é básica. ^(b) Espectroscopia no Infravermelho da Transformada de Fourier (IRTF), maior banda de absorção (cm⁻¹) do espectro de CA representam os grupos quinona, lactona e carbonila.

Tabela 4. Análise elementar de CA.

Material	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C/H
CA	88,5	0,6	0,5	10,4	147,5

Tabela 5. Características texturais do CA.

Área single point (p/p ₀ = 0.29) (m ² g ⁻¹)	Raio microporos (Å) método BJH	W ₀ (cm ³ g ⁻¹)	L ₀ (Å)	S _{BET} (m ² g ⁻¹) método BET	S _{ext} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	S _{total} (m ² g ⁻¹)
596,946	0,16-0,263	0,253	20,796	554,228	94,174	460,054	554,228

3.2 Estudo cinético: adsorção de DEP em CA e do equilíbrio

As curvas das cinéticas de adsorção de DEP e as isotermas foram estudadas no Capítulo 2, desta forma as melhores condições experimentais em massa do carvão ativado foram utilizadas nos experimentos de acoplagem. As condições mais eficientes da adsorção de DEP em CA foram C9, C10 e C11 (pH 7 – 0,4 g CA - 30°C).

3.3 Cinéticas de oxidação de DEP por POA – UV-C/H₂O₂

As curvas das cinéticas do processo oxidativo avançado (POA) na eliminação do DEP foram apresentadas e discutidas no Capítulo 3. Desta forma, os dados foram modelizados para a determinação do k_1 ou $K_{\text{homogêneo}}$ e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem aplicado ao tratamento de POA para eliminação de DEP.

Cinética de POA	Modelo primeira ordem				
	[H ₂ O ₂] (MMOL)	pH	Temperatura (°C)	k_1^* (min ⁻¹)	R ²
C1	10	3,0	15	0,0251	0,9958
C2	30	3,0	15	0,0459	0,9878
C3	10	11,0	15	0,0055	0,9881
C4	30	11,0	15	0,0079	0,9909
C5	10	3,0	45	0,0205	0,984
C6	30	3,0	45	0,0509	0,9981
C7	10	11,0	45	0,0037	0,9783
C8	30	11,0	45	0,0099	0,9803
C9	20	7,0	30	0,0430	0,997
C10	20	7,0	30	0,0390	0,9926
C11	20	7,0	30	0,0407	0,9965

* $k_1 = k_{\text{homogêneo}}$.

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos nos 11 experimentos realizados permite concluir que o modelo é satisfatório aos dados obtidos, sendo $R^2 \geq 0,984$, onde os maiores valores das constantes cinéticas $K_{\text{homogêneo}}$ foram obtidos nos experimentos em pH 3 e 7, por exemplo, $K_{\text{homogêneo}}$ de 0,407 min⁻¹ na C11 (pH 7) e 0,0459 min⁻¹ na C2 (pH 3), confirmando deste modo, que há maior impacto do pH no tratamento em detrimento da concentração de H₂O₂. Os resultados da determinação da constante cinética em fase homogênea $K_{\text{homogêneo}}$ confirma que o pH teve maior influência entre as variáveis independentes do que a concentração de H₂O₂ e a temperatura para POA. Contudo, verificou-se que o k_1 é linearmente dependente da concentração de H₂O₂, já que a concentração dos radicais •OH aumenta quando se aumenta a concentração inicial de H₂O₂.

Estudos realizados por outros autores com POA UV/H₂O₂ para eliminar ftalatos encontraram resultados positivos, de acordo com XU et al. (2007), DEP (em escala de laboratório em solução sintética e água ultrapura), POA eliminou mais de 98,6% de DEP em

60 min, em concentração de H_2O_2 20 mg L^{-1} ; com aumento de H_2O_2 (2,5 - 30 mg L^{-1}) aumentou a eficiência de remoção de 16,8 - 99,8%; e a intensidade da radiação UV aumentou a eficiência de remoção de DEP devido à produção de mais radicais hidroxila. XU et al. (2009) estudaram POA na eliminação de dimetil ftalato (DMP) (em escala de laboratório em solução sintética e água ultrapura), a oxidação direta com H_2O_2 não oxida DMP (tempo de reação 3 horas); a constante de velocidade de primeira ordem aumenta com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 (2,5 - 40 mg L^{-1}), contudo, uma concentração mais elevada provoca a eliminação de radicais $\bullet\text{OH}$; e a degradação de DMP diminui com o aumento da sua concentração em uma tendência exponencial; também confirmaram que a constante de velocidade da primeira ordem aumentou com o aumento do pH (2,5 - 4), mas diminuiu com pH mais elevado.

3.4 Cinéticas de oxidação e adsorção de DEP pela acoplagem - UV/ H_2O_2 /CA

As curvas das cinéticas de oxidação de DEP pela acoplagem UV-C/ H_2O_2 /CA (Figura 2) foram obtidas através da representação gráfica do decaimento da concentração de DEP (g L^{-1}) em função do tempo (minutos). A taxa de eliminação de DEP foi calculada usando a Equação 1 e está representada na Tabela 7.

Os resultados obtidos mostram que as diferenças que foram determinadas para eliminação de DEP dependem, portanto, das condições experimentais aplicadas. Assim as variáveis independentes, concentração de H_2O_2 , pH e temperatura impactaram no tratamento de modo diferenciado. Conforme constatado pela análise estatística dos dados.

As maiores taxas de eliminação de DEP pela acoplagem de POA e CA, e os menores tempos requeridos para foto-oxidação de DEP foram na C1, (pH 3 – 10 MMOL de H_2O_2 - 15°C), 99,62% após 120 minutos e na C10, (pH 7 – 20 MMOL de H_2O_2 - 30°C), 98,41% após 60 minutos, entretanto, também teve menor tempo requerido para foto-oxidação de 80 minutos para C6 (pH 3 - 30 MMOL de H_2O_2 - 45°C), com taxa de 98,22%. Pode-se verificar a repetitibilidade das respostas, para C9, e C11, os pontos centrais do delineamento, com taxas de eliminação de DEP de 95,82 e 96,90%, respectivamente, e tempos de foto-oxidação de 60 minutos para ambas (Figura 3).

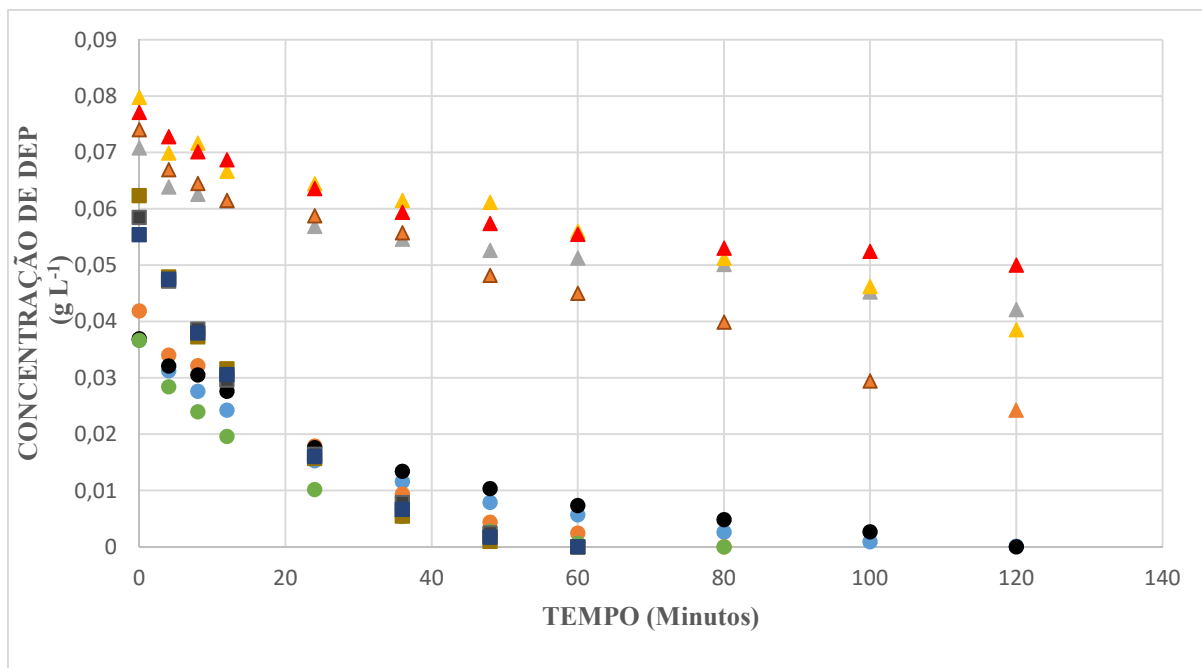


Figura 2. As curvas das cinéticas da acoplagem de oxidação e adsorção de DEP são obtidas pela representação gráfica da concentração de DEP (g L^{-1}) em função do tempo (Minutos) de C1 (●) pH 3, 10 MMOL H_2O_2 , 15°C; C2 (●) pH 3, 30 MMOL H_2O_2 , 15°C; C3 (▲) pH 11, 10 MMOL H_2O_2 , 15°C; C4 (▲) pH 11, 30 MMOL H_2O_2 , 15°C; C5 (●) pH 3, 10 MMOL H_2O_2 , 45°C; C6 (●) pH 3, 30 MMOL H_2O_2 , 45°C; C7 (▲) pH 11, 10 MMOL H_2O_2 , 45°C; C8 (▲) pH 11, 30 MMOL H_2O_2 , 45°C; C9 (■) pH 7, 20 MMOL H_2O_2 , 30°C; C10 (■) pH 7, 20 MMOL H_2O_2 , 30°C; C11 (■) pH 7, 20 MMOL H_2O_2 , 30°C.

As cinéticas que apresentaram maior taxa de eliminação são apresentadas na Figura 3 em pH 3 e pH 7.

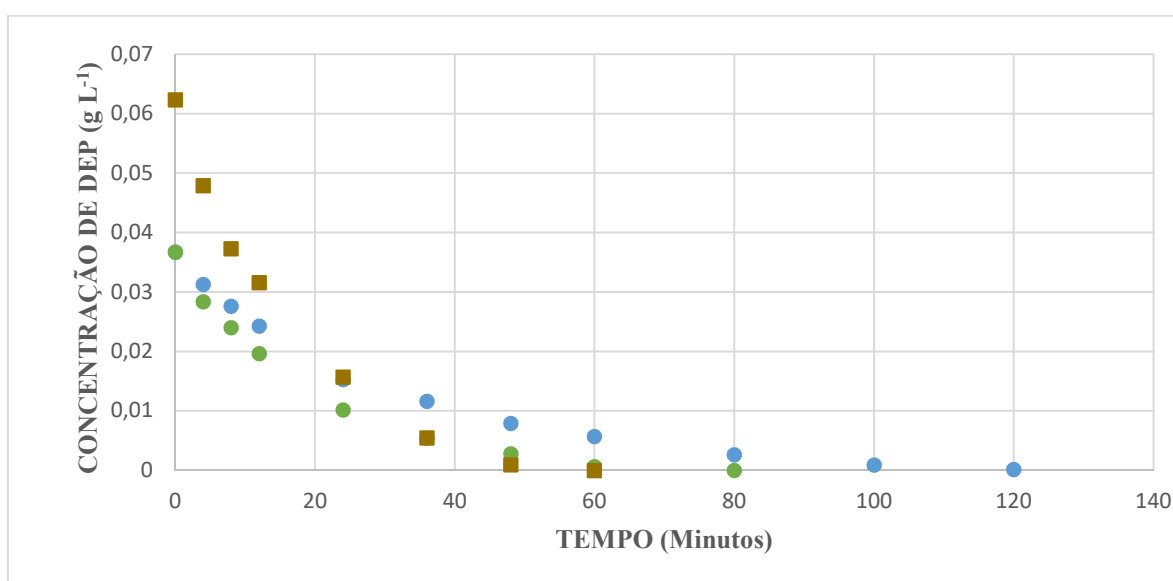


Figura 3. Condições de tratamento com maiores taxas de eliminação de DEP por POA UV-C/ H_2O_2 em pH 3: C1 (●) 10 MMOL H_2O_2 , 15°C, e C6 (●) 30 MMOL H_2O_2 , 45°C; e pH 7: C10 (■) 20 MMOL H_2O_2 , 30°C.

Tabela 7. Respostas da taxa de eliminação de DEP (Y_1); do tempo da foto-oxidação e adsorção de DEP pela acoplagem (Y_2).

Cinéticas	Y_1 (%)	Y_2 (minutos)
C1	99,62	120
C2	94,04	80
C3	40,52	120
C4	51,68	120
C5	92,65	120
C6	98,22	80
C7	35,14	120
C8	67,28	120
C9	95,82	60
C10	98,41	60
C11	96,90	60

As taxas de eliminação de DEP pela acoplagem variaram para cada condição de tratamento e também foram obtidos tempos requeridos para foto-oxidação variando entre 60 minutos a 120 minutos.

Os menores tempos requeridos para oxidação e adsorção de DEP pela acoplagem aplicada como tratamento de efluente sintético foram em condições de C2 em pH 3, 30 MMOL de H_2O_2 , 15°C, com tempo de cinética de 80 minutos; de C6 em pH 3, 30 MMOL de H_2O_2 , 45°C, com 80 minutos e em sequência C9, C10 e C11 em pH 7, 20 MMOL de H_2O_2 , 20 °C, com 60 minutos, as maiores taxas de eliminação de DEP (%) por POA foram: 99,62; 98,41; 98,22; e 96,90 %, estes resultados são respectivamente das seguintes cinéticas da acoplagem: C1, C10, C6 e C11, respectivamente. A cinética C7 em pH 11, 10 MMOL de H_2O_2 , 45°C, 0,4 g CA apresentou a mais baixa taxa de eliminação de DEP pela acoplagem 35,14% e em 120 minutos não conseguiu eliminar DEP do efluente sintético.

Deste modo, pode-se avaliar que houve interações entre o DEP em pH alcalino e a acoplagem de maneira que o pH mostrou-se ser mais influente para degradação de DEP que outras variáveis como a concentração de H_2O_2 e a temperatura. Isto se confirma, quando verificamos que a C8, um ensaio em pH 11, 30 MMOL de H_2O_2 , 45°C, apresentou taxa de eliminação de DEP (%) de 67,28%. Deste modo, notou-se que em mesma temperatura, a concentração de H_2O_2 foi mais importante na degradação do que a temperatura. No entanto, a temperatura teve menor impacto que o pH.

O menor tempo para eliminação de DEP (minutos), assim como, no tratamento da adsorção, não se deu com eficácia, visto que no menor tempo, não foi apresentado a maior taxa

de eliminação de DEP, isto pode ser verificado na comparação entre as cinéticas de maior eficácia em relação ao menor tempo (C9, C10 e C11), menor taxa de eliminação de DEP (C7) e as maiores taxas de eliminação de DEP (C1, C10, C6 e C11) pela evolução destas cinéticas na Figura 4.

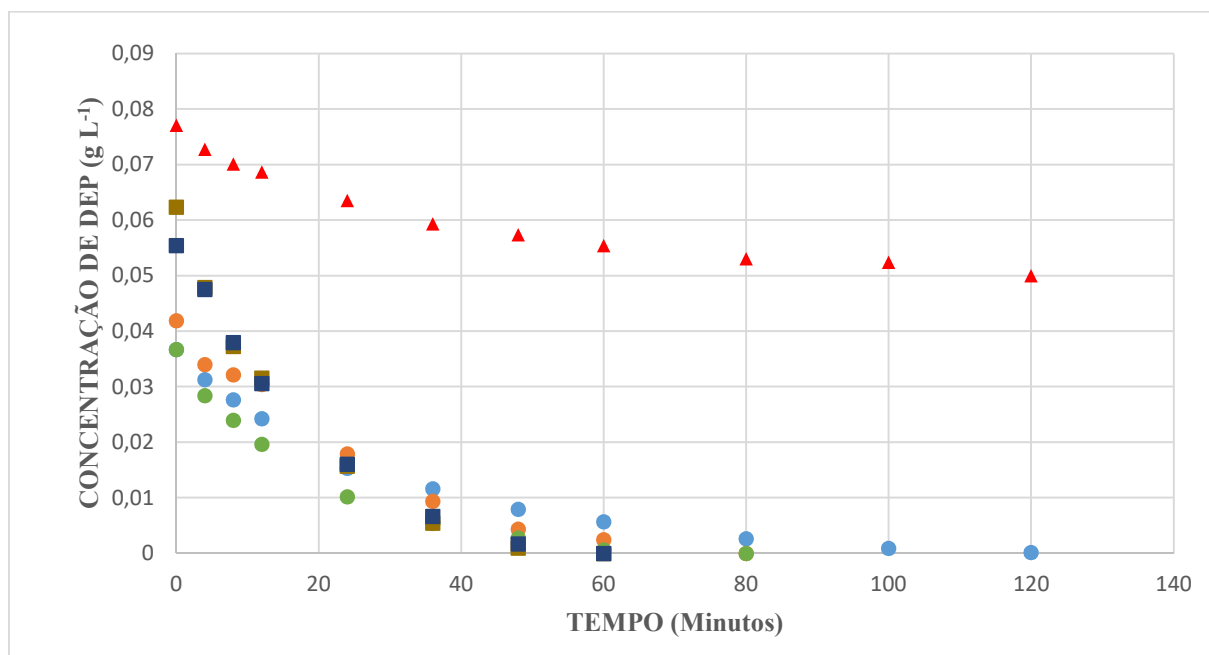


Figura 4. Evolução das cinéticas de acoplagem de POA e CA, por meio da representação gráfica entre concentração de DEP (g L^{-1}) em função do tempo (Minutos) em comparação com os resultados positivos em pH 3: C1 (●) 10 MMOL H_2O_2 , 15°C; e C6 (●) 30 MMOL H_2O_2 , 45°C; C7; em pH 7: C10 (■) 20 MMOL H_2O_2 , 30°C; e C11 (■) 20 MMOL H_2O_2 , 30°C; e negativos para eliminação de DEP em pH 3: C2 (●) 30 MMOL H_2O_2 , 15°C; em pH 11: e C7 (▲) 10 MMOL H_2O_2 , 45 °C.

3.4.1 Resultados da análise estatística aplicada à acoplagem UV-C/ H_2O_2 /CA

A partir das cinéticas de oxidação de DEP pela acoplagem pôde-se realizar as análises de superfície de resposta, o que tornou possível determinar a condição de processo em que a taxa de eliminação de DEP (%) pela acoplagem para tratamento do efluente sintético teve o melhor desempenho. Através dos resultados cinéticos obtidos, foram calculados os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 8, Figura 5 e 6 . Observa-se que os coeficientes de regressão foram significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$) para o pH.

Tabela 8. Coeficientes de regressão para a resposta Y_1 (taxa de eliminação de DEP pela acoplagem).

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro padrão	t(4)	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	79,1155	5,20199	14,33200	0,000138	63,7889	94,44200
(x_1) [H_2O_2]	5,4129	6,473008	0,83623	0,450073	-12,5591	23,38484
(x_2) pH	-23,7387	6,473008	-3,66734	0,021441	-41,7107	-5,76679
(x_3) Temperatura	0,9278	6,473008	0,14333	0,892963	-17,0442	18,89970
x_1 e x_2	5,4119	6,473008	0,83607	0,450150	-12,5601	23,38385
x_1 e x_3	4,0171	6,473008	0,62060	0,568477	-13,9548	21,98907
x_2 e x_3	1,6260	6,473008	0,25119	0,814042	-16,3460	19,59792

Analisando a Tabela 8 para resposta eliminação do micropoluentes Y_1 , verifica-se que o coeficiente de regressão apresentou diferença significativa, sendo o $p < 0,05$ para a média, ($p = 0,000138$) e para o pH ($p = 0,021441$), conforme nos mostra o Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados apresentado na Figura 5, e a porcentagem de variação explicada (R^2) de 79,29 %.

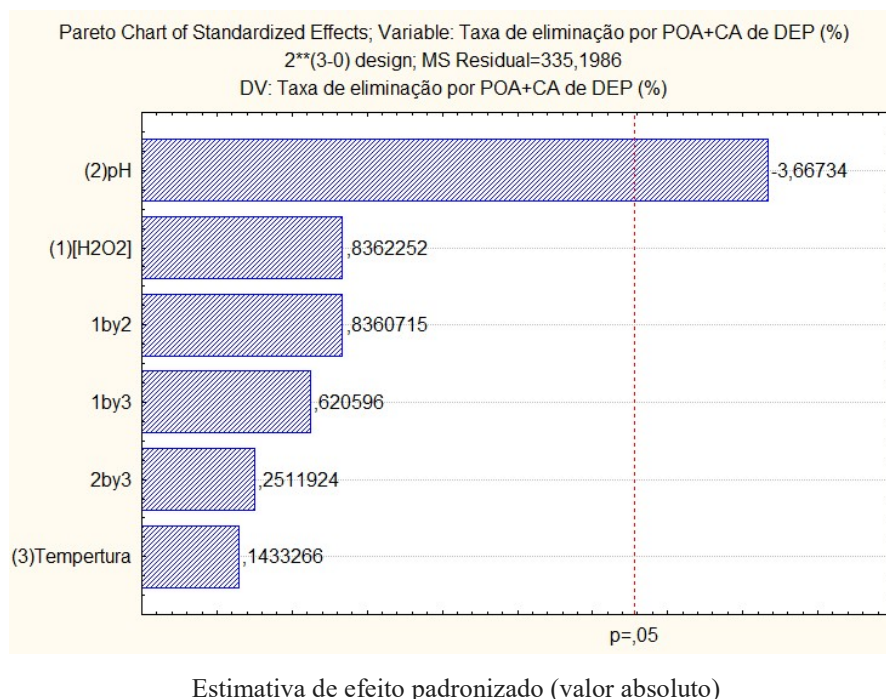


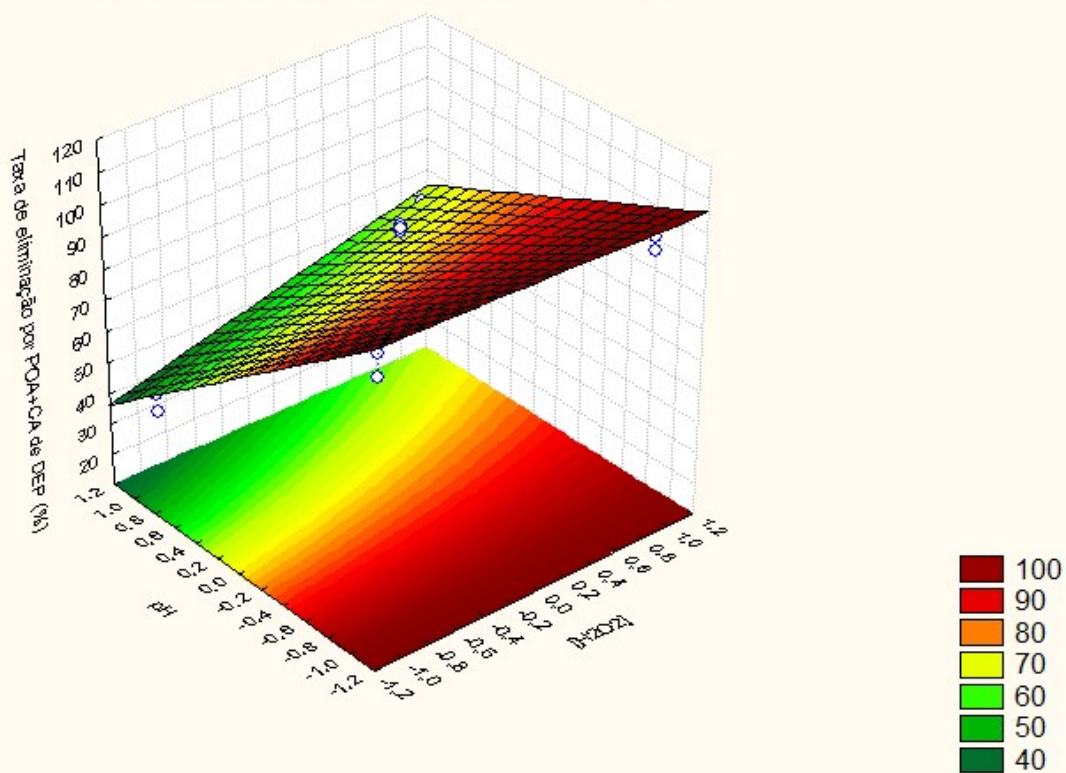
Figura 5. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para resposta Y_1 (taxa de eliminação de DEP (%)) pela acoplagem).

Verificou-se que o maior alcance obtido da taxa de eliminação de DEP (%) foi, na cinética C1, na qual a combinação das variáveis independentes (temperatura de 15°C, pH 3 e

concentração de H_2O_2 de 10 MMOL), mas demandou 120 minutos. Os pontos médios apresentaram pequenas variações para as taxas de eliminação de DEP por POA e CA, nas cinéticas C9, C10 e C11, variando entre 95,82; 98,41 e 96,90 %, tempo de eliminação de DEP pela acoplagem foi de 60 minutos, reportando a uma repetibilidade da condição do tratamento.

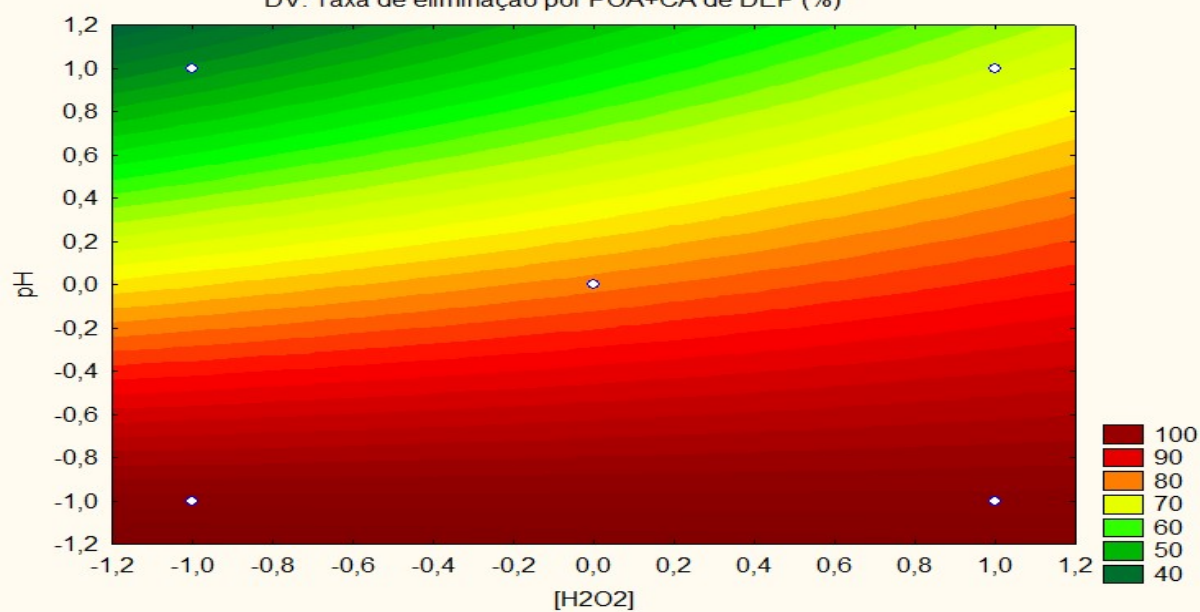
As cinéticas com ensaios positivos na acoplagem, em ordem crescente, são apresentadas a seguir, tais condições: C1 (15°C, pH 3 e concentração de H_2O_2 de 10 MMOL); C10 (30°C, pH 7 e concentração de H_2O_2 de 20 MMOL), C6 (45°C, pH 3 e concentração de H_2O_2 de 30 MMOL), e o C11 (30°C, pH 7 e concentração de H_2O_2 de 20 MMOL). As superfícies de resposta mostram exatamente isto, valores maiores de taxa de eliminação de DEP pela acoplagem para os menores valores de pH e maiores valores da concentração de H_2O_2 . O efeito é positivo, para esta variável, ou seja diretamente proporcional, quando há aumento da concentração de H_2O_2 , tem-se aumento da taxa de eliminação de DEP pela acoplagem. O pH, entretanto, tem efeito negativo, inclusive mais impactante que a concentração de H_2O_2 , e mais impactante ainda que a temperatura, contudo tanto concentração de H_2O_2 como a temperatura tem ambos efeitos positivos na taxa de eliminação com impactos diferenciados. Quanto maior a taxa de eliminação de DEP, então, menor foi o pH. A temperatura entre as variáveis tem, portanto, efeito positivo, mais o impacto foi menor em comparação com as outras variáveis. A Figura 6 apresenta as superfícies de respostas e as curvas de contorno para taxa de eliminação de DEP (%) pela acoplagem de POA e CA (Y_1) em função do pH e da concentração de H_2O_2 (MMOL); em função da temperatura (°C) e concentração de H_2O_2 (MMOL); em função da temperatura (°C) e do pH.

Fitted Surface; Variable: Taxa de eliminação por POA+CA de DEP (%)
 2**(3-0) design; MS Residual=335,1986
 DV: Taxa de eliminação por POA+CA de DEP (%)

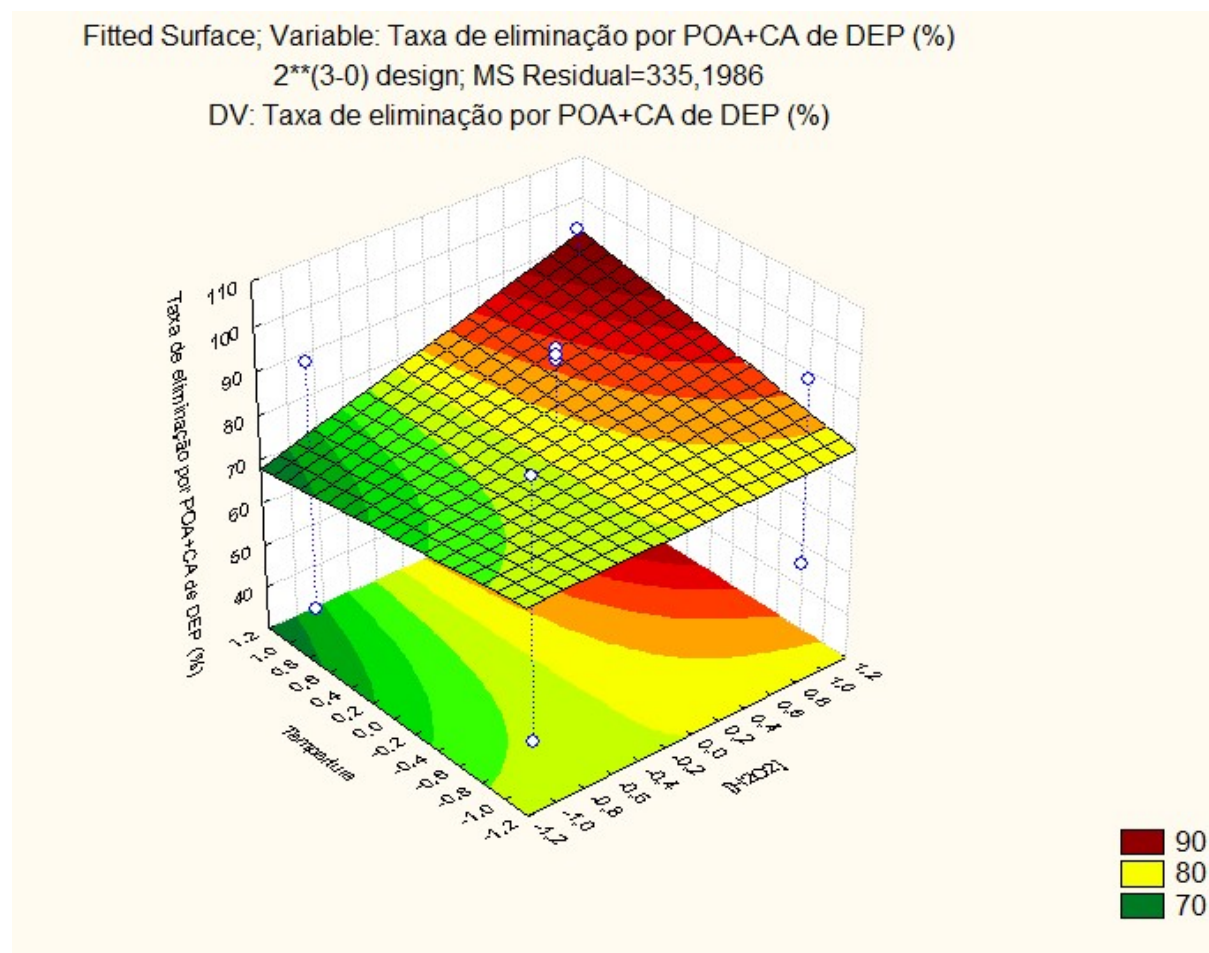


(a)

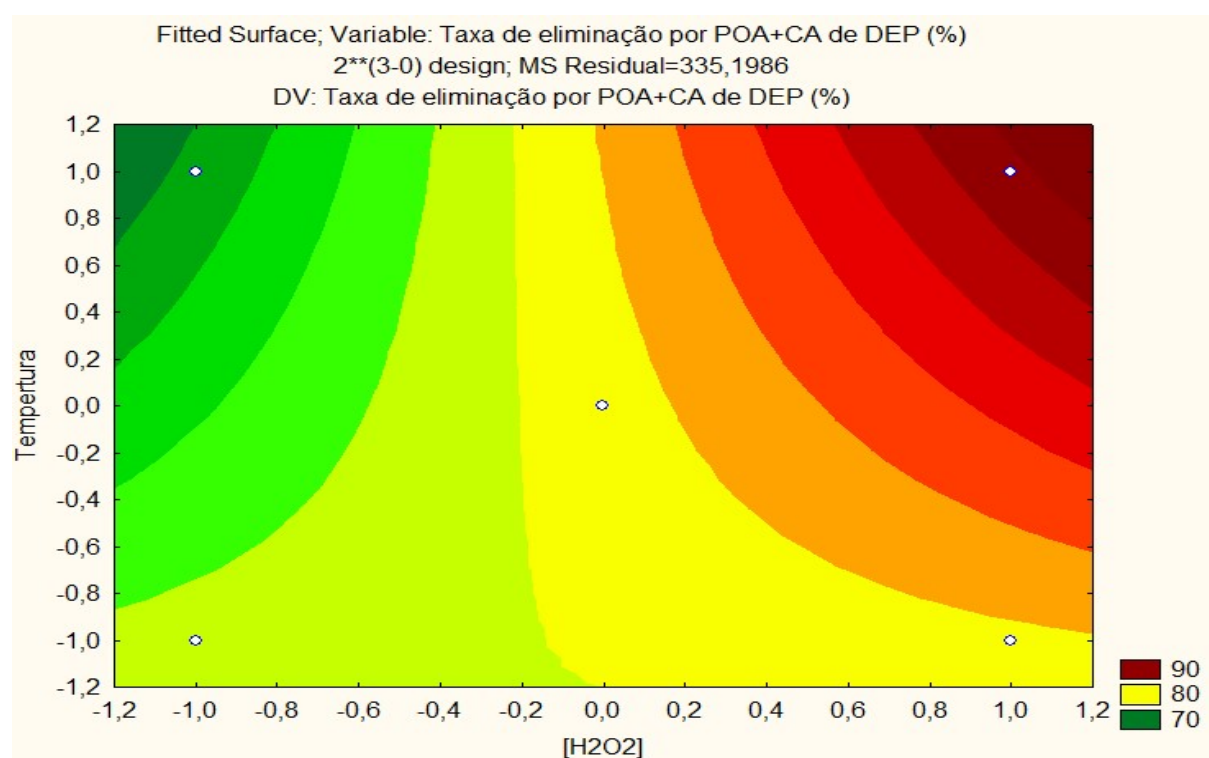
Fitted Surface; Variable: Taxa de eliminação por POA+CA de DEP (%)
 2**(3-0) design; MS Residual=335,1986
 DV: Taxa de eliminação por POA+CA de DEP (%)



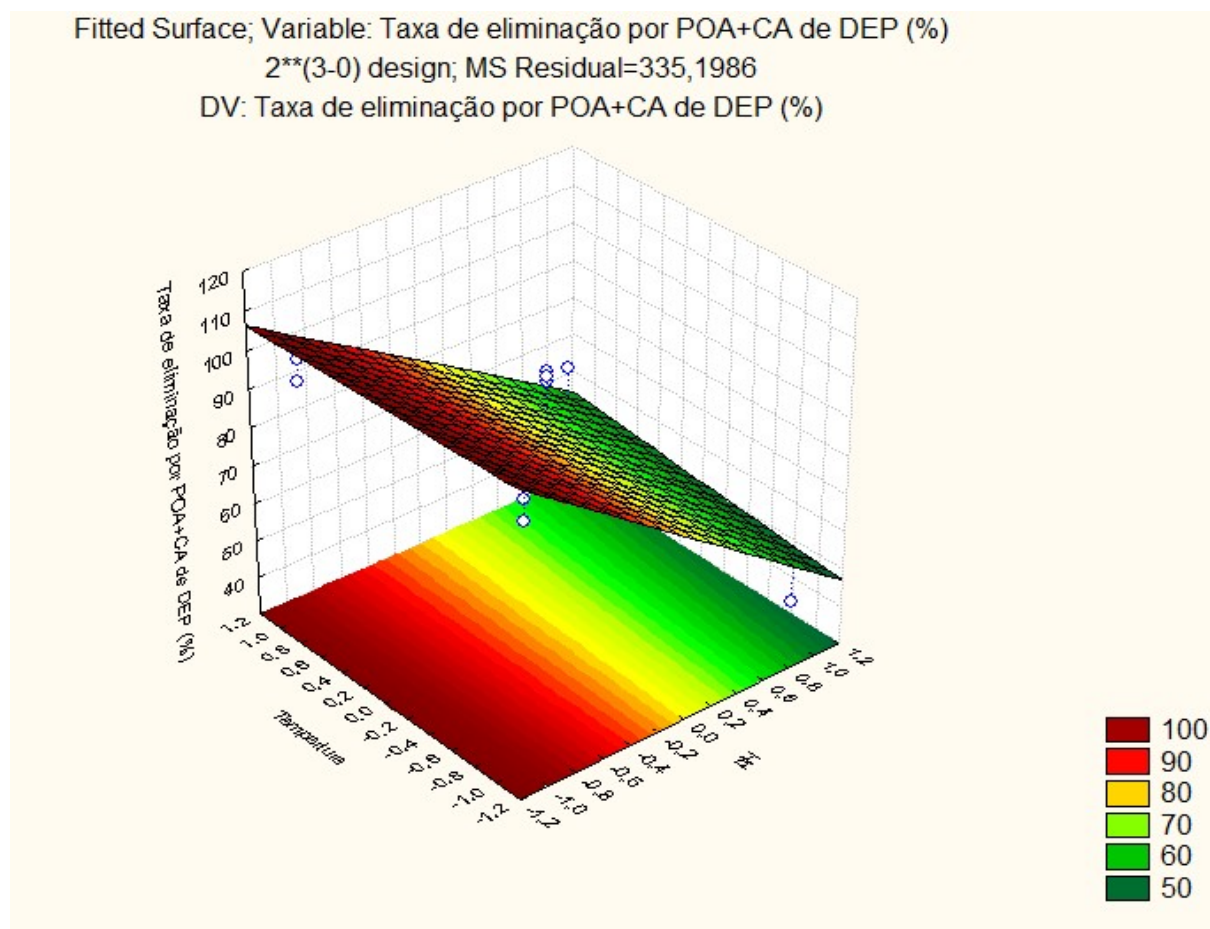
(b)



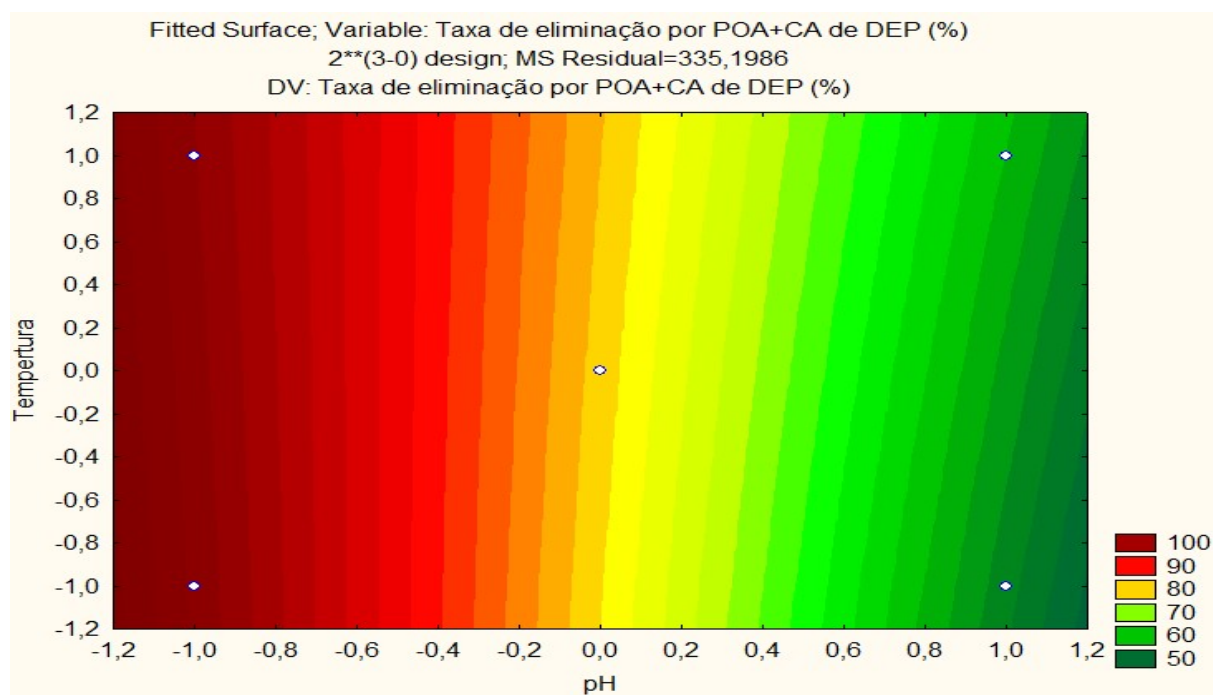
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 6. (a) Superfície de resposta e (b) curva de contorno para Taxa de eliminação de DEP (%) por POA (Y_4) em função do pH e da concentração de H_2O_2 (MMOL); (c) Superfície de resposta e (d) curva de contorno

para Taxa de eliminação de DEP (%) por POA (Y_4) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentração de H_2O_2 (MMOL); (e) Superfície de resposta e (f) curva de contorno para Taxa de eliminação de DEP (%) por POA (Y_4) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e do pH.

O CA adicionado ao meio reacional do tratamento pela acoplagem trouxe em pH menores a redução do tempo para eliminação de DEP, se comparado ao tratamento POA aplicado sem CA (Figura 7). Logo, há uma eficácia, maior, nas cinéticas de pH 7, 20 MMOL de H_2O_2 , 30°C , visto que houve uma redução no tempo de 100 minutos (POA) para 60 minutos acoplagem (POA e CA). Em pH 3, também teve redução no tempo para eliminar DEP, de 100 minutos (POA) para 80 minutos (acoplagem – POA e CA), na C6 (pH 3, 30 MMOL H_2O_2 , 45°C). Portanto, pode-se verificar que o processo de adsorção, então favoreceu na eliminação de DEP em temperaturas mais elevadas, de 30 e de 45°C (Figura 8).

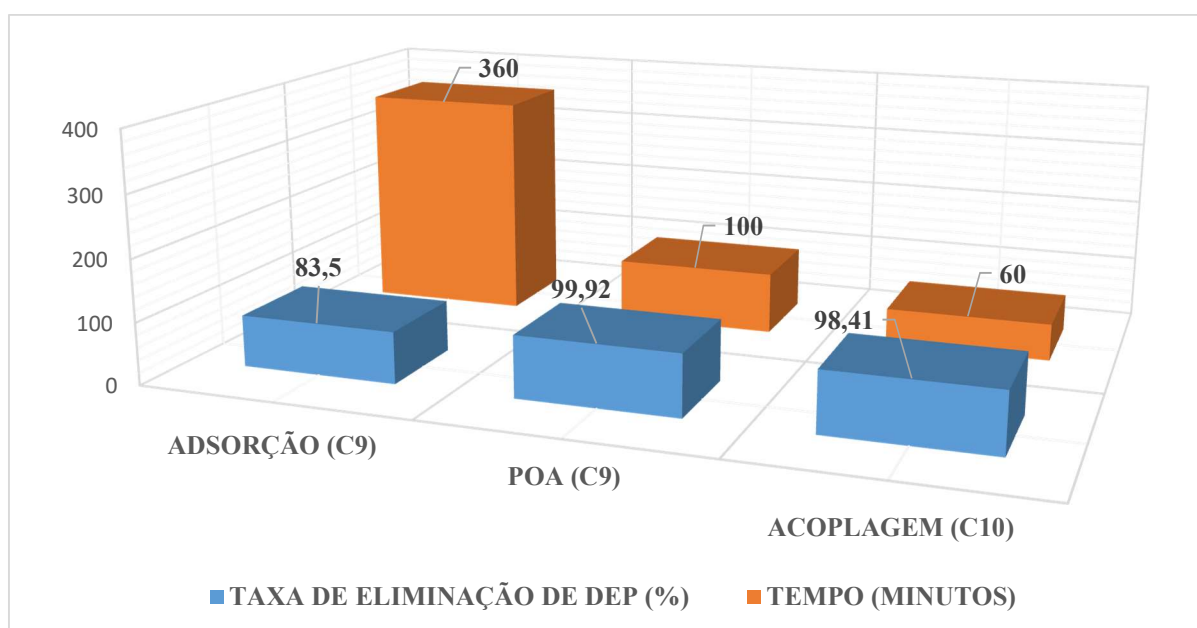


Figura 7. Comparação entre as cinéticas com maior taxa de eliminação de DEP (%) e menor tempo de eliminação em pH 7 a 30°C da adsorção (C9 - 0,4 g CA), de POA (C9 – 20 MMOL H_2O_2) e da acoplagem (C10 - 20 MMOL H_2O_2 , 0,4 g CA).

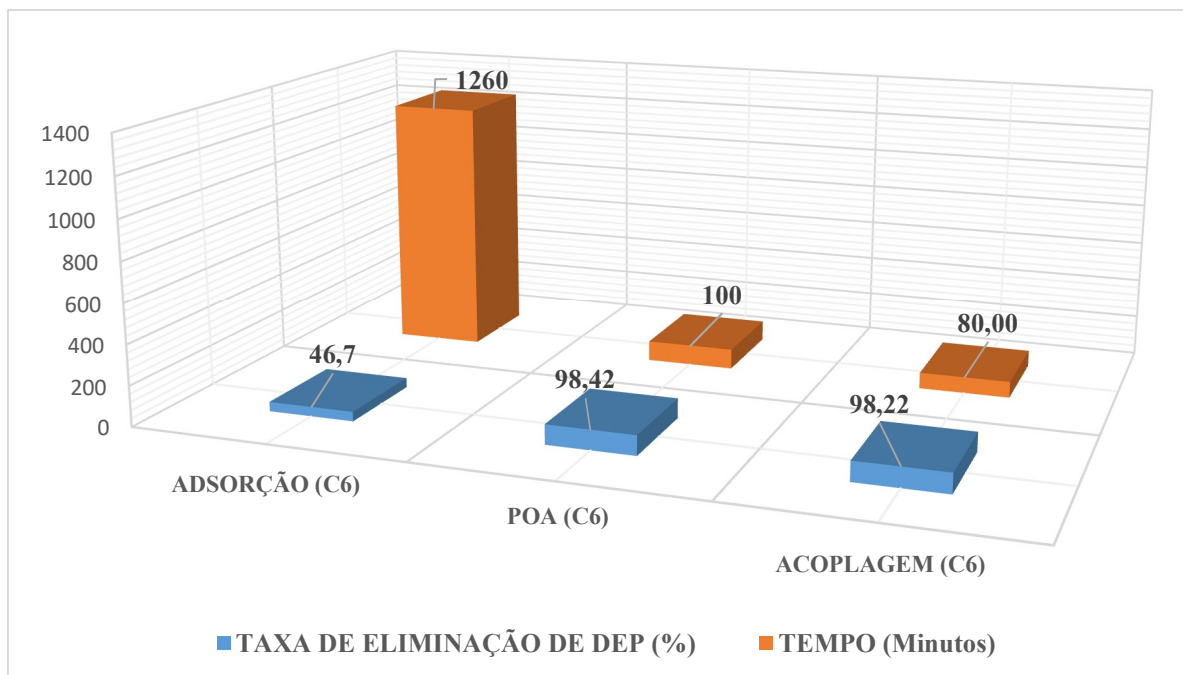


Figura 8. Comparação entre as cinéticas com maior taxa de eliminação de DEP (%) e menor tempo de eliminação em pH 3 a 45°C da adsorção (C6 – 0,6 g CA), de POA (C6 – 30 MMOL H₂O₂) e da Acoplagem (C6 – 30 MMOL H₂O₂, 0,4 g CA).

Conforme detectado em artigos anteriores utilizando processos oxidativos avançados (RIVERA-UTRILLA; SÁNCHEZ-POLO, 2002; RIVERA-UTRILLA et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2011a; MEDELLIN-CASTILLO et al., 2013), o sistema O₃/CA é uma opção atraente para aumentar a eficácia da ozonização porque a presença de CA promove a geração de radicais •OH. Para testar a viabilidade do sistema O₃/CA, vários sistemas de ozonização foram realizadas utilizando os carvões S e W. MEDELLIN-CASTILLO et al. (2013) afirmaram que é claro que o a adição dos CAs aumentou a cinética de degradação de DEP. Já que, com o sistema O₃/CA, uma conversão percentual de DEP de 85 e 90% foi atingido aos 20 min utilizando CAs W e S, respectivamente, enquanto que uma conversão percentual de DEP de apenas 40% foi obtido com o sistema O₃. Este resultado revela que a degradação de DEP na presença de carvão S foi mais rápido do que com carvão W. Esse comportamento sugere que a atividade catalítica dos CAs depende das propriedades químicas e de textura (basicidade e área). Foram publicados estudos mais detalhados sobre a influência das propriedades químicas e de textura do carvão ativado em ozonização de compostos orgânicos, e verificou-se que grupos básicos na superfície de carvão ativado são a característica mais importante melhorando a degradação de poluentes (RIVERA-UTRILLA; SÁNCHEZ-POLO, 2002). Assim, o carvão ativado S, com um pH_{PZC} de 10, promoveu maior atividade para gerar •OH do que o carvão ativado W que apresentou uma basicidade inferior (pH_{PZC} = 6,5).

Estudos utilizando o micropoluente 2,4 clorofenol (2,4 DCP), revelaram que apenas 15% de remoção em 90 minutos, e nenhuma mineralização ocorreu nestas condições experimentais, 40 MMOL de H_2O_2 em pH 7 e ausência de irradiação UV-C e, no entanto 91% de 2,4 DCP pode ser removido através de fotólise UV-C em 90 min, a eficiência de mineralização no final do tratamento foi de apenas 16%, indicando que a utilização de tratamento UV-C por si só não foi suficiente na degradação efetiva de produtos intermediários da fotólise 2,4 DCP (KARCI et al., 2012). Embora não existam grupos funcionais ionizáveis no lindano, o H_2O_2 ioniza com valores de pH mais elevados ($pK_a = 11,7$). A diminuição da taxa de reação em pH pode refletir uma produção menos eficiente de $\bullet OH$ devido à reação química ácido-base de H_2O_2 (NIENOW et al., 2008). Deste modo, para DEP, verificou-se uma incompleta mineralização por POA, também por não apresentar grupos funcionais ionizáveis com valores de pH elevados, e assim o H_2O_2 ionizou-se, não produzindo $\bullet OH$ suficiente para o tratamento eficiente. Portanto, a partir destes resultados de POA UV/ H_2O_2 , UV e H_2O_2 aplicados e dos resultados das cinéticas de acoplagem UV-C/ H_2O_2 /CA, o aumento da taxa de degradação da DEP no O_3 /CA e na acoplagem UV-C/ H_2O_2 /CA é principalmente devido ao aumento dos radicais $\bullet OH$ no reator pela presença de CA.

3.4.2 Modelagem das cinéticas de acoplagem UV-C/ H_2O_2 /CA

A partir dos dados obtidos no processo de oxidação de DEP pela acoplagem – UV-C/ H_2O_2 /CA, foram obtidos os valores de k_{global} e $k_{heterogêneo}$ (Tabela 9), a seguir, e estes comparados com $k_{homogêneo}$ UV-C/ H_2O_2 . A aplicação do modelo de primeira ordem aos dados experimentais está no Apêndice (AP5).

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos nos onze experimentos realizados permitem concluir que o modelo é satisfatório aos dados obtidos, onde os maiores valores das constantes cinéticas pelo processo UV-C/ H_2O_2 /CA (k_{global}) foram determinados nos experimentos em pH 7, por exemplo k_{global} de $0,0813 \text{ min}^{-1}$ na C10 (pH 7) e menores valores nas condições básicas com k_{global} de $0,004 \text{ min}^{-1}$ em C7 (pH 11).

Nesta etapa do estudo, entre os melhores desempenhos em termos de cinética de degradação de DEP pela acoplagem como nas de oxidação de DEP por POA e nas de adsorção de DEP por CA, também aconteceram nas cinéticas C9, C10 e C11, todas em pH 7 e 30°C . Isto pode ratificar, que o pH teve maior impacto entre as variáveis independentes em relação a

concentração de peróxido (H_2O_2) e a temperatura para acoplagem. Assim como a massa de carvão e a temperatura para adsorção, como visto anteriormente.

Tabela 9. Constantes cinéticas $k_{\text{homogêneo}}$, $k_{\text{heterogêneo}}$ e k_{global} .

Cinética	k_{global} (min^{-1})	R^2	$k_{\text{heterogêneo}}$ (min^{-1})	$k_{\text{homogêneo}}$ (min^{-1})
C1	0,0346	0,9900	0,0095	0,0251
C2	0,0476	0,9864	0,0017	0,0459
C3	0,0073	0,9415	0,0018	0,0055
C4	0,0107	0,9629	0,0028	0,0079
C5	0,0258	0,9967	0,0053	0,0205
C6	0,0585	0,9894	0,0076	0,0509
C7	0,0040	0,8993	0,0003	0,0037
C8	0,0118	0,973	0,0019	0,0099
C9	0,0634	0,9847	0,0204	0,043
C10	0,0813	0,9627	0,0423	0,039
C11	0,0698	0,9746	0,0291	0,0407

Deste modo, pode-se afirmar que a peroxidação direta de hidrogênio e direta redução de UV, possivelmente, ocorrerem na fase homogênea. Verificou-se também que a concentração de H_2O_2 e o pH tiveram maiores impactos em ambos tratamentos. A concentração de H_2O_2 tem efeito positivo, o pH tem um efeito negativo e a temperatura tem efeito mínimo se relacionado aos fatores anteriores. Assim, quanto maior a concentração de H_2O_2 , maior será a constante cinética k_{global} , sendo evidenciado pelos experimentos C1 e C2, ambos realizados a pH 3,0 e temperatura de 15°C e com k_{global} , de $0,0346 \text{ min}^{-1}$ em C1 (10 MMOL de H_2O_2) contra k_{global} , de $0,0476 \text{ min}^{-1}$ em C2 (30 MMOL de H_2O_2). Na literatura, estudos revelam que a concentração quando elevada em demasia pode inibir a formação de radical livre (LEDKOWICZ et al., 1999; ALNAIZY; AKGERMAN, 2000; SHAH et al., 2013). Assim, a experiência não exigiu a concentração máxima de peróxido de hidrogênio para este reator. Por outro lado, pode-se ver que o pH tem um aspecto negativo, o que significa que a pH elevado tem-se uma remoção percentual menor de DEP. BRAME et al. (2015) e BUTHIYAPPAN, et al. (2016) explicam que pela desprotonação do H_2O_2 dando $\bullet\text{HO}_2$, reação dada pela Equação 5



Como se pode ver o H_2O_2 dissocia-se em $\bullet\text{HO}_2$, que se dissocia em H_2O e O_2 , reação dada pela Equação 6. Assim, a degradação do peróxido é menor e reduz o rendimento da cinética de formação de radical livre e assim também a percentagem da remoção do poluente.



Estes resultados confirmaram que o pH é o principal fator, e em segundo a concentração de H_2O_2 , já que remetem um impacto positivo para a remoção percentual de DEP durante a acoplagem revela uma melhor eficiência e versatilidade, visto que, em diferentes pH ocorreu aumento de eficiência de degradação de DEP em concentração mediana de H_2O_2 . Pode-se observar que os fatores ideais para acoplagem foram pH 7 e concentração de H_2O_2 de 20 MMOL L^{-1} , onde pelo POA sem CA também apresentou maiores taxas de eliminação de DEP. Assim, pode ser explicado pelo efeito catalítico do CA em pH mais elevado, ou próximo a neutralidade. O que pode ser ratificado pela repetitibilidade dos resultados no delineamento fatorial no ponto central. A melhoria da remoção percentual a baixa concentração de peróxido pode ser devido à adsorção do poluente pelo CA.

Comparando com a acoplagem, os mesmos fatores têm um efeito menor na percentagem de remoção e não têm efeito significativo para a concentração final como para o experimento POA sem carvão. Além disso, pode-se observar que o efeito do pH é negativo para a percentagem de remoção na acoplagem, assim como foi negativo para a POA simples. Pode-se supor que é devido ao pH elevado e a carga externa do CA por apresentar carga positiva e, então, promover aumento da reação catalítica entre o CA e H_2O_2 (HUANG et al., 2003; REY et al., 2011; RIBEIRO et al., 2015).

Outra maneira de destacar a contribuição da via de oxidação foi pela determinação da contribuição de cada mecanismo cinético (Tabela 10). A reação homogênea foi calculada pela simples oxidação do POA como a contribuição cinética do mecanismo de degradação em fase homogênea ($\gamma_{\text{homogênea}}$) e a heterogênea ($\gamma_{\text{heterogênea}}$) pela oxidação utilizando a acoplagem POA e CA. Os resultados de ambas contribuições estão apresentadas na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10. Contribuições cinéticas $\gamma_{\text{homogênea}}$, $\gamma_{\text{heterogênea}}$

Cinéticas	$\gamma_{\text{homogênea}}$	$\gamma_{\text{heterogênea}}$
	(%)	(%)
C1	72,543	27,457
C2	96,429	3,571
C3	75,341	24,6585
C4	73,832	26,1682
C5	79,457	20,5436
C6	87,009	12,9915
C7	92,51	7,5
C8	83,988	16,102
C9	67,823	32,177
C10	47,971	52,030
C11	58,309	41,691

A Tabela 10 confirma que a degradação de DEP deu-se para a fase aquosa (fase homogênea), mas uma parte não negligenciável pode também ocorrer na superfície de CA, visto que acelerou o a degradação em 100 minutos, em menos de 60 minutos para as melhores condições experimentais, C9, C10 e C11, ou seja, melhorou a eficiência do tratamento de degradação de DEP com o acréscimo do CA. A contribuição para a eliminação de DEP por parte da fase heterogênea (com CA) variou de 32,17 a 52,03%. Assim, durante essa experimentação foi, então, demonstrado a influência do CA para otimizar a degradação de DEP. Para compreender o impacto do CA, foi realizado o estudo do tipo de degradação de DEP (molecular ou radicalar). Para tal experiência aplicou-se à acoplagem um inibidor de radicais, Terc-butanol (t-Butanol), aplicado as condições de C9, C10 e C11. Esses três testes foram aplicados, pelo fato de terem sido os melhores reforços em termos de maiores percentagens de remoção do micropolvente ao adicionar o CA, menores tempos de eliminação de DEP e as melhores capacidades de adsorção também foram em pH 7.

3.4.3 Cinéticas de acoplagem com inibidor de radicais UV-C/H₂O₂/CA/T-BUTANOL

As curvas das cinéticas de acoplagem com inibidor de radicais hidroxilas estão apresentadas na Figura 8, através da representação gráfica da concentração de DEP (g L⁻¹) em função do tempo (minutos). As outras curvas com POA e acoplagem de POA e CA também foram traçadas para evidenciar a influência destes radicais na eliminação destes micropoluentes em fase aquosa. De acordo com os resultados obtidos, as diferenças entre os tempos de

eliminação de DEP em cada tratamento podem ser verificadas, nota-se a redução do tempo com a adição de CA ao meio reacional. Na comparação entre as cinéticas, considerou-se as maiores taxas de eliminação em cada tratamento, 99,91% em 100 minutos da C9 de POA (UV-C/H₂O₂); 98,41% em 60 minutos de C10 da acoplagem POA e CA (UV-C/H₂O₂/CA); 99,18% em 120 minutos de C9 da acoplagem com inibidor de radicais (UV-C/H₂O₂/CA/T-BUTANOL).

Estes resultados revelam que os menores tempos requeridos para oxidação e adsorção de DEP foram obtidos após a acoplagem, sendo necessários apenas 60 minutos. Os maiores tempos obtidos na acoplagem com inibidor foram de 120 minutos, o seja duas vezes mais. A acoplagem com t-Butanol reduziu a velocidade de eliminação de DEP em 50%. Nas Acoplagens de POA e CA em 60 minutos, a taxa de eliminação de DEP foi de 98,41%, já para os experimentos de acoplagem com inibidor de radicais a taxa de eliminação para os experimentos com t BuOH, em 120 minutos, foi de 99,18%.

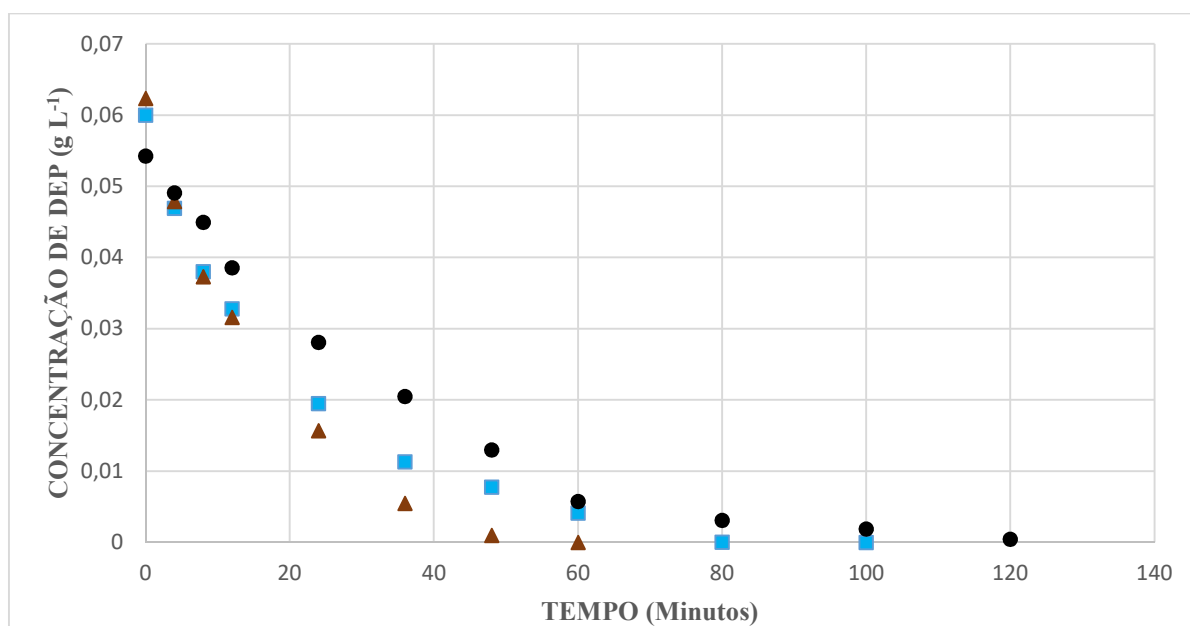


Figura 8. Comparação entre as cinéticas com as maiores taxas de eliminação de DEP, C9 (■) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C de POA; C10 (▲) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C, 0,4 g CA da acoplagem e C9 (●) (pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C, 0,4 g CA, 60 MMOL TeOH) da acoplagem com t-Butanol (TeOH), representadas graficamente como a concentração de DEP (g L⁻¹) em função do tempo (Minutos).

Em pesquisa da eliminação de DEP por POAs, acoplagens e uso de inibidor de radicais para frear a fotodegradação feito por MEDELLIN-CASTILLO et al. (2013), estes também afirmaram que é muito bem conhecido que t-BuOH é um eliminador do radical hidroxila, de modo que elimina a contribuição dos radicais •OH diminuindo a taxa de reação. Relataram que a cinética da reação direta da DEP com ozônio foi estudada realizando experiências a pH = 7,0,

com e sem t-BuOH. Os dados cinéticos experimentais para a degradação de DEP pelo ozônio na ausência e na presença de t-BuOH, salvo que a concentração do inibidor foi de 0,1 MOL. Uma degradação percentual de DEP de apenas 5% foi atingida em 60 minutos quando foi adicionado t-BuOH a solução do reator. Contudo, a decomposição de DEP foi consideravelmente melhorada sem t-BuOH porque a sua conversão percentual foi de 62% em 60 minutos. Deste modo, o ozônio teve uma reatividade muito baixa para degradar DEP, e a degradação de DEP ocorreu principalmente pela via oxidativa através da reação de decomposição com os radicais $\bullet\text{OH}$. Concluiu-se ao final do trabalho, que as condições experimentais, para uma concentração inicial de DEP de $4,6 \times 10^{-4}$ MOL, tiveram uma reação de degradação por ozônio muito menor, de 0,3; logo indicaram que a taxa de transferência de massa foi mais rápida do que a reação (BELTRÁN et al., 2009).

3.4.3.1 Modelagem das cinéticas de acoplagem com t-Butanol

A constante de velocidade em presença de radicais hidroxila (k_{inibidor}) DEP para a degradação de DEP foi determinada pela realização de experiências com inibidor de radicais usando t-Butanol como um composto de referência, porque reage muito rapidamente com os radicais $\bullet\text{OH}$. Assim, considerando que ambas as reações entre t-Butanol e DEP com $\bullet\text{OH}$ seguem uma cinética de primeira ordem, o (k_{inibidor}) DEP pode ser estimado (MÉNDEZ-DÍAZ et al., 2010). As contribuições da fase radicalar também foram calculadas e os resultados estão apresentados na Tabela 11. A aplicação do modelo de primeira ordem está no Apêndice (AP5).

Tabela 11. Constantes cinéticas k_{inibidor} (min^{-1}) e contribuição radical $\gamma_{\text{radicalar}}$ aplicado ao tratamento de POA+CA+t-BuOH para eliminação de DEP.

Cinéticas	k_{inibidor} (min^{-1})	R^2	$\gamma_{\text{radicalar}}$	k_{global}
C9	0,0352	0,9877	49,1805	0,0634
C10	0,0382	0,9888	38,8565	0,0813
C11	0,0371	0,9916	46,1719	0,0698

Os coeficientes de determinação obtidos nos três experimentos com inibidor de radicais permitem concluir que o modelo é satisfatório aos dados obtidos $R^2 \geq 0,987$. As constantes cinéticas obtidas (k_{inibidor}) estão compreendidas entre $0,0352 \text{ min}^{-1}$ e $0,0382 \text{ min}^{-1}$, e afirmando que houve uma inibição eficiente de formação de radicais no processo de tratamento,

quando comparadas as constantes globais sem a presença de t-Butanol em pH 7, 30°C e 20 MMOL de H₂O₂, sendo de 0,0634 a 0,0813 min⁻¹.

O inibidor de radicais livres é um composto capaz de reagir com os radicais hidroxilas, sem geração de novas espécies de radicais. Deste modo, sem a formação de espécies sensíveis a promover a decomposição de H₂O₂. Assim, na presença de inibidor, a cinética de degradação de DEP (em solução e na superfície de CA) por H₂O₂ confirmou que a contribuição radicalar foi considerável, visto que foi entre 38,85 a 49,18 %, para C9, C10 e C11. Os experimentos realizados em um estudo prévio com t-BuOH por OLIVEIRA et al. (2014) revelaram o quanto de contribuição do inibidor ao eliminar os radicais em acoplagem de O₃/CA afetou a degradação de ftalatos, já que é devida principalmente as reações radicalares a degradação do micropoluentes: com base em sua alta reatividade, os radicais hidroxila gerados não são espécies seletivas (VALDÉS, ZAROR, 2006; OLIVEIRA et al., 2011a; DE BEL et al., 2011; ACOSTA; 2016).

3.5 A comparação dos rendimentos da acoplagem na remoção de DEP utilizando matrizes complexas

Este estudo foi realizado para validar o processo de tratamento, e foi necessário estudar sua eficiência com vários poluentes em matrizes naturais mais complexas. Deste modo, após a determinação da eficiência dos tratamentos por adsorção em CA, POA – UV-C/H₂O₂ e acoplagem – UV-C/H₂O₂/CA, que foram aplicados para a remoção de DEP em efluente sintético, procedeu-se o tratamento proposto para remoção de DEP em duas diferentes matrizes: água de torneira dopada com DEP e efluente sintético com multicomponentes (DEP e fenol em pH 7). As concentrações dos poluentes foram fixadas em 0,2 g L⁻¹, respectivamente. A cinética de degradação foi modelada por um modelo cinético de primeira ordem global baseado na diferença das constantes determinadas para o POA simples (fase homogênea), determinando as constantes para acoplagem (fase heterogênea).

A Figura 9 apresenta a comparação dos resultados dos três tratamentos realizados para eliminar o micropoluentes DEP (adsorção, POA e acoplagem POA e CA) aplicados em água de torneira dopada com DEP e do efluente sintético com multicomponentes (DEP e fenol em pH 7). A modelagem das cinéticas de degradação de DEP por POA e pela acoplagem nas duas matrizes esta apresentada na Tabela 12. A cinética de degradação de DEP global ajustou-se ao modelo primeira ordem. A aplicação do modelo de primeira ordem está no Apêndice (AP6).

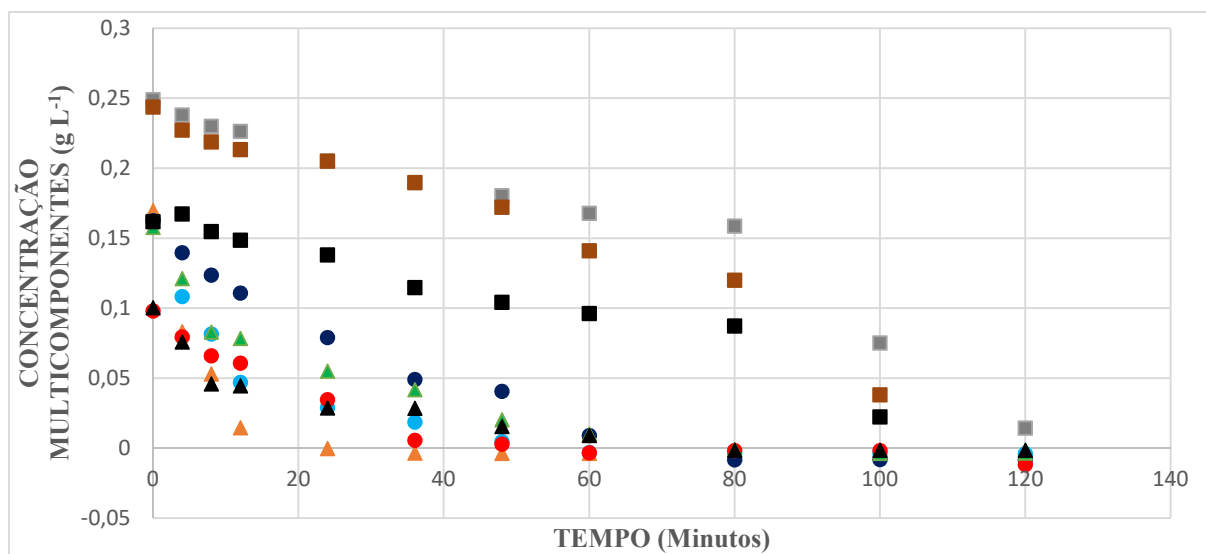


Figura 9. Cinéticas de micropoluentes em matrizes complexas como água de torneira dopada com DEP e efluente sintético multicomponentes dopado com DEP e fenol; respresentadas para adsorção em CA, em pH 7, 0,4 g CA, 30°C aplicada a água de torneira com DEP (■); a efluente multicomponentes com DEP (■); a efluente multicomponentes com fenol (■); para POA UV-C/H₂O₂, em pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C aplicada a água de torneira com DEP (●); a efluente multicomponentes com DEP (●); a efluente multicomponentes com fenol (●); para acoplagem POA e CA UV-C/H₂O₂/CA, em pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 0,4 g CA, 30°C aplicada a água de torneira com DEP (▲); a efluente multicomponentes com DEP (▲); a efluente multicomponentes com fenol (▲).

As constantes cinéticas de degradação dos micropoluentes nas duas matrizes por POA e ($k_{\text{homogênea}}$) pela acoplagem ($k_{\text{heterogênea}}$) foram: água de torneira (DEP), 0,0673 e 0,1289 min^{-1} ; efluente sintético multicomponentes (DEP), 0,0413 e 0,0003; e (fenol), 0,0765 e 0,414 min^{-1} . Pode verificar que a velocidade de degradação de fenol é maior que a de DEP e que na presença de interferentes, ou outros compostos, a acoplagem tem redução da taxa de eliminação de DEP. Os coeficientes de determinação obtidos nos experimentos com diferentes matrizes permite concluir que ocorre decaimento da concentração dos micropoluentes satisfatoriamente variando de $R^2 \geq 0,9070$.

Tabela 12. Constantes cinéticas da degradação de multicomponentes nas matrizes complexas..

Matriz	Tratamento	k (Min ⁻¹)	R ²
Água de torneira (DEP)	POA	0,0673	0,9659
	Acoplagem	0,1289	0,9539
Efluente sintético multicomponentes (DEP)	POA	0,0413	0,9070
	Acoplagem	0,0003	0,9719
Efluente sintético multicomponentes (fenol)	POA	0,0765	0,9532
	Acoplagem	0,0414	0,9424

Experiências realizadas com matrizes mais complexas dopadas com ftalatos mostraram que a presença de sequestrantes de radicais naturais e as reações competitivas com outros produtos levam a uma diminuição significativa nas constantes cinéticas de degradação do ftalato, que variam para dimetil ftalato (DMP) de $0,262 \text{ min}^{-1}$ (água da torneira) a $0,148 \text{ min}^{-1}$ (descarga de ETAR municipais). No entanto, em todas as condições experimentais e com todas as matrizes utilizadas, o acoplamento O_3/CA foi muito mais eficiente na remoção de ftalatos do que os métodos convencionais (OLIVEIRA et al., 2014).

De acordo com os estudos de OLIVEIRA et al. (2014), o CA, X17, que apresentava uma grande quantidade de funções básicas, foi o mais eficiente, conforme OLIVEIRA et al. (2011c), e FARIA et al. (2006), isto se deve ao fato de ter demonstrado que a interação entre O_3 e funções básicas iniciam e promovem espécies radicais. Os resultados obtidos neste estudo confirmam que as propriedades texturais influenciam também a eficiência de acoplamento: o CA, L27, tem uma superfície externa e microporosa superior ao X17, o que pode favorecer a interação entre os micropoluentes e as espécies oxidativas e, portanto, deve favorecer o papel no local da reação deste CA.

Em estudos de POAs realizados por PSILLAKIS et al. (2004) através de sonólise (irradiação/ultrassom) para degradar ftalatos: dimetil (DMP), dietil (DEP), dibutil (DBP), butil benzil (BBP), di-2-etilhexil (DEHP), dioctil (DOP) (em concentração em escala de laboratório de $240 \mu\text{g L}^{-1}$ em solução sintética e em água ultrapura), os micropoluentes DMP e DEP apresentaram baixas taxas de degradação do que BBP, DOP e DEHP; ocorreu que o aumento da temperatura teve efeitos prejudiciais na remoção; e a remoção de mais ftalatos polares (DMP, DEP, DBP e BBP) foi aumentada pelo aumento da salinidade da solução. Já em pesquisa realizada por NA et al. (2012) com POAs diferentes como sonólise, fotocátalise e acoplagem – sonofotocátalise, aplicados em DEP (em escala de laboratório, tanto em solução sintética como em água ultrapura) teve como resultado que a maior energia de fótons e a geração de radicais hidroxila por homólise de água causam mais degradação de DEP na degradação sonofotocatalítica; a eficiência de remoção de DEP foi de 58% sonolítica; 70-100% (fotocatalítica); 90-100% (sonofotocatalítica). Estudo de tratamento para eliminar DEP por POA $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ feito por MEDELLIN-CASTILLO et al. (2013), em DEP (em escala de laboratório, tanto em solução sintética, água ultrapura, água de superfície e também em água residuária), os autores conseguiram determinar que a taxa de DEP decomposta por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é mais rápida do que O_3 ; a remoção completa de DEP em água ultrapura, 85% de remoção de DEP de águas superficiais e 43% de águas residuais; e os compostos inorgânicos e orgânicos em águas naturais (águas superficiais e águas residuais) competem com DEP para reagir com espécies radicais.

Na pesquisa de OLIVEIRA et al. (2014), a determinação da contribuição da fase heterogênea, a partir da constante cinética de degradação do ftalato para DMP e DEP, foi confirmada relevante pela aplicação do acoplamento O_3/CA . Apresentou um grande potencial em condições operacionais que desfavorecem os processos clássicos. Por exemplo, para o processo $O_3/L27$, a contribuição cinética de reações heterogêneas à degradação do DMP foi de 43,9% com o escoamento da ETAR (apresentando a maior carga de poluição), enquanto que a água da torneira foi de apenas 32,7%. No entanto, a comparação dos resultados obtidos com água deionizada e matrizes naturais mostrou que a contribuição da fase heterogênea é ligeiramente inferior em matrizes naturais, isto se deve a maior carga de poluição. Pode-se atribuir tal constatação à presença de sequestrantes de radicais e outros compostos, levando a uma ligeira diminuição na eficiência do processo de tratamento.

3.6 Análise termogravimétrica (ATG) do CA

Os resultados da ATG do CA são apresentados na Figura 11 pela curva da ATG (mg) em função da temperatura ($^{\circ}C$) dos dados da ATG do CA lavado e dos CA(s) após as cinéticas de acoplagem. Pode-se observar, pela análise térmica, que o primeiro declive de massa, entre $85^{\circ}C$ e $125^{\circ}C$ é decorrente da perda de umidade, o valor correspondente para a desorção de água (o fenômeno da fisiossorção) em CA, mesmo após fisiossorção na rampa de secagem antes da análise de ATG. A decomposição do CA ocorre próximo de $625^{\circ}C$. A porcentagem de resíduos foi de aproximadamente 20%. Os resíduos são provenientes dos óxidos formados durante o processo de aquecimento em atmosfera oxidante (GONÇALVES et al., 2007).

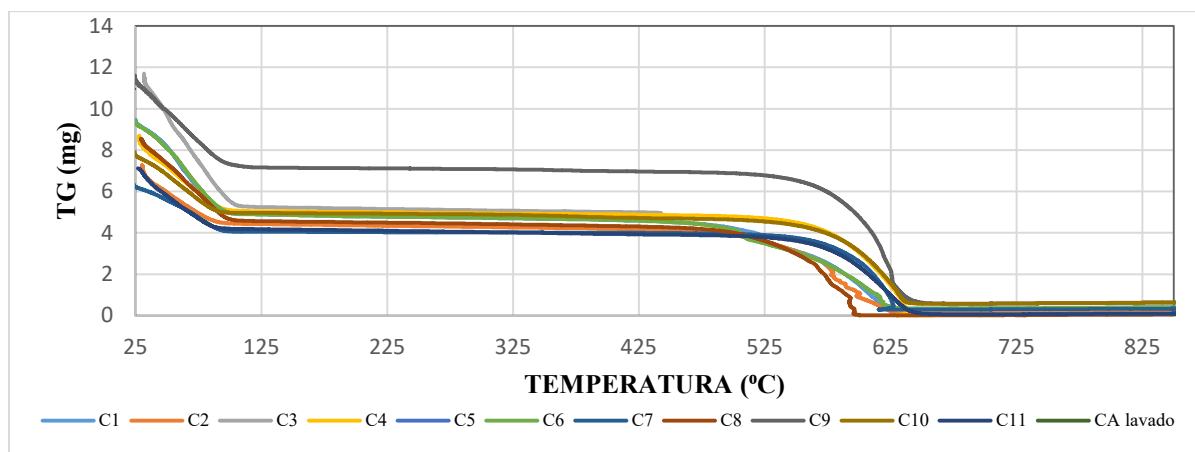


Figura 11. Comparação entre as análises termogravimétrica (ATG) do CA saturado de DEP após as cinéticas de acoplagem de POA e CA, C1 (—) pH 3, 10 MMOL H_2O_2 , $15^{\circ}C$; C2 (—) pH 3, 30 MMOL H_2O_2 ,

15°C; C3 (—) pH 11, 10 MMOL H₂O₂, 15°C; C4 (—) pH 11, 30 MMOL H₂O₂, 15°C; C5 (—) pH 3, 10 MMOL H₂O₂, 45°C; C6 (—) pH 3, 30 MMOL H₂O₂, 45°C; C7 (—) pH 11, 10 MMOL H₂O₂, 45°C; C8 (—) pH 11, 30 MMOL H₂O₂, 45°C; C9 (—) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C; C10 (—) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C; C11 (—) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C e do CA lavado (—) (pré-cinética) em atmosfera de ar sintético.

Observa-se uma perda de massa maior entre 500°C e 625°C dos CAs das cinéticas de acoplagem. Para o CA lavado a taxa é de 17% da massa inicial. Estes resultados também mostram que entre 500°C e 800°C, assim como relatado por CAGNON et al. (2005), isto se deve às características de decomposição de compostos oxigenados.

As condições experimentais com maiores taxas de eliminação de DEP em pH 3 e pH 7 apresentaram curvas de ATG em função da decomposição do material adsorvido em CA muito semelhantes entre si e também do CA pré cinéticas de acoplagem de POA e CA, de acordo com a Figura 12.

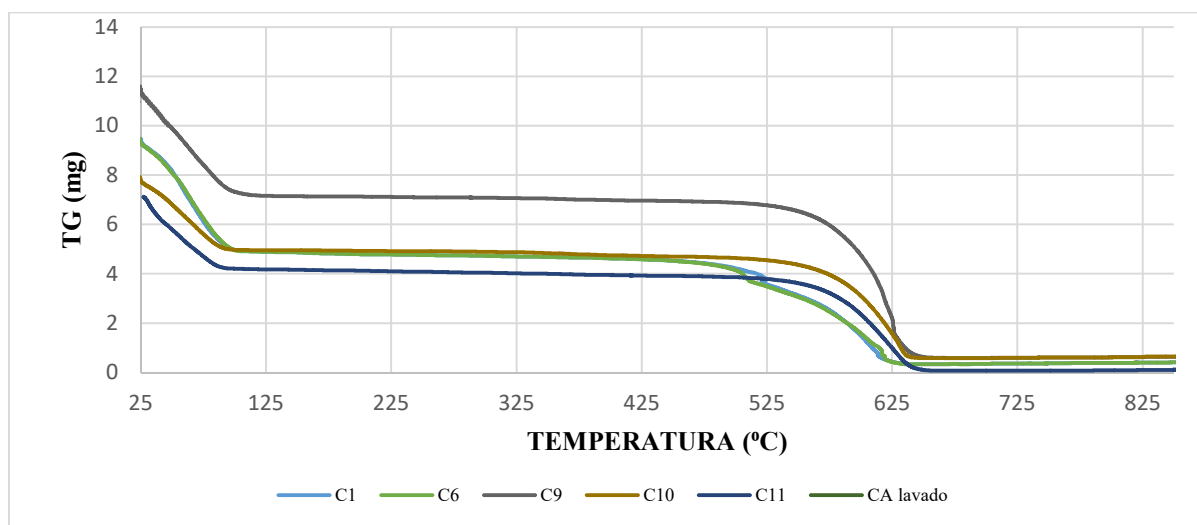
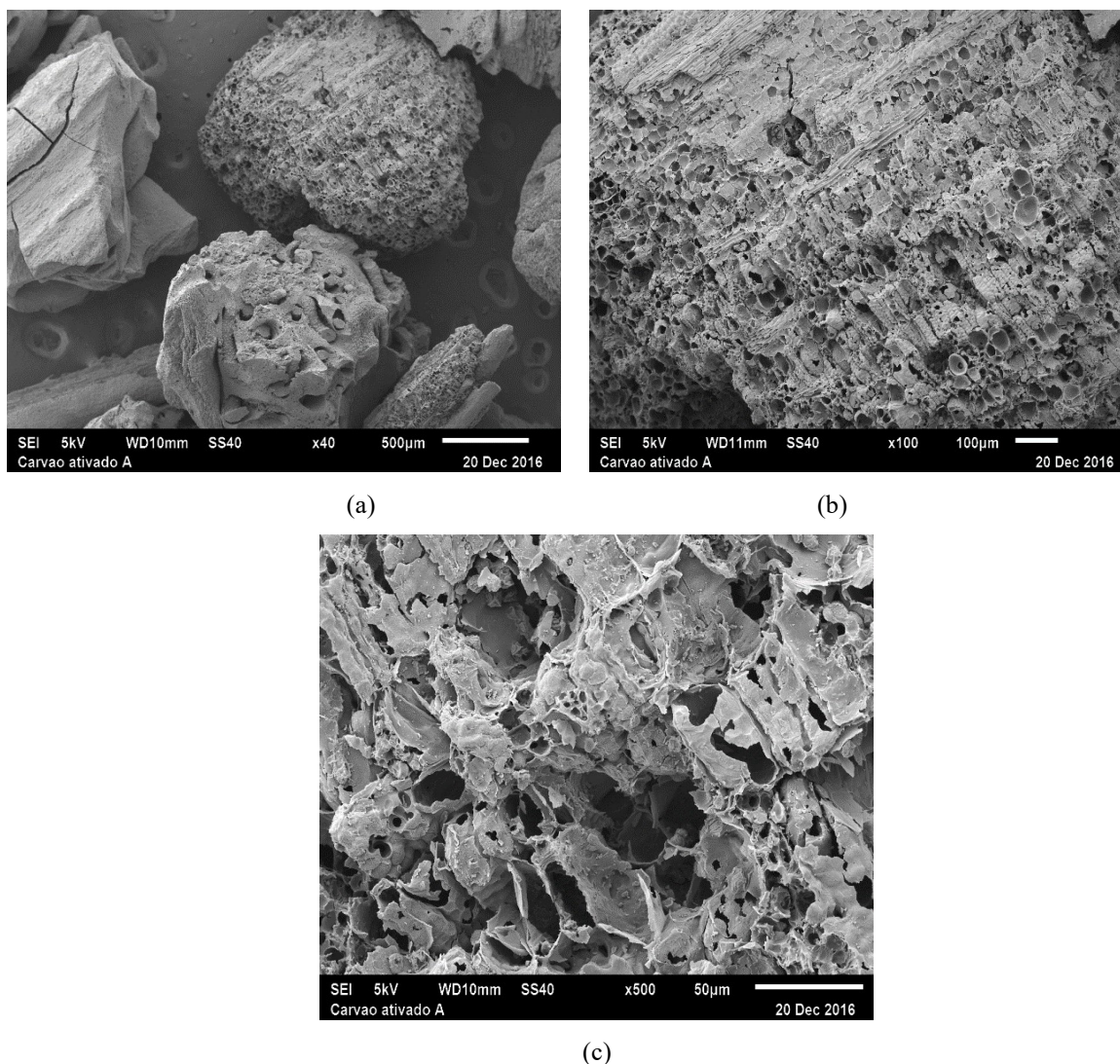


Figura 12. Comparação entre as análises termogravimétrica (ATG) dos CAs saturados de DEP após as cinéticas de acoplagem de POA e CA com as maiores taxas de eliminação de DEP: C1 (—) pH 3, 10 MMOL H₂O₂, 15°C; C6 (—) pH 3, 30 MMOL H₂O₂, 45°C; C9 (—) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C; C10 (—) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C; C11 (—) pH 7, 20 MMOL H₂O₂, 30°C; e do CA lavado lavado em atmosfera de ar sintético (pré-cinética) (—).

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CA

A estrutura de CA, pré e pós acoplagem foram determinadas. A atividade e a estabilidade de CA dependem da sua estrutura, a fim de melhor compreender o CA com comportamento de catalisador na acoplagem, as características estruturais de CA pré e pós as cinéticas das melhores condições de tratamento foram analisadas.

As imagens de MEV de CA pré e pós utilização, são apresentadas na Figura 10. Em comparação com as imagens de MEV de CA pré uso, e pós utilização é ainda suave. Algumas partículas de Carbono do CA antes do uso nos tratamentos são difíceis de encontrar nas imagens de MEV de CA utilizado. No entanto, a estrutura de poros de CA não foi danificada, deste modo, obviamente, e as propriedades texturais foram mantidas. Então, pode-se confirmar o que ZHANG et al. (2014) disseram, que em um processo de reutilização de CA, por longo tempo não altera, significativamente, suas propriedades texturais.



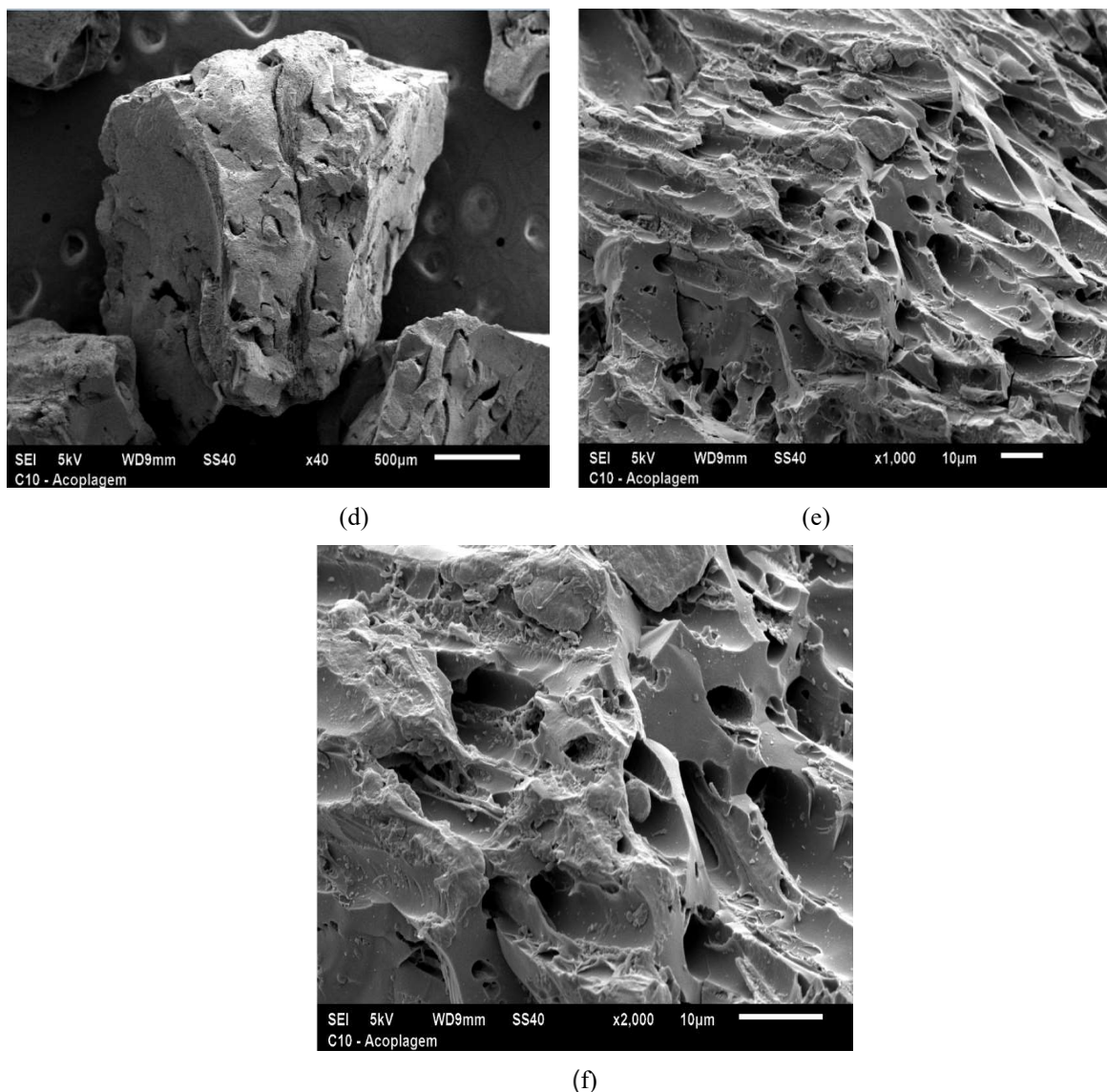


Figura 10. Imagens de MEV de CA pré cinéticas (a, b, c), pós cinéticas de acoplagem C10 (d, e, f).

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo concluem que no processo de fotodegradação de solução o pH afetou significativamente a cinética de degradação do micropoluinte DEP. A adição de H_2O_2 produziu um aumento na taxa de fotodegradação, já que promoveu aumento da concentração de radical $\bullet\text{OH}$. A taxa de decomposição de DEP na acoplagem é alta e o processo de eliminação de DEP foi o mais rápido entre os demais tratamentos. A degradação da DEP na acoplagem não é influenciada apenas com a concentração de H_2O_2 , porque houve aumento de reações secundárias de degradação. Estas ocorrem e podem tanto causar a inibição como a

recombinação do H_2O_2 . A variável pH foi, assim como para o POA, a que causou diferença significativa para a acoplagem. A presença de CA durante a degradação de DEP aumentou a eficácia da acoplagem tanto pela redução do tempo de eliminação de DEP como pela geração de radicais $\bullet\text{OH}$, principalmente porque o CA apresentou um caráter básico, assim como na literatura.

A acoplagem UV-C/ H_2O_2 /CA foi o mais eficiente para remover o DEP, entre os tratamentos aplicados em água de torneira dopada com DEP e em efluente sintético com multicomponentes (DEP e fenol em pH 7). A acoplagem permitiu garantir uma remoção de ftalato muito eficiente, mesmo com matrizes complexas. No entanto, em comparação com os resultados obtidos com água de torneira e o efluente sintético com multicomponentes, sofreu uma redução considerável nas constantes cinéticas. Isto pode ser devido a reações competitivas com outros compostos presentes na água e à presença de sequestrantes de radicais.

Logo, a acoplagem mostrou-se como uma proposta eficiente de eliminar DEP, quando comparada às condições operacionais de tratamento de efluentes convencionais. Embora, ainda se faça necessário o aprofundamento do estudo de tratamento de efluente com base em matrizes com maior quantidade de poluentes.

AGRADECIMENTO

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás – FAPEG, Brasil, pela bolsa concedida ao projeto nº 201510267000963.

REFERÊNCIAS

ACOSTA, A. M. L. Processos de tratamento não convencionais para degradação do antibiótico sulfadiazina em meio aquoso. 2016. 113p. Tese (Doutorado em Ciências/Área de concentração em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances Environmental Research* 2000;4:233-44.

- ARSLAN-ALATON, I.; AYTEN, N.; OLMEZ-HANCI, T. Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010;96:208-17.
- BEKBOLET, K.; ÇINAR, Z.; KILIÇ, M.; UYGUNER, C. S.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E. Photocatalytic oxidation of dinitronaphthalenes: theory and experimete. *Chemosphere* 2009;75:1008-14.
- BELTRÁN, F. J.; POCOSTALES, P.; ALVAREZ, P.; OROPESA, A. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbone. *Journal Hazardous Materials* 2009;163:768-76.
- BUTHIYAPPAN, A.; ABDUL RAMAN ABDUL AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. *Reviews in Chemical Engineering* 2016;32(1):1–47.
- BRAME, J.; LONG, M.; LI, Q.; ALVAREZ, P. Inhibitory effect of natural organic matter or orther background constituents on photocatalytic advanced oxidation process: mechanistic model development and validation. *Water Research* 2015;84:1-10.
- CAGNON, B.; PY, X.; GUILLOT, A.; JOLY, J. P.; BERJOAN, R. Pore modification of pitch-based activated carbon by NaOCl and air oxidation/pyrolysis cycles. *Microporous Mesoporous Materials* 2005;80:183-93.
- DE BEL, E. JANSSEN, C.; DE SMET, S.; VAN LANGENHOVE, H; DEWULF, J. Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters. *Ultrasonics Sonochemistry* 2011;18(1):184-89.
- EUROPEAN COMMUNITY (EC), Council directive of 27 July 1976 as amended on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products (76/768/EEC), M43–Commission directive 2004/93/EC of 21 September 2004, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1976L0768:20080424:EN: PDF>.
- FABJAN, E.; E. HULZEBOS, E.; MENNES, W.; PIERSMA, A. H. A category approach for reproductive effects of phthalate. *Critical Reviews in Toxicology* 2006;36:695–726.
- FARIA, P. C. C.; FERREIRA, M. F. R.; ORFÃO, J. J. M.; Ozone decomposition in water by activated carbon: influence of chemical and textural properties. *Industrial Engineering Chemistry Research* 2006;45:2715–21.
- GANI, K. M.; KAZMI, A. A. Phthalate contamination in aquatic environmental: a critical review of the process factors that influence their removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Tecnology* 2016:0:1–38.

- GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciência e Agrotecnologia* 2007;31(5):1386-91.
- HAUSER, R.; CALAFAT, A. M. Phthalates and human health. *Occupational & Environmental Medicine* 2005;62:806–18p.
- HOPPIN, J. A.; BROCK, J. W.; DAVIS, B. J.; BAIRD, D. D. Reproducibility of urinary phthalate metabolites in first morning urine samples. *Environmental Health Perspectives* 2002;110(5):515–18.
- HUANG, H. H.; LU MC, CHEN JN, LEE CT. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. *Chemosphere* 2003;51:935–43.
- J-LEE, Y.; HAN, H.; KIM, S. H.; YANG, J. W. Combination of electrokinetic separation and electrochemical oxidation for acid dye removal from soil. *Separation Science Technology* 2009;44:2455-69.
- KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBOLET, M. Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2012;230:65-73.
- KREBEL, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; MEIXNER, J.; LONCARICBOZIC, A. Treatment of chlorophenols by UV-based processes: correlation of oxidation by-products wastewater parameters, and toxicity. *Journal Environmental Engineering: ASCE* 2011;137:639-49.
- LATINI, G.; DEL VECCHIO, A.; MASSARO, VERROTTI, M. A.; DE FELICE, D. Phthalate exposure and male infertility. *Toxicology* 2006;226:90–98.
- LATINI, G. Monitoring phthalate exposure in humans. *Clinica Chimica Acta*. 2005;361:20–29.
- LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M.; Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Research* 1999;33(11):2511-16.
- LI, Q.; XU, J.; LIANG, P. Application of dispersive liquid–liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples. *Analytica Chimica Acta* 2008;609:53-58.
- LIANG, D. W.; ZHANG, T. FANG, H. P. P. Anaerobic degradation of dimethyl phthalate in wastewater in a UASB reactor. *Water Research* 2007;41:2879-84.

- LIU, W.; ANDREWS, S. A.; STEFAN, S. A.; BOLTON, J. R. Optimal methods for quenching H_2O_2 residuals prior to UFC testing. *Water Research* 2003;37(15):3697-703.
- MEDELLIN-CASTILLO, N. A.; PÉREZ-OCAMPO, R.; LEYVA-RAMOS, R.; SANCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; MÉNDEZ-DÍAZ, J. D. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{O}_3/\text{activated carbon}$). *Science of The Total Environment*. 2013;142:25-35.
- MÉNDEZ-DÍAZ, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J. L.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulfate radicals. *Chemical Engineering Journal* 2010;163:300-6.
- NA, S.; JINHUA, C.; CUI, M.; KHIM, J. Sonophotolytic diethyl phthalate (DEP) degradation with UVC or VUV irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 2012;15(5):1094-98.
- NET, S.; SEMPÉRÉ, R.; DELMONT, A.; ANDREA PALUSELLI, A.; OUDDANE, B. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environmental Science & Technology* 2015:1-17.
- NIENOW, A. M.; BEZARES-CRUZ, J. C.; POYER, I. C. HUA, I.; JAFVERT, C. T. Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of lindane. *Chemosphere* 2008;72:1700-05.
- OLIVARES-MARÍN, M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; MACÍAS-GARCÍA, A.; GÓMEZ-SERRANO, V. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl_2 . *Applied Surface Science* 2006;252:5967-71.
- OLIVEIRA, T. F.; CAGNON, B.; CHEDEVILLE, O.; FAUDUET, H. Removal of a mix of endocrine disrupter from different natural matrices by ozone/activated carbon coupling process. *Desalination and Water Treatment* 2014;52(22-44):4395–4403.
- OLIVEIRA, T. F.; CHEDEVILLE, O.; CAGNON, B.; FAUDUET, H. Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: influence of pH. *Desalination and Water Treatment* 2011a;269:271-75.
- OLIVEIRA, T. F.; CHEDEVILLE, O.; FAUDUET, H.; CAGNON, B. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination* 2011b;276:359-65.
- OLIVEIRA, T. F.; CAGNON, B.; CHEDEVILLE, O.; FAUDUET, H. Traitement d'un effluent contenant du diéthylphthalate par le couplage ozone/charbon actif: Évolution de la toxicité et de la minéralisation, in *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 101 (2011c) Proc. 13ème congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Ed. SFGP, Lille 2011c.

- OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; BASAR, G. Multivariate analysis of anionic, cationic and nanionic textile surfactant degradation with the H_2O_2 /UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. *Journal Hazardous Materials* 2011;185:193-203.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of advanced oxidation process and biological treatments for wastewater decontamination: a review. *Science of TheTotal Environmental* 2011; 409:4141-66.
- PSILLAKIS, E.; MANTZAVINOS, D.; KALOGERAKIS, N. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction. *Chemosphere* 2004;54(7):849-57.
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova* 2009;32(5):1139-43.
- REY, A., ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; BAHAMONDE, A.; RODRIGUEZ, J. J. Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General* 2011;402:146–55.
- RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. A.; C.; PEREIRA, M. F. R.; ADRIÁN, A.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU *Environment International* 2015;75:33–51.
- RIVERA-UTRILLA, J.; MÉNDEZ-DÍAZ, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; BAUTISTA-TOLEDO, I. Removal of the surfactante sodium dodecylbenzenesulphonate from waster by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: comparison with systems based on O_3 and O_3/H_2O_2 . *Water Research* 2006;40:1717-25.
- RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalyzed by activated carbon in aqueus phase. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002;39:319-29.
- RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research* 2011;45:4311-40.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. 2 ed. Revisada e ampliada. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358p.
- ROSLEV, P.; VORKAMP, K.; AARUP, J.; FREDERIKSEN, K.; NIELSEN, P. H. Degradation of phthalates esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Research* 2007; 41:969-76.

SÁ, M. C. Desenvolvimento de método analítico por cromatografia líquida para determinação de ftalatos em plásticos. 2013. 62p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Brasil, 2013.

SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILA, J.; PRADOS-JOYA, G.; FERRO-GARCIA, M. A.; BAUTISTA-TOLEDO, I. Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbonyl system. *Water Research* 2008;42:4163-71.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Applications of high performance liquid chromatography for the study of emerging organic pollutants. *Química Nova* 2011;34(4): 665-76.

SCIENTIFIC COMMITTEE ON COSMETICS AND NON FOOD PRODUCTS (SCCNFP), Scientific Committee on Consumer Products, Health & Consumer Protection Directorate-General, European Commission, Opinion on phthalates in cosmetic products. Disponível em: <http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_106.pdf>. Acesso em: agosto 2010.

SCHETINO JR., M. A.; FREITAS, K. J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química Nova* 2007;30:1663-68.

SHAH, A. D., DAI, N., MITCH, W. A. 2013. Application of ultraviolet, ozone, and advanced oxidation treatments to washwaters to destroy nitrosamines, nitramines, amines, and aldehydes formed during amine-based carbon capture. *Environmental Science & Technology* 2013;47:2799-2808.

SHEA, K. M. Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers, *Pediatrics* 2003;111:1467–74.

VALDÉS, H.; ZAROR, A. C. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole by activated carbon: kinetic approach. *Chemosphere* 2006;65:1131–36.

VENKATA MOHAN, S.; SHAILAJA, S.; RAMA KRISHNA, M.; SARMA, P. N. Adsorptive removal of phthalate ester (diethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: a kinetic study. *J Hazard Mater* 2007;146:278-82.

WANG, H.; LI, H.; SONG, Q.; GAO, L.; WANG, N. Research Article Adsorption of Phthalates on municipal activated sludge. Hindawi Publishing Corporation *Journal of Chemistry* 2017;2017:1-7.

WU, D. L.; HU, B. L.; ZHENG, P.; QAISAR, M. Anoxic biodegradation of dimethyl phthalate (DMP) by activated sludge cultures under nitrate-reduction. *Journal Environmental Sciences (China)* 2007;19:1252-6.

XU, B.; GAO, NAI-YUN; CHENG, H.; XIA, SHENG-JI, RUI, M.; ZHAO, DAN-DAN. Oxidative degradation of dimethyn phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials* 2009;162(2-3):954-59.

XU, B.; GAO, NAI-YUN; SUN, XIAO-FENG; XIA, SHENG-JI; RUI, M.; SIMONNOT, MARIE-ODIE; CAUSSERAND, C; ZHAO, JIAN-FU. Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials* 2007;139(1-2):132-39.

ZHANG, S.; HAN, Y.; WANG, L.; CHEN, Y.; ZHANG, P. Treatment of hypersaline industrial wastewater from salicylaldehyde production by heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation on commercial activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 2014;252:141–49.

ANEXO A1 - Principais classes de poluentes orgânicos emergentes

Tabela A1. Principais classes de POEs.

Classe	Exemplos
Produtos farmacêuticos	
Antibióticos (uso humano ou veterinário)	Clorotetraciclina, eritromicina, sulfametoxazol, lincoomicina, trimetoprim
Analgésicos e anti-inflamatórios	Ácido acetilsalicílico, diclofenaco, paracetamol, cetoprofeno, acetoaminofeno, ibuprofeno
Drogas de uso psiquiátrico	Diazepam, fluoxetina, carbamazepina, paroxetina
Reguladores lipídicos e seus metabólitos	Benzafibrato, ácido clofibrico, ácido fenofibrico
β-bloqueadores	Atenolol, propranolol, metoprolol, betaxolol
Meios de contraste de raio-X	Iopamidol, diatrizoato, iopromida, iomeprol
Contraceptivos	Etinilestradiol, desogestrel, mestranol
Produtos de higiene pessoal	
Fragrâncias	Almíscares nitrados, policíclicos e macrocíclicos
Protetores solares	Benzofenonas, parabenos
Repelentes de insetos	N, N-dietiltoluamida
Antissépticos	Triclosano, clorofeno
Interferentes endócrinos	
Retardantes de chama	Difenil éteres polibromados (PBDE)
Aditivos industriais	Ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA)
Surfactantes (não iônicos)	Alquilfenóis lineares, carboxilados (SPC) e etoxilados (APEO), compostos perfluorados
Aditivos de gasolina	Metil-t-butil éter (MTBE)
Inibidores de corrosão	Benzotriazóis, benzotiazóis
Hormônios naturais	17β-estradiol, progesterona, testosterona, estrona
Agrotóxicos	Atrazina, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno
Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)	Benzo(a)pireno, fluoranteno, antraceno, naftaleno
Bifenilaspolicloradas (PCB)	3,3' 4,4' – tetraclorobifenil (PCB 77), 3, 4,4',5 – tetraclorobifnir (PCB 81)
Ftalatos	Dietilftalato, dibutilftalato
Dioxinas e furanos	2, 3, 7, 8 – tetracloro- p – dioxina (2, 3, 7, 8 - TCDD)
Drogas	
Drogas de abuso	Anfetaminas, cocaína, terá-hidrocanabinol, 3, 4 – metileno – dioximetanfetamina (MDMA)

Fonte: BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**. São Paulo, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003. / BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC Trends Analytical Chemistry**. Barcelona, v. 22, n. 10, p. 14-16, 2003. / GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 695, p. 695-706, 2007. SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Applications of high performance liquid chromatography for the study of emerging organic pollutants. **Química Nova**. São Paulo, v. 34, n. 4, 2011.

ANEXO A2 - Normas de padrões de qualidade da água e do efluente

Brasil: Ministério do Meio Ambiente

Resolução CONAMA Nº 430/2011 - Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA." - Data da legislação: 13/05/2011 - Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. **Processos:** - Origem: **02000.001876/2008-64** - **PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES** - Propostas complementares à Resolução 357, de 17 de março de 2005, e 397, de 03 de abril de 2008, sobre condições e padrões de lançamento de efluentes.



MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE

RESOLUÇÃO Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011

Correlações:

- Complementa e altera a Resolução nº 357/2005.

Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

II - Padrões de lançamentos de efluentes

TABELA	
Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg / L As
Bário total	5,0 mg / L Ba
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg / L B
Cádmio total	0,2 mg / L Cd
Chumbo total	0,5 mg / L Pb
Cianeto total	1,0 mg / L CN
Cianteto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg / L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg / L Cu
Cobre hexavalente	0,1 mg / L Cr ⁺⁶
Cromo trivalente	1,0 mg / L Cr ⁺³
Estanho total	4,0 mg / L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg / L Fe
Fluoreto total	10,0 mg / L F
Manganês dissolvido	1,0 mg / L Mn
Mercurio total	0,01 mg / L Hg
Níquel total	2,0 mg / L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg / L N
Prata total	0,1 mg / L Ag
Selênio total	0,3 mg / L Se
Sulfeto	1,0 mg / L S
Zinco total	5,0 mg / L Zn
Parâmetros orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg / L
Clorofórmio	1,0 mg / L
Dicloroeteno (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg / L

Estireno	0,07 mg / L
Etilbenzeno	0,84 mg / L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg / L C ₆ H ₅ OH
Tetracloreto de carbono	1,0 mg / L
Tricloroeteno	1,0 mg / L
Tolueno	1,2 mg / L
Xileno	1,6 mg / L

Fonte: A integralidade do documento pode ser verificada pelo site do Ministério do Meio Ambiente, Brasil. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 20 jan 2017.

Brasil: Ministério da Saúde

Portaria MS Nº 2914/2011 – “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade condições e padrões de lançamento de efluentes, é a quinta versão da norma brasileira de qualidade da água para consumo, que desde 1977, vem passando por revisões periódicas, com vistas à sua atualização e incorporação de novos conhecimentos, do Ministério da Saúde - MS” - Data da legislação: 12/12/2011 - Publicação DO - 14/12/2011, pág. 32.



PORTARIA Nº- 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011(*)

Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

ANEXO VII

Tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde

Parâmetro	CAS ⁽¹⁾	Unidade	VMP ⁽²⁾
INORGÂNICAS			
Antimônio	7440-36-0	mg/L	0,005
Arsênio	7440-38-2	mg/L	0,01
Bário	7440-39-3	mg/L	0,7
Cádmio	7440-43-9	mg/L	0,005
Chumbo	7439-92-1	mg/L	0,01
Cianeto	57-12-5	mg/L	0,07
Cobre	7440-50-8	mg/L	2
Cromo	7440-47-3	mg/L	0,05
Fluoreto	7782-41-4	mg/L	1,5
Mercurio	7439-97-6	mg/L	0,001

Níquel	7440-02-0	mg/L	0,07
Nitrato (como N)	14797-55-8	mg/L	10
Nitrito (como N)	14797-65-0	mg/L	1
Selênio	7782-49-2	mg/L	0,01
Urânio	7440-61-1	mg/L	0,03
ORGÂNICAS			
Acrilamida	79-06-1	µg/L	0,5
Benzeno	71-43-2	µg/L	5
Benzo[a]pireno	50-32-8	µg/L	0,7
Cloreto de Vinila	75-01-4	µg/L	2
1,2 Dicloroetano	107-06-2	µg/L	10
1,1 Dicloroetano	75-35-4	µg/L	30
1,2 Dicloroetano (cis + trans)	156-59-2 (cis) 156-60-5 (trans)	µg/L	50
Diclorometano	75-09-2	µg/L	20
Di(2-etilhexil) ftalato	117-81-7	µg/L	8
Estireno	100-42-5	µg/L	20
Pentaclorofenol	87-86-5	µg/L	9
Tetracloreto de Carbono	56-23-5	µg/L	4
Tetracloroetano	127-18-4	µg/L	40
	1,2,4-TCB (120-82-1)		20
Triclorobenzenos	1,3,5-TCB (108-70-3)	µg/L	
	1,2,3-TCB (87-61-6)		
Tricloroetano	79-01-6	µg/L	20
AGROTÓXICOS			
2,4 D + 2,4,5 T	94-75-7 (2,4 D) 93-76-5 (2,4,5 T)	µg/L	30
Alaclor	15972-60-8	µg/L	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona + Aldicarbesulfóxido	116-06-3 (aldicarbe) 1646-88-4 (aldicarbesulfona) 1646-87-3 (aldicarbe sulfóxido)	µg/L	10
Aldrin + Dieldrin	309-00-2 (aldrin) 60-57-1 (dieldrin)	µg/L	0,03
Atrazina	1912-24-9	µg/L	2
Carbendazim + Benomil	10605-21-7 (carbendazim) 17804-35-2 (benomil)	µg/L	120
Carbofurano	1563-66-2	µg/L	7
Clordano	5103-74-2	µg/L	0,2
Clorpirifos + Clorpirifos-oxon	2921-88-2 (clorpirifós) 5598-15-2 (clorpirifós-oxon)	µg/L	30
DDT + DDD + DDE	p,p'-DDT (50-29-3) p,p'-DDD (72-54-8) p,p'-DDE (72-55-9)	µg/L	1
Diuron	330-54-1	µg/L	90
Endossulfan (α , β e sais) ⁽³⁾	115-29-7 I (959-98-8) II (33213-65-9) sulfato (1031-07-8)	µg/L	20
Endrin	72-20-8	µg/L	0,6
Glicofosfato + AMPA	1071-83-6 (glifosato) 1066-51-9 (AMPA)	µg/L	500
Lindano (gama HCH) ⁽⁴⁾	58-89-9	µg/L	2
Mancozebe	8018-01-7	µg/L	180
Metamidofós	10265-92-6	µg/L	12
Metolacoloro	51218-45-2	µg/L	10
Molinato	2212-67-1	µg/L	6
Parationa metílica	298-00-0	µg/L	9
Pendimentalina	40487-42-1	µg/L	20
Permetrina	52645-53-1	µg/L	20
Profenofós	41198-08-7	µg/L	60
Simazina	122-34-9	µg/L	2
Tebuconazol	107534-96-3	µg/L	180
Terbufós	13071-79-9	µg/L	1,2

Trifluralina	1582-09-8	µg/L	20
DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECÇÃO ⁽⁵⁾			
Ácidos haloacéticos total	⁽⁶⁾	µg/L	0,08
Bromato	15541-45-4	µg/L	0,01
Clorito	7758-19-2	µg/L	1
Cloro residual livre	7782-50-5	µg/L	5
Cloraminas total	10599-903	µg/L	4
2,4,6 Triclorofenol	88-06-2	µg/L	0,2
Trihalometanos total	⁽⁷⁾	µg/L	0,1

Notas:

(1) CAS é o número de referência de compostos e substâncias químicas adotado pelo Chemical Abstract Service.

(2) Valor Máximo Permitido.

(3) Somatório dos isômeros alfa, beta e os sais de endossulfan, como exemplo o sulfato de endossulfan.

(4) Esse parâmetro é usualmente e equivocadamente conhecido como BHC.

(5) Análise exigida de acordo com o desinfetante utilizado.

(6) Ácidos haloacéticos: Ácido monocloroacético (MCAA) - CAS = 79-11-8, Ácido monobromoacético (MBAA) - CAS = 79-08-3, Ácido dicloroacético (DCAA) - CAS = 79-43-6, Ácido 2,2 - dicloropropiônico (DALAPON) - CAS = 75-99-0, Ácido tricloroacético (TCAA) - CAS = 76-03-9, Ácido bromocloroacético (BCAA) CAS = 5589-96-3, 1,2,3, tricloropropano (PI) - CAS = 96-18-4, Ácido dibromoacético (DBAA) - CAS = 631-64-1, e Ácido bromodicloroacético (BDCAA) - CAS = 7113-314-7.

(7) Trihalometanos: Triclorometano ou Clorofórmio (TCM) - CAS = 67-66-3, Bromodiclorometano (BDCM) - CAS = 75-27-4, Dibromoclorometano (DBCM) - CAS = 124-48-1, Tribromometano ou Bromofórmio (TBM) - CAS = 75-25-2.

Fonte: A integralidade do documento pode ser verificada pelo site do Ministério da Saúde, Brasil. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/anexo/anexo_prt2914_12_12_2011.pdf. Acesso em: 20 jan 2017.

Comunidade europeia (CE): Ministère de L'écologie, du Développement et de L'aménagement Durables

Prévention des pollutions et des risques. - Circulaire du 7 mai 2007 définissant les << normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) >> des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances persistantes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Cette circulaire fixe également les objectifs nationaux de réduction des émissions de ces substances et modifie la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du << bon état >> NOR DEVO0700266C. Bulletin Officiel du Ministère de L'écologie, du Développement et de L'aménagement Durables.

Tableau A
« Normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » à retenir pour les substances et familles de substances prioritaires figurant à l'annexe X de la DCE

NºUE (1)	NºUE DCE (2)	Nom de la substance	Nº CAS (Chemical Abstracts Service)	NQEq (µg/L) Eaux de superfa ce intérieu res (3)	NQEp Eaux de transition (3)	NQEp Eaux de marine intérieure s et territoria les (3)	Sédiment ss
	1.	Alachlore	15972-60-8	0,3	0,3	0,3	s.o.
3	2.	Anthracène	120-12-7	0,1	0,1	0,1	suivi
131	3.	Atrazine	1912-24-9	0,6	0,6	0,6	s.o.
7	4.	Benzène	71-43-2	10	8	8	s.o.
	5.	pentabromodiphényléther ^c	32534-81-9	0,0005	0,0002	0,0002	suivi
12	6.	Cadmium et ses composés	7440-43-9	5	5 D ⁽⁴⁾	2,5 D ⁽⁴⁾	suivi
	7.	C10-13-chloroalcane	85535-84-8	0,4	0,4	0,4	suivi
	8.	Chorfenvinphos	470-90-6	0,1	0,1	0,1	suivi
	9.	Chorfepyrifos	2921-88-2	0,03	0,03	0,03	suivi
59	10.	1,2-Dichloroéthane	107-06-2	10	10	10	s.o.
62	11.	Dichlorométhane	75-09-2	20	20	20	s.o.

	12.	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	117-81-7	1,3	1,3	1,3	suivi
	13.	Diuron	330-54-1	0,2	0,2	0,2	s.o.
76	14.	Endosulfan	115-29-7	0,005	0,005	0,005	suivi
	15.	Fluoranthène	206-44-0	0,1	0,1	0,1	suivi
83	16.	Hexachlorobenzène	118-74-1	0,03	0,03	0,03	suivi
84	17.	Hexachlorobutadiène	87-68-3	0,1	0,1	0,1	suivi
85	18.	Hexachlorocyclohexane	608-73-1	0,1	0,02	0,02	suivi
	19.	Isoproturon	34123-59-6	0,3	0,3	0,3	s.o.
Métal	20.	Plomb et ses composés	7439-92-1	7,2	7,2	7,2	suivi
92	21.	Mercure et ses composés	7439-97-6	1	0,5 D ⁽⁴⁾	0,3 D ⁽⁴⁾	suivi
96	22.	Naphthalène	91-20-3	2,4	1,2	1,2	suivi
Métal	23.	Nickel et ses composés	7440-02-0	20	20	20	suivi
	24.	Nonylphénols	25154-52-3	0,3	0,3	0,3	suivi
	25.	Octylphénols	1806-26-4	0,1	0,1	0,1	suivi
	26.	Pentachlorobenzène	608-93-5	0,007	0,007	0,007	suivi
102	27.	Pentachlorophénol	87-86-5	2	2	2	suivi
99	28.	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	Sans objet	Sans objets	Sans object	Sans object	
		Benzo(a)pyrène	50-32-8	0,05			
		Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	Σ = 0,03			
		Benzo(k)fluoranthène	207-08-9				
		Benzo(g, h, i)perylène	191-24-2	Σ =			
		Indeno(1,2,3-cd)pyrène	193-39-5	0,002			
106	29.	Simazine	122-34-9	1	1	1	s.o.
	30.	Composés du tributylétain	688-73-3	0,0002	0,0002	0,0002	Suivi
117	31.	Triclorobenzènes (tous les isomères)	12002-48-1	0,4	0,4	0,4	Suivi
118							
23	32.	Triclorométhane	67-66-3	12	12	12	s.o.
124	33.	Trifluraline	1582-09-8	0,03	0,03	0,03	suivi

^c Pour le group de substances prioritaires <<diphényléthers bromés>> (n 5) retenu dans la decision 2455/2001/CE, seul le pentabromodiphénylether fait l'objet d'une NQE.

(1) N°UE: le nombre mentionné corresponda u classement par order alphabétique isso de la communication de la Commission européenne au Conseil du 22 juin 1982;

(2) N°UE DCE: le nombre mentionné corresponda u classement isso de l'annexe X de la DCE;

(3) Sauf mention contraire, ils'agit de la concentration totale dans les eaux;

(4) Concentration dissolue (après une filtration à 0,45 µm);

s.o.: sans objet car substance non hydrophobe; suivi: car substance hydrophobe.

Fonte: A integralidade do documento pode ser verificada pelo site do Ministère de L'écologie, du Développement et de L'aménagement Durables, França. Disponível em: <http://www.bulletin-officiel.developpement-durable.gouv.fr/fiches/exboenvireco/200719/eat_20070019_0010_p000.pdf>. Acesso em: 20 jan 2017.

ANEXO A3 - Mecanismo de fotodegradação de micropoluentes por POA – UV-C/H₂O₂

O processo da reação generalizada de POA usando luz UV ocorre pela ação de um oxidante (O₃, H₂O₂) para formar radical livre, a reação dá-se entre o composto-mãe A, dietil ftalato (DEP) e o oxidante B, peróxido de hidrogênio (H₂O₂), promovendo, portanto, simultaneamente a fotocatalise. A reação geral pode ser descrita como se seguem as Equações A3-1 á A3-5:



Onde A* representa a forma de interação entre o poluente alvo, DEP e os poluentes alvo (DEP + fenol) no tratamento de multicomponentes, e B* o radical livre promovido pelo oxidante (peróxido). A reação entre o radical livre o oxidante e o poluente pode produzir intermediário subproduto (INT). Quando estes intermediários podem ser mineralizado em H₂O, CO₂ ou HCl.

Em solução a oxidação pela fotocatalise de DEP ocorrer como mostrado abaixo:



Como mostram as Equações, a reação fotoquímica de peróxido para promover a formação do radical livre é acionada pelo fluxo de fótons emitidos pela luz UV. Vários estudos têm proposto reações diferentes para a fotólise do peróxido. No entanto, o principal mecanismo de formação de radicais livres pela combinação de peróxido com a radiação UV são exemplificados abaixo:

- **Iniciação:**



- **Propagação:**



- **Rescisão:**



- **Decomposição:**



É esta reação de RH que pode ser comparada com a do poluente, o intermediário (INT) ou outros compostos encontrados em água, tais como carbonato ou bicarbonato de substâncias húmicas (NIENOW et al., 2008; NIENOW et al., 2009; FIOREZE et al., 2014).

Fonte: FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital. Santa Maria, v. 18, n. 1, p.79-91, 2014. / NIENOW, A. M.; POYER, I. C.; HUA, I.; JAFVERT, C.T. Hydrolysis and H₂O₂-assisted UV photolysis of 3-chloro-1,2 propanediol. **Chemosphere**. Amsterdam, v. 75, n. 8, p. 1015-1020, 2009. / NIENOW, A. M.; BEZARES-CRUZ, J. C.; POYER, I. C. HUA, I.; JAFVERT, C. T. Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of lindane. **Chemosphere**. Amsterdam, v. 72, p. 1700-05, 2008.

ANEXO A4 - Mecanismo de degradação de DEP por radicais hidroxila

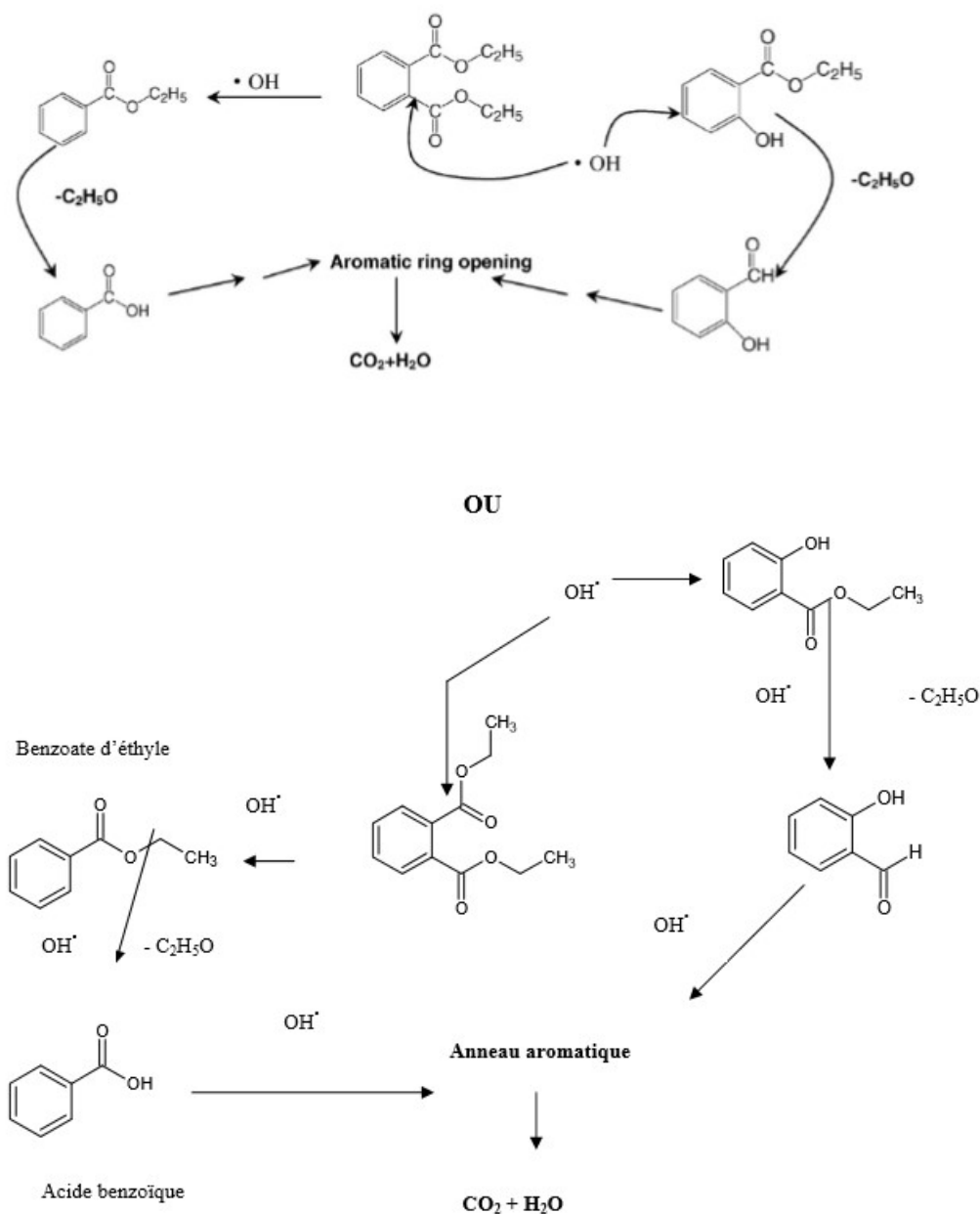


Figura A4. Mecanismo de degradação DEP por radicais hidroxila (OLIVEIRA, 2011; OLIVEIRA et al., 2014).

Fonte: OLIVEIRA, T. F.; CHEDEVILLE, O.; CAGNON, B.; FAUDUET, H. Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: influence of pH. **Desalination**. Swansea, v. 269, p. 271-275, 2011a. / OLIVEIRA, T. F.; CAGNON, B.; CHEDEVILLE, O.; FAUDUET, H. Removal of a mix of endocrine disrupter from diferente natural matrices by ozone/activated carbono coupling process. **Desalination and Water Treatment**. Berlin, v. 52, n. 22-44, p.4395-4403, 2014.

ANEXO A5 - Normas de publicação: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

AUTHOR INFORMATION PACK DESCRIPTION

JPPA publishes the results of fundamental studies on all aspects of chemical phenomena induced by interactions between light and molecules/matter of all kinds.

All systems capable of being described at the molecular or integrated multimolecular level are appropriate for the journal. This includes all molecular chemical species as well as biomolecular, supramolecular, polymer and other macromolecular systems, as well as solid state photochemistry. In addition, the journal publishes studies of semiconductor and other photoactive organic and inorganic materials, photocatalysis (organic, inorganic, supramolecular and superconductor).

The scope includes condensed and gas phase photochemistry, as well as synchrotron radiation chemistry. A broad range of processes and techniques in photochemistry are covered such as light induced energy, electron and proton transfer; nonlinear photochemical behavior; mechanistic investigation of photochemical reactions and identification of the products of photochemical reactions; quantum yield determinations and measurements of rate constants for primary and secondary photochemical processes; steady-state and time-resolved emission, ultrafast spectroscopic methods, single molecule spectroscopy, time resolved X-ray diffraction, luminescence microscopy, and scattering spectroscopy applied to photochemistry. Papers in emerging and applied areas such as luminescent sensors, electroluminescence, solar energy conversion, atmospheric photochemistry, environmental remediation, and related photocatalytic chemistry are also welcome.

JPPA publishes Regular Articles, Invited Feature Articles, and Short Notes. Regular Articles allow for a complete overview of research results. Specialist researchers will be occasionally invited by Editors to write Invited Feature Articles. Alternatively, proposals for Invited Feature Articles may be submitted by e-mail to one of the Editors for consideration. Invited Feature Articles are intended to present an overview of the author's recent work in relation to other published research in the field, and are not intended to be a comprehensive overview of a particular sub-discipline. Short Notes are 2-page papers with relevant new results, data or technical reports that are important to the photochemistry community.

Papers that are only minor extensions of previous work or contain mainly descriptions of the synthesis of molecules or materials without a detailed photochemistry study will not be accepted for publication.

Prospective authors of review articles are kindly advised to consult the Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews and follow manuscript preparation instructions as described at <http://www.elsevier.com/locate/jphotochemrev>.

AUDIENCE

Chemists, Physicists, Chemical Engineers, Technologists

IMPACT FACTOR

2015: 2.477 © Thomson Reuters Journal Citation Reports 2016

ABSTRACTING AND INDEXING

Chemical Abstracts Chemical Citation Index Current Contents Metals Abstracts Engineering Index PASCAL/CNRS Physics Abstracts Physikalische Berichte Polymer Contents Research Alert Science Citation Index BIOSIS Previews Current Contents/Physics, Chemistry & Engineering Scopus

EDITORIAL BOARD

Regional Editors: S. Meech, J. Sivaguru, O. Ishitani European Editor S. Meech, School of Chemistry, University of East Anglia, NR4 7TJ, Norwich, UK American Editor J. Sivaguru, Dept. of Chemistry & Biochemistry, North Dakota State University, 1231 Albrecht Blvd., Fargo, North Dakota, ND 58108-6050, USA Asian Editor O. Ishitani, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan Associate Editor to Asian Editor R. Abe, Dept. of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, 615-8510, Kyoto, Japan Assistant Editors Y. Li, Techn. Inst. of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), PO Box 2711, 100080, Beijing, China G. Yang, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), North First Street 2, Zhongguancun, 100190, Beijing, China Founding Editor: R. Wayne, Oxford, UK Editorial Board N.S. Allen, Manchester, UK D. Bahnemann, Hannover, Germany S. Campagna, Messina, Italy S.M.B. Costa, São João De Deus, Lisboa, Portugal, A. Douhal, Toledo, Spain M. Forbes, Bowling, Ohio, USA H. Fukumura, Sendai, Japan K. Ghiggino, Melbourne, Victoria, Australia D.M. Guldi, Erlangen, Germany B. Heyne, Calgary, Canada J. Hofkens, Heverlee, Belgium H. Inoue, Tokyo, Japan M. Irie, Tokyo, Japan J. Karpiuk, Warsaw, Poland A.G. Kutateladze, Denver, Colorado, USA H. Masuhara, Hsinchu, Taiwan A. Mills, Belfast, Northern Ireland, UK J.P. Mittal, Navi Mumbai, India H. Miyasaka, Osaka, Japan K. Mizuno, Nara, Japan K. Nakatani, Cachan, France E.T.J. Nibbering, Berlin, Germany B. Ohtani, Sapporo, Japan J.C. Polanyi, Toronto, Canada J. Rack, Albuquerque, New Mexico, USA V. Ramamurthy, Coral Gables, Florida, USA F. Raymo, Coral Gables, Florida, USA J.C. Scaiano, Ottawa, Ontario, Canada G. Scholes, Princeton, New Jersey, USA L. Shimizu, Columbia, South Carolina, USA R.P. Steer, Saskatoon, Canada V. Sundström, Lund, Sweden C.-H. Tung, Beijing, China M. Wasielewski, Evanston, Illinois, USA V.W.W. Yam, Hong Kong, China

GUIDE FOR AUTHORS

Your Paper Your Way

We now differentiate between the requirements for new and revised submissions. You may choose to submit your manuscript as a single Word or PDF file to be used in the refereeing process. Only when your paper is at the revision stage, will you be requested to put your paper in to a 'correct format' for acceptance and provide the items required for the publication of your article. To find out more, please visit the Preparation section below.

INTRODUCTION

The Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (JPPA) publishes the results of fundamental studies on all aspects of chemical phenomena induced by interactions between light and molecules/matter of all kinds.

All systems capable of being described at the molecular or integrated multimolecular level are appropriate for the journal. This includes all molecular chemical species as well as biomolecular, supramolecular, polymer and other macromolecular systems as well as solid state photochemistry. In addition, the journal publishes studies of semiconductor and other photoactive organic and inorganic materials, photocatalysis (organic, inorganic, supramolecular and superconductor).

The scope includes condensed and gas phase photochemistry, as well as synchrotron radiation chemistry. A broad range of processes and techniques in photochemistry are covered such as light induced energy, electron and proton transfer; nonlinear photochemical behavior; mechanistic investigation of photochemical reactions and identification of the products of photochemical reactions; quantum yield determinations and measurements of rate constants for primary and secondary photochemical processes; steady-state and time-resolved emission, ultrafast spectroscopic methods, single molecule spectroscopy, time resolved X-ray diffraction, luminescence microscopy, and scattering spectroscopy applied to photochemistry. Papers in emerging and applied areas such as luminescent sensors, electroluminescence, solar energy conversion, atmospheric photochemistry, environmental remediation, and related photocatalytic chemistry are also welcome.

JPPA publishes Regular Articles, Invited Feature Articles, and Short Notes. Regular Articles allow for a complete overview of research results. Specialist researchers will be occasionally invited by Editors to write Invited Feature Articles. Alternatively, proposals for Invited Feature Articles may be submitted by e-mail to one of the Editors for consideration. Invited Feature Articles (of up to 12 printed pages) are intended to present an overview of the author's recent work in relation to other published research in the field, and are not intended to be a comprehensive overview of a particular sub-discipline. Authors of Invited Feature Articles will be requested to provide an illustration for the cover of the Journal. This figure will be reproduced in colour in the article, at no cost to the authors. Authors of Invited Feature Articles are also requested to provide a short biographical profile including a photo. Invited Feature Articles will be made freely available to readers for 6 months on publication.

Papers that are only minor extensions of previous work or contain mainly descriptions of the synthesis of molecules or materials without a detailed photochemistry study will not be accepted for publication.

Prospective authors of full review articles are kindly advised to consult the Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews and follow manuscript preparation instructions as described at <http://www.elsevier.com/locate/jphotochemrev>

Submission checklist

You can use this list to carry out a final check of your submission before you send it to the journal for review. Please check the relevant section in this Guide for Authors for more details.

Ensure that the following items are present:

One author has been designated as the corresponding author with contact details: • E-mail address • Full postal address

All necessary files have been uploaded: Manuscript: • Include keywords • All figures (include relevant captions) All tables (including titles, description, footnotes): • Ensure all figure and table citations in the text match the files provided • Indicate clearly if color should be used for any figures in print Graphical Abstracts / Highlights files (where applicable) Supplemental files (where applicable)

Further considerations: • Manuscript has been 'spell checked' and 'grammar checked' • All references mentioned in the Reference List are cited in the text, and vice versa • Permission has been obtained for use of copyrighted material from other sources (including the Internet) • Relevant declarations of interest have been made • Journal policies detailed in this guide have been reviewed • Referee suggestions and contact details provided, based on journal requirements.

For further information, visit our Support Center.

BEFORE YOU BEGIN

Ethics in publishing

Please see our information pages on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication.

Declaration of interest

All authors are requested to disclose any actual or potential conflict of interest including any financial, personal or other relationships with other people or organizations within three years of beginning the submitted work that could inappropriately influence, or be perceived to influence, their work. More information.

Submission declaration and verification

Submission of an article implies that the work described has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see 'Multiple, redundant or concurrent publication' section of our ethics policy for more information), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same

form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. To verify originality, your article may be checked by the originality detection service CrossCheck.

Changes to authorship

Authors are expected to consider carefully the list and order of authors before submitting their manuscript and provide the definitive list of authors at the time of the original submission. Any addition, deletion or rearrangement of author names in the authorship list should be made only before the manuscript has been accepted and only if approved by the journal Editor. To request such a change, the Editor must receive the following from the corresponding author: (a) the reason for the change in author list and (b) written confirmation (e-mail, letter) from all authors that they agree with the addition, removal or rearrangement. In the case of addition or removal of authors, this includes confirmation from the author being added or removed. Only in exceptional circumstances will the Editor consider the addition, deletion or rearrangement of authors after the manuscript has been accepted. While the Editor considers the request, publication of the manuscript will be suspended. If the manuscript has already been published in an online issue, any requests approved by the Editor will result in a corrigendum.

Copyright

Upon acceptance of an article, authors will be asked to complete a 'Journal Publishing Agreement' (see more information on this). An e-mail will be sent to the corresponding author confirming receipt of the manuscript together with a 'Journal Publishing Agreement' form or a link to the online version of this agreement. Subscribers may reproduce tables of contents or prepare lists of articles including abstracts for internal circulation within their institutions. Permission of the Publisher is required for resale or distribution outside the institution and for all other derivative works, including compilations and translations. If excerpts from other copyrighted works are included, the author(s) must obtain written permission from the copyright owners and credit the source(s) in the article. Elsevier has preprinted forms for use by authors in these cases.

For open access articles: Upon acceptance of an article, authors will be asked to complete an 'Exclusive License Agreement' (more information). Permitted third party reuse of open access articles is determined by the author's choice of user license.

Author rights

As an author you (or your employer or institution) have certain rights to reuse your work. More information. Elsevier supports responsible sharing Find out how you can share your research published in Elsevier journals.

Role of the funding source

You are requested to identify who provided financial support for the conduct of the research and/or preparation of the article and to briefly describe the role of the sponsor(s), if any, in study design; in the collection, analysis and interpretation of data; in the writing of the report; and in the decision to submit the article for publication. If the funding source(s) had no such involvement then this should be stated. Funding body agreements and policies Elsevier has established a number of agreements with funding bodies which allow authors to comply with their funder's open access policies. Some funding bodies will reimburse the author for the Open Access Publication Fee. Details of existing agreements are available online.

Open access

This journal offers authors a choice in publishing their research:

Open access

- Articles are freely available to both subscribers and the wider public with permitted reuse.
- An open access publication fee is payable by authors or on their behalf, e.g. by their research funder or institution.

Subscription

- Articles are made available to subscribers as well as developing countries and patient groups through our universal access programs.
- No open access publication fee payable by authors.

Regardless of how you choose to publish your article, the journal will apply the same peer review criteria and acceptance standards.

For open access articles, permitted third party (re)use is defined by the following Creative Commons user licenses: *Creative Commons Attribution (CC BY)*

Lets others distribute and copy the article, create extracts, abstracts, and other revised versions, adaptations or derivative works of or from an article (such as a translation), include in a collective work (such as an anthology), text or data mine the article, even for commercial purposes, as long as they credit the author(s), do not represent the author as endorsing their adaptation of the article, and do not modify the article in such a way as to damage the author's honor or reputation.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs (CC BY-NC-ND)

For non-commercial purposes, lets others distribute and copy the article, and to include in a collective work (such as an anthology), as long as they credit the author(s) and provided they do not alter or modify the article. The open access publication fee for this journal is USD 2600, excluding taxes. Learn more about Elsevier's pricing policy: <http://www.elsevier.com/openaccesspricing>.

Green open access

Authors can share their research in a variety of different ways and Elsevier has a number of green open access options available. We recommend authors see our green open access page for further information. Authors can also self-archive their manuscripts immediately and enable public access from their institution's repository after an embargo period. This is the version that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and in editor-author communications. Embargo period: For subscription articles, an appropriate amount of time is needed for journals to deliver value to subscribing customers before an article becomes freely available to the public. This is the embargo period and it begins from the date the article is formally published online in its final and fully citable form. Find out more. This journal has an embargo period of 24 months.

Elsevier Publishing Campus

The Elsevier Publishing Campus (www.publishingcampus.com) is an online platform offering free lectures, interactive training and professional advice to support you in publishing your research. The College of Skills training offers modules on how to prepare, write and structure your article and explains how editors will look at your paper when it is submitted for publication. Use these resources, and more, to ensure that your submission will be the best that you can make it.

Language (usage and editing services)

Please write your text in good English (American or British usage is accepted, but not a mixture of these). Authors who feel their English language manuscript may require editing to eliminate possible grammatical or spelling errors and to conform to correct scientific English may wish to use the English Language Editing service available from Elsevier's WebShop.

Language services

Articles must be written in good English. Submission of an article implies that the work described has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, without the written consent of the Publisher.

Submission

Our online submission system guides you stepwise through the process of entering your article details and uploading your files. The system converts your article files to a single PDF file used in the peer-review process. Editable files (e.g., Word, LaTeX) are required to typeset your article for final publication. All correspondence, including notification of the Editor's decision and requests for revision, is sent by e-mail. For submitting your manuscripts to JPPA please go to our Elsevier Editorial System (EES) Website at: http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=JPHOTOCHEM

Please note that Special Issues that are currently in EES will continue in EES (submission site for ongoing Special issues: <http://ees.elsevier.com/jphotochem/>). Therefore, submissions to ongoing special issues in EES have to be made only in EES. Once a special issue is opened in EVISE, a communication will be sent and submissions can be made to EVISE. Until then, papers to regular issues only are submitted in EVISE.

Contact Details for Submission

When submitting, all authors other than those in the USA, Canada or Asia should select the European Editor:

Professor Steve Meech School of Chemistry University of East Anglia Norwich NR4 7TJ E-MAIL: S.meechn@uea.ac.uk

Authors in North and South America should select the American Editor:

Professor J. Sivaguru Dept. of Chemistry & Biochemistry

North Dakota State University 1231 Albrecht Blvd. Fargo ND 58108-6050 USA E-mail: sivaguru.jayaraman@ndsu.edu

Authors in Asia should select the Asian Editor:

Professor K. Hashimoto Department of Applied Chemistry School of Engineering University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-Ku 113-0033 Tokyo Japan E-MAIL: jphoto-k@light.t.u-tokyo.ac.jp

PREPARATION NEW SUBMISSIONS

Submission to this journal proceeds totally online and you will be guided stepwise through the creation and uploading of your files. The system automatically converts your files to a single PDF file, which is used in the peer-review process. As part of the Your Paper Your Way service, you may choose to submit your manuscript as a single file to be used in the refereeing process. This can be a PDF file or a Word document, in any format or layout that can be used by referees to evaluate your manuscript. It should contain high enough quality figures for refereeing. If you prefer to do so, you may still provide all or some of the source files at the initial submission. Please note that individual figure files larger than 10 MB must be uploaded separately.

References

There are no strict requirements on reference formatting at submission. References can be in any style or format as long as the style is consistent. Where applicable, author(s) name(s), journal title/book title, chapter title/article

title, year of publication, volume number/book chapter and the pagination must be present. Use of DOI is highly encouraged. The reference style used by the journal will be applied to the accepted article by Elsevier at the proof stage. Note that missing data will be highlighted at proof stage for the author to correct.

Formatting requirements

There are no strict formatting requirements but all manuscripts must contain the essential elements needed to convey your manuscript, for example Abstract, Keywords, Introduction, Materials and Methods, Results, Conclusions, Artwork and Tables with Captions. If your article includes any Videos and/or other Supplementary material, this should be included in your initial submission for peer review purposes. Divide the article into clearly defined sections.

Figures and tables embedded in text

Please ensure the figures and the tables included in the single file are placed next to the relevant text in the manuscript, rather than at the bottom or the top of the file. The corresponding caption should be placed directly below the figure or table.

REVISED SUBMISSIONS

Use of word processing software Regardless of the file format of the original submission, at revision you must provide us with an editable file of the entire article. Keep the layout of the text as simple as possible. Most formatting codes will be removed and replaced on processing the article. The electronic text should be prepared in a way very similar to that of conventional manuscripts (see also the Guide to Publishing with Elsevier). See also the section on Electronic artwork. To avoid unnecessary errors you are strongly advised to use the 'spell-check' and 'grammar-check' functions of your word processor.

LaTeX You are recommended to use the Elsevier article class `elsarticle.cls` to prepare your manuscript and BibTeX to generate your bibliography. Our LaTeX site has detailed submission instructions, templates and other information.

Article structure

Subdivision - numbered sections

Divide your article into clearly defined and numbered sections. Subsections should be numbered 1.1 (then 1.1.1, 1.1.2, ...), 1.2, etc. (the abstract is not included in section numbering). Use this numbering also for internal cross-referencing: do not just refer to 'the text'. Any subsection may be given a brief heading. Each heading should appear on its own separate line.

Introduction

State the objectives of the work and provide an adequate background, avoiding a detailed literature survey or a summary of the results.

Material and methods

Provide sufficient detail to allow the work to be reproduced. Methods already published should be indicated by a reference: only relevant modifications should be described.

Theory/calculation

A Theory section should extend, not repeat, the background to the article already dealt with in the Introduction and lay the foundation for further work. In contrast, a Calculation section represents a practical development from a theoretical basis. Results Results should be clear and concise.

Discussion

This should explore the significance of the results of the work, not repeat them. A combined Results and Discussion section is often appropriate. Avoid extensive citations and discussion of published literature.

Conclusions

The main conclusions of the study may be presented in a short Conclusions section, which may stand alone or form a subsection of a Discussion or Results and Discussion section.

Essential title page information

- Title. Concise and informative. Titles are often used in information-retrieval systems. Avoid abbreviations and formulae where possible.
- Author names and affiliations. Please clearly indicate the given name(s) and family name(s) of each author and check that all names are accurately spelled. Present the authors' affiliation addresses (where the actual work was done) below the names. Indicate all affiliations with a lowercase superscript letter immediately after the author's name and in front of the appropriate address. Provide the full postal address of each affiliation, including the country name. If an affiliation is given for an author, a corresponding institutional e-mail address will need to be provided, otherwise the manuscript will not be considered for publication. Next to the institutional e-mail address a personal e-mail address may be provided for each author.
- Corresponding author. Clearly indicate who will handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. Ensure that an institutional e-mail address is given if the corresponding author is affiliated to an institute and that contact details are kept up to date by the corresponding author.
- Present/permanent address. If an author has moved since the work described in the article was done, or was visiting at the time, a 'Present address' (or 'Permanent address') may be indicated as a footnote to that author's name. The address at which the author actually

did the work must be retained as the main, affiliation address. Superscript Arabic numerals are used for such footnotes.

Abstract

A concise and factual abstract is required. The abstract should state briefly the purpose of the research, the principal results and major conclusions. An abstract is often presented separately from the article, so it must be able to stand alone. For this reason, References should be avoided, but if essential, then cite the author(s) and year(s). Also, non-standard or uncommon abbreviations should be avoided, but if essential they must be defined at their first mention in the abstract itself.

Graphical abstract

A Graphical abstract is mandatory for this journal. It should summarize the contents of the article in a concise, pictorial form designed to capture the attention of a wide readership online. Authors must provide images that clearly represent the work described in the article. Graphical abstracts should be submitted as a separate file in the online submission system. Image size: please provide an image with a minimum of 531×1328 pixels (h $\times$ w) or proportionally more. The image should be readable at a size of 5×13 cm using a regular screen resolution of 96 dpi. Preferred file types: TIFF, EPS, PDF or MS Office files. You can view Example Graphical Abstracts on our information site. Authors can make use of Elsevier's Illustration and Enhancement service to ensure the best presentation of their images also in accordance with all technical requirements: Illustration Service.

Highlights

Highlights are mandatory for this journal. They consist of a short collection of bullet points that convey the core findings of the article and should be submitted in a separate editable file in the online submission system. Please use 'Highlights' in the file name and include 3 to 5 bullet points (maximum 85 characters, including spaces, per bullet point). You can view example Highlights on our information site.

Keywords

Immediately after the abstract, provide a maximum of 6 keywords, using American spelling and avoiding general and plural terms and multiple concepts (avoid, for example, 'and', 'of'). Be sparing with abbreviations: only abbreviations firmly established in the field may be eligible. These keywords will be used for indexing purposes.

Abbreviations

Define abbreviations that are not standard in this field at their first occurrence in the article: in the abstract but also in the main text after it. Ensure consistency of abbreviations throughout the article.

Acknowledgements

Place acknowledgements, including information on grants received, before the references, in a separate section, and not as a footnote on the title page. Formatting of funding sources. List funding sources in this standard way to facilitate compliance to funder's requirements:

Funding: This work was supported by the National Institutes of Health [grant numbers xxxx, yyyy]; the Bill & Melinda Gates Foundation, Seattle, WA [grant number zzzz]; and the United States Institutes of Peace [grant number aaaa].

It is not necessary to include detailed descriptions on the program or type of grants and awards. When funding is from a block grant or other resources available to a university, college, or other research institution, submit the name of the institute or organization that provided the funding.

If no funding has been provided for the research, please include the following sentence:

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Nomenclature and Units

Place acknowledgements, including information on grants received, before the references, in a separate section, and not as a footnote on the title page.

Math formulae

Please submit math equations as editable text and not as images. Present simple formulae in line with normal text where possible and use the solidus (/) instead of a horizontal line for small fractional terms, e.g., X/Y. In principle, variables are to be presented in italics. Powers of e are often more conveniently denoted by exp. Number consecutively any equations that have to be displayed separately from the text (if referred to explicitly in the text).

Footnotes

Footnotes should be used sparingly. Number them consecutively throughout the article. Many word processors build footnotes into the text, and this feature may be used. Should this not be the case, indicate the position of footnotes in the text and present the footnotes themselves separately at the end of the article.

Artwork

Image manipulation

Whilst it is accepted that authors sometimes need to manipulate images for clarity, manipulation for purposes of deception or fraud will be seen as scientific ethical abuse and will be dealt with accordingly. For graphical images, this journal is applying the following policy: no specific feature within an image may be enhanced, obscured, moved, removed, or introduced. Adjustments of brightness, contrast, or color balance are acceptable if and as long

as they do not obscure or eliminate any information present in the original. Nonlinear adjustments (e.g. changes to gamma settings) must be disclosed in the figure legend.

Electronic artwork

General points • Make sure you use uniform lettering and sizing of your original artwork. • Preferred fonts: Arial (or Helvetica), Times New Roman (or Times), Symbol, Courier. • Number the illustrations according to their sequence in the text. • Use a logical naming convention for your artwork files. • Indicate per figure if it is a single, 1.5 or 2-column fitting image. • For Word submissions only, you may still provide figures and their captions, and tables within a single file at the revision stage. • Please note that individual figure files larger than 10 MB must be provided in separate source files. A detailed guide on electronic artwork is available. You are urged to visit this site; some excerpts from the detailed information are given here. Formats Regardless of the application used, when your electronic artwork is finalized, please 'save as' or convert the images to one of the following formats (note the resolution requirements for line drawings, halftones, and line/halftone combinations given below): EPS (or PDF): Vector drawings. Embed the font or save the text as 'graphics'. TIFF (or JPG): Color or grayscale photographs (halftones): always use a minimum of 300 dpi. TIFF (or JPG): Bitmapped line drawings: use a minimum of 1000 dpi. TIFF (or JPG): Combinations bitmapped line/half-tone (color or grayscale): a minimum of 500 dpi is required. Please do not: • Supply files that are optimized for screen use (e.g., GIF, BMP, PICT, WPG); the resolution is too low. • Supply files that are too low in resolution. • Submit graphics that are disproportionately large for the content.

Color artwork

Please make sure that artwork files are in an acceptable format (TIFF (or JPEG), EPS (or PDF), or MS Office files) and with the correct resolution. If, together with your accepted article, you submit usable color figures then Elsevier will ensure, at no additional charge, that these figures will appear in color online (e.g., ScienceDirect and other sites) regardless of whether or not these illustrations are reproduced in color in the printed version. For color reproduction in print, you will receive information regarding the costs from Elsevier after receipt of your accepted article. Please indicate your preference for color: in print or online only. Further information on the preparation of electronic artwork.

Figure captions

Ensure that each illustration has a caption. A caption should comprise a brief title (not on the figure itself) and a description of the illustration. Keep text in the illustrations themselves to a minimum but explain all symbols and abbreviations used.

Tables

Please submit tables as editable text and not as images. Tables can be placed either next to the relevant text in the article, or on separate page(s) at the end. Number tables consecutively in accordance with their appearance in the text and place any table notes below the table body. Be sparing in the use of tables and ensure that the data presented in them do not duplicate results described elsewhere in the article. Please avoid using vertical rules and shading in table cells.

References

Citation in text

Please ensure that every reference cited in the text is also present in the reference list (and vice versa). Any references cited in the abstract must be given in full. Unpublished results and personal communications are not recommended in the reference list, but may be mentioned in the text. If these references are included in the reference list they should follow the standard reference style of the journal and should include a substitution of the publication date with either 'Unpublished results' or 'Personal communication'. Citation of a reference as 'in press' implies that the item has been accepted for publication.

Reference links

Increased discoverability of research and high quality peer review are ensured by online links to the sources cited. In order to allow us to create links to abstracting and indexing services, such as Scopus, CrossRef and PubMed, please ensure that data provided in the references are correct. Please note that incorrect surnames, journal/book titles, publication year and pagination may prevent link creation. When copying references, please be careful as they may already contain errors. Use of the DOI is encouraged.

A DOI can be used to cite and link to electronic articles where an article is in-press and full citation details are not yet known, but the article is available online. A DOI is guaranteed never to change, so you can use it as a permanent link to any electronic article. An example of a citation using DOI for an article not yet in an issue is: VanDecar J.C., Russo R.M., James D.E., Ambeh W.B., Franke M. (2003). Aseismic continuation of the Lesser Antilles slab beneath northeastern Venezuela. *Journal of Geophysical Research*, <http://dx.doi.org/10.1029/2001JB000884i>. Please note the format of such citations should be in the same style as all other references in the paper.

Web references

As a minimum, the full URL should be given and the date when the reference was last accessed. Any further information, if known (DOI, author names, dates, reference to a source publication, etc.), should also be given.

Web references can be listed separately (e.g., after the reference list) under a different heading if desired, or can be included in the reference list.

Data references

This journal encourages you to cite underlying or relevant datasets in your manuscript by citing them in your text and including a data reference in your Reference List. Data references should include the following elements: author name(s), dataset title, data repository, version (where available), year, and global persistent identifier. Add [dataset] immediately before the reference so we can properly identify it as a data reference. The [dataset] identifier will not appear in your published article.

Reference management software

Most Elsevier journals have their reference template available in many of the most popular reference management software products. These include all products that support Citation Style Language styles, such as Mendeley and Zotero, as well as EndNote. Using the word processor plug-ins from these products, authors only need to select the appropriate journal template when preparing their article, after which citations and bibliographies will be automatically formatted in the journal's style. If no template is yet available for this journal, please follow the format of the sample references and citations as shown in this Guide. Users of Mendeley Desktop can easily install the reference style for this journal by clicking the following link: <http://open.mendeley.com/use-citation-style/journal-of-photochemistry-and-photobiology-a-chemistry> When preparing your manuscript, you will then be able to select this style using the Mendeley plugins for Microsoft Word or LibreOffice.

Reference formatting

There are no strict requirements on reference formatting at submission. References can be in any style or format as long as the style is consistent. Where applicable, author(s) name(s), journal title/book title, chapter title/article title, year of publication, volume number/book chapter and the pagination must be present. Use of DOI is highly encouraged. The reference style used by the journal will be applied to the accepted article by Elsevier at the proof stage. Note that missing data will be highlighted at proof stage for the author to correct. If you do wish to format the references yourself they should be arranged according to the following examples:

Reference style

Text: Indicate references by number(s) in square brackets in line with the text. The actual authors can be referred to, but the reference number(s) must always be given. Example: '.... as demonstrated [3,6]. Barnaby and Jones [8] obtained a different result' **List:** Number the references (numbers in square brackets) in the list in the order in which they appear in the text.

Examples: Reference to a journal publication: [1] J. van der Geer, J.A.J. Hanraads, R.A. Lupton, The art of writing a scientific article, *J. Sci. Commun.* 163 (2010) 51–59. Reference to a book: [2] W. Strunk Jr., E.B. White, *The Elements of Style*, fourth ed., Longman, New York, 2000. Reference to a chapter in an edited book: [3] G.R. Mettam, L.B. Adams, How to prepare an electronic version of your article, in: B.S. Jones, R.Z. Smith (Eds.), *Introduction to the Electronic Age*, E-Publishing Inc., New York, 2009, pp. 281–304. Reference to a website: [4] Cancer Research UK, Cancer statistics reports for the UK. <http://www.cancerresearchuk.org/aboutcancer/statistics/cancerstatsreport/>, 2003 (accessed 13.03.03). Reference to a dataset: [dataset] [5] M. Oguro, S. Imahiro, S. Saito, T. Nakashizuka, Mortality data for Japanese oak wilt disease and surrounding forest compositions, Mendeley Data, v1, 2015. <http://dx.doi.org/10.17632/xwj98nb39r.1>.

Journal Abbreviations Source

Journal names should be abbreviated according to CAS (Chemical Abstracts Service): <http://www.cas.org/>.

Video

Elsevier accepts video material and animation sequences to support and enhance your scientific research. Authors who have video or animation files that they wish to submit with their article are strongly encouraged to include links to these within the body of the article. This can be done in the same way as a figure or table by referring to the video or animation content and noting in the body text where it should be placed. All submitted files should be properly labeled so that they directly relate to the video file's content. In order to ensure that your video or animation material is directly usable, please provide the files in one of our recommended file formats with a preferred maximum size of 150 MB. Video and animation files supplied will be published online in the electronic version of your article in Elsevier Web products, including ScienceDirect. Please supply 'stills' with your files: you can choose any frame from the video or animation or make a separate image. These will be used instead of standard icons and will personalize the link to your video data. For more detailed instructions please visit our video instruction pages. Note: since video and animation cannot be embedded in the print version of the journal, please provide text for both the electronic and the print version for the portions of the article that refer to this content. Supplementary material Supplementary material such as applications, images and sound clips, can be published with your article to enhance it. Submitted supplementary items are published exactly as they are received (Excel or PowerPoint files will appear as such online). Please submit your material together with the article and supply a concise, descriptive caption for each supplementary file. If you wish to make changes to supplementary material during any stage of the process, please make sure to provide an updated file. Do not annotate any corrections on a previous version. Please switch off the 'Track Changes' option in Microsoft Office files as these will appear in the published version.

Data linking

If you have made your research data available in a data repository, you can link your article directly to the dataset. Elsevier collaborates with a number of repositories to link articles on ScienceDirect with relevant repositories, giving readers access to underlying data that give them a better understanding of the research described.

There are different ways to link your datasets to your article. When available, you can directly link your dataset to your article by providing the relevant information in the submission system. For more information, visit the database linking page.

For supported data repositories a repository banner will automatically appear next to your published article on ScienceDirect.

In addition, you can link to relevant data or entities through identifiers within the text of your manuscript, using the following format: Database: xxxx (e.g., TAIR: AT1G01020; CCDC: 734053; PDB: 1XFN).

AudioSlides

The journal encourages authors to create an AudioSlides presentation with their published article. AudioSlides are brief, webinar-style presentations that are shown next to the online article on ScienceDirect. This gives authors the opportunity to summarize their research in their own words and to help readers understand what the paper is about. More information and examples are available. Authors of this journal will automatically receive an invitation e-mail to create an AudioSlides presentation after acceptance of their paper.

Interactive plots

This journal enables you to show an Interactive Plot with your article by simply submitting a data file. Full instructions.

AFTER ACCEPTANCE

Proof

When your manuscript is received by the Publisher it is considered to be in its final form. Proofs are not to be regarded as 'drafts'. One set of page proofs in PDF format will be sent by e-mail to the corresponding author, to be checked for typesetting/editing. No changes in, or additions to, the accepted (and subsequently edited) manuscript will be allowed at this stage. Proofreading is solely your responsibility. A form with queries from the copyeditor may accompany your proofs. Please answer all queries and make any corrections or additions required. The Publisher reserves the right to proceed with publication if corrections are not communicated within 2 days, 48 hours, of receipt of the proofs. Should there be no corrections, please confirm this. Elsevier will do everything possible to get your article corrected and published as quickly and accurately as possible. In order to do this we need your help. When you receive the (PDF) proof of your article for correction, it is important to ensure that all of your corrections are sent back to us in one communication. Subsequent corrections will not be possible, so please ensure your first sending is complete. Note that this does not mean you have any less time to make your corrections, just that only one set of corrections will be accepted.

Online proof correction

Corresponding authors will receive an e-mail with a link to our online proofing system, allowing annotation and correction of proofs online. The environment is similar to MS Word: in addition to editing text, you can also comment on figures/tables and answer questions from the Copy Editor. Web-based proofing provides a faster and less error-prone process by allowing you to directly type your corrections, eliminating the potential introduction of errors. If preferred, you can still choose to annotate and upload your edits on the PDF version. All instructions for proofing will be given in the e-mail we send to authors, including alternative methods to the online version and PDF. We will do everything possible to get your article published quickly and accurately. Please use this proof only for checking the typesetting, editing, completeness and correctness of the text, tables and figures. Significant changes to the article as accepted for publication will only be considered at this stage with permission from the Editor. It is important to ensure that all corrections are sent back to us in one communication. Please check carefully before replying, as inclusion of any subsequent corrections cannot be guaranteed. Proofreading is solely your responsibility.

Offprints

The corresponding author will, at no cost, receive a customized Share Link providing 50 days free access to the final published version of the article on ScienceDirect. The Share Link can be used for sharing the article via any communication channel, including email and social media. For an extra charge, paper offprints can be ordered via the offprint order form which is sent once the article is accepted for publication. Both corresponding and co-authors may order offprints at any time via Elsevier's Webshop. Corresponding authors who have published their article open access do not receive a Share Link as their final published version of the article is available open access on ScienceDirect and can be shared through the article DOI link.

AUTHOR INQUIRIES

Visit the Elsevier Support Center to find the answers you need. Here you will find everything from Frequently Asked Questions to ways to get in touch. You can also check the status of your submitted article or find out when your accepted article will be published.

Fonte: <https://www.journals.elsevier.com/journal-of-photochemistry-and-photobiology-a-chemistry>. Acesso em: 25 mar 2017.

APÊNDICE AP1 – Curvas de calibração em UV e CLAE

Curva de calibração em UV

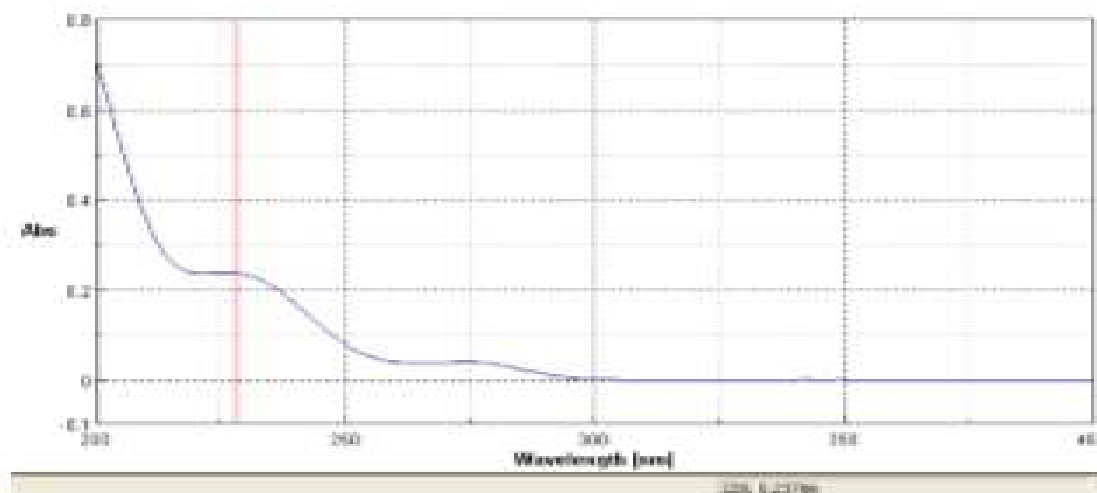


Figura AP1-1. Varredura do espectro UV de DEP ($\lambda = 228$ nm) entre comprimentos de onda (λ) de 200 a 400 nm, aferido em espectrofotometria, marca FEMTO ESPECTROFOTÔMETRO modelo 700 PLUS.

A curva de calibração ou curva padrão a seguir foi determinada através da representação gráfica dos valores de diferentes concentrações de DEP (mol L^{-1}) versus a absorvância medida em comprimento de onda (λ) de 228 nm.

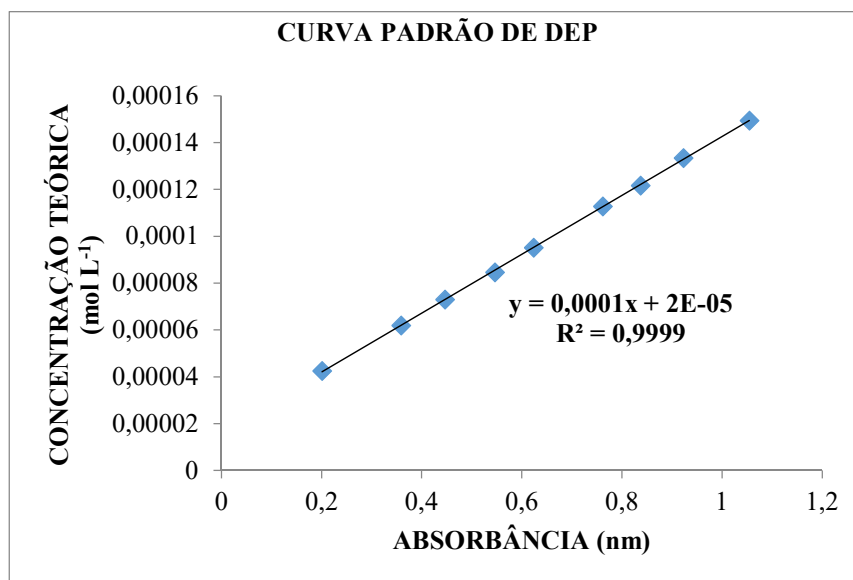


Figura AP1-2. Curva padrão de DEP em comprimento de onda (λ) de 228 nm.

Curva de calibração em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

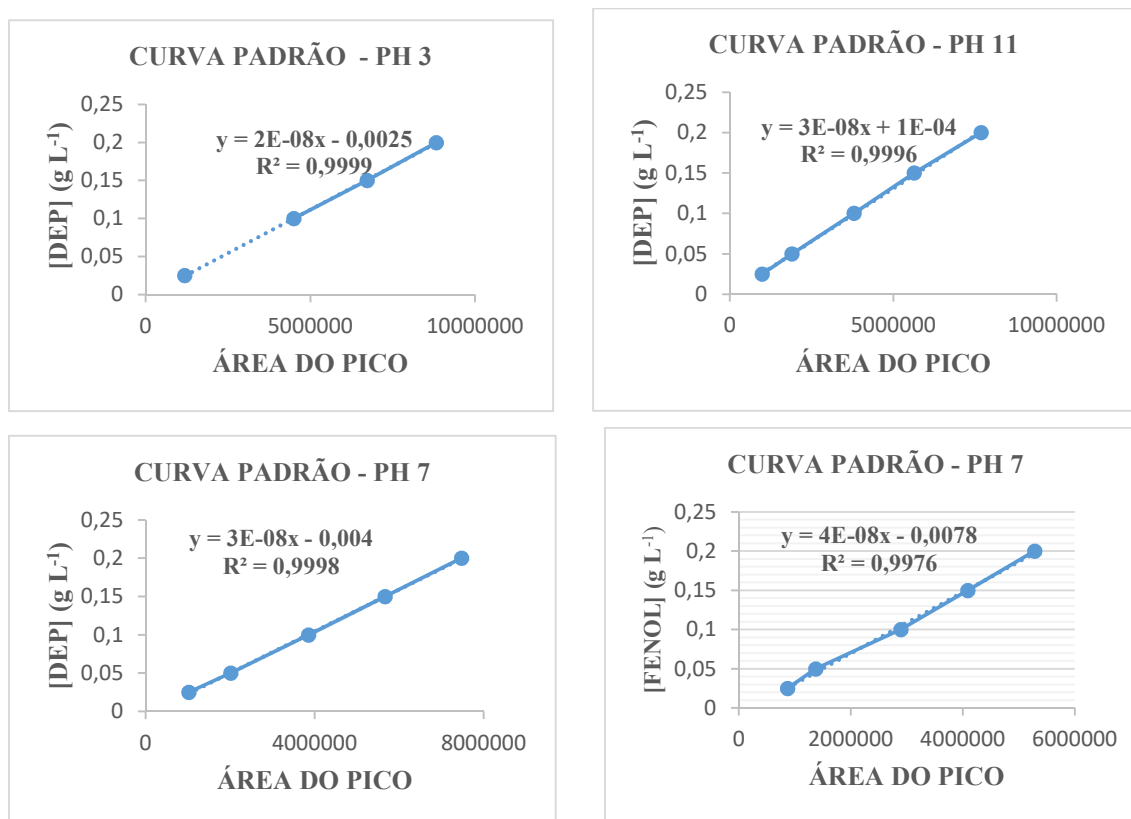


Figura AP1-3. Curvas de calibração para DEP em CLAE em pH 3, 7 e 11 e fenol em pH 7, em comprimentos de onda (λ) de 228 e 265 nm, respectivamente, aferida em sistema cromatográfico (CLAE), equipamento da marca: SCHIMADZU C202047; modelo LC-8A; detector: UV/VIS PROMINENCE SPD-20A DAD 228 nm; coluna: C18 (250 mm x 4,6 mm x 5 μ m), marca WAKOSIL, modelo SGE 206505, fase móvel: acetonitrila (ACN P.A.) / água (H₂O deionizada Milli-Q) 70:30; fluxo da fase móvel: 1 mL s⁻¹; limite de detecção instrumental (LDI): 0,12–0,17 μ g L⁻¹ para DEP e fenol; volume de injeção de amostra: 20 μ L (LI et al.; 2008; SILVA; COLLINS, 2011; SÁ, 2013).

Limite de detecção: o limite de identificação (LI) é a mais baixa concentração ou o conteúdo do analito pode ser detectada com a incerteza aceitável, mas não quantificada nas condições experimental.

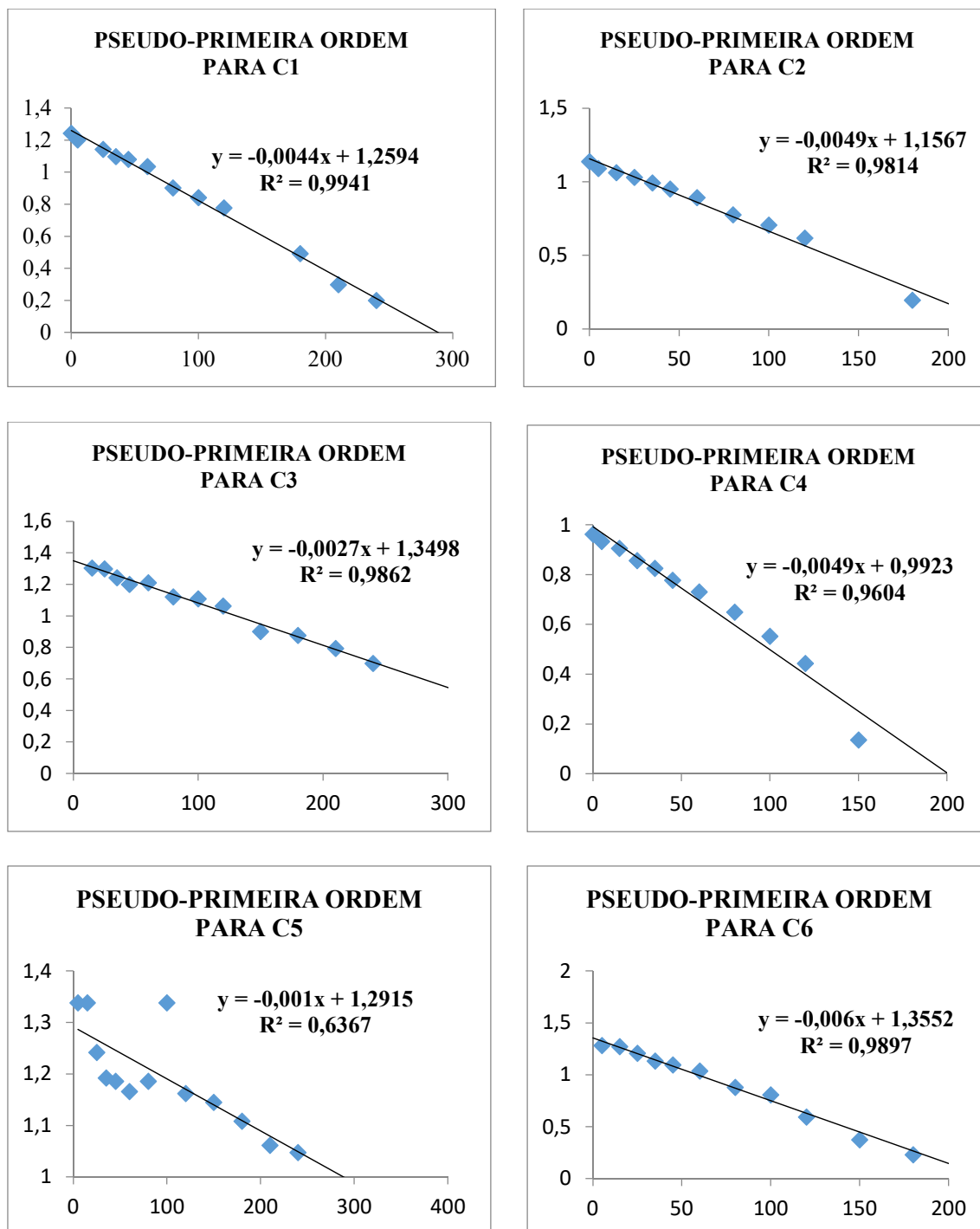
LID: $S / N = 3$; em que: S representa a altura do pico (mm) e N é a amplitude do sinal (mm) correspondente a fundo.

Limite de quantificação: o limite de quantificação (LQ) é a menor concentração ou o conteúdo do analito pode ser quantificada com uma incerteza aceitável nas condições experimentais.

LQD: $S / N = 10$

APÊNDICE AP2 - Modelização das cinéticas de adsorção de DEP: pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula

Para o modelo de pseudo-primeira ordem a representação gráfica dá-se pelo logaritmo da diferença entre a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a capacidade de adsorção no tempo (q_t), ou seja, $(\log q_e - q_t)$ em função do tempo (t), apresentada na Figura AP2-1.



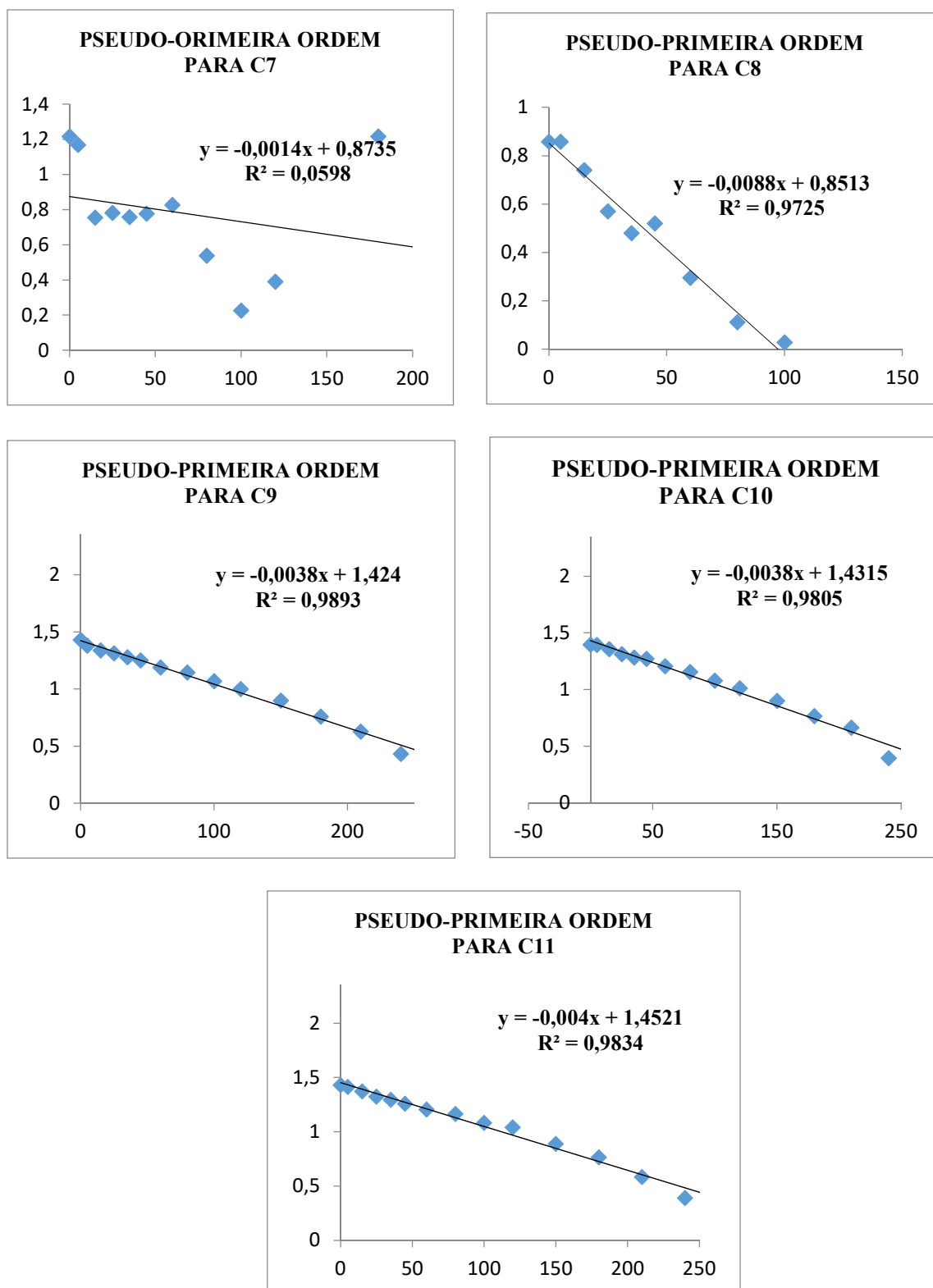
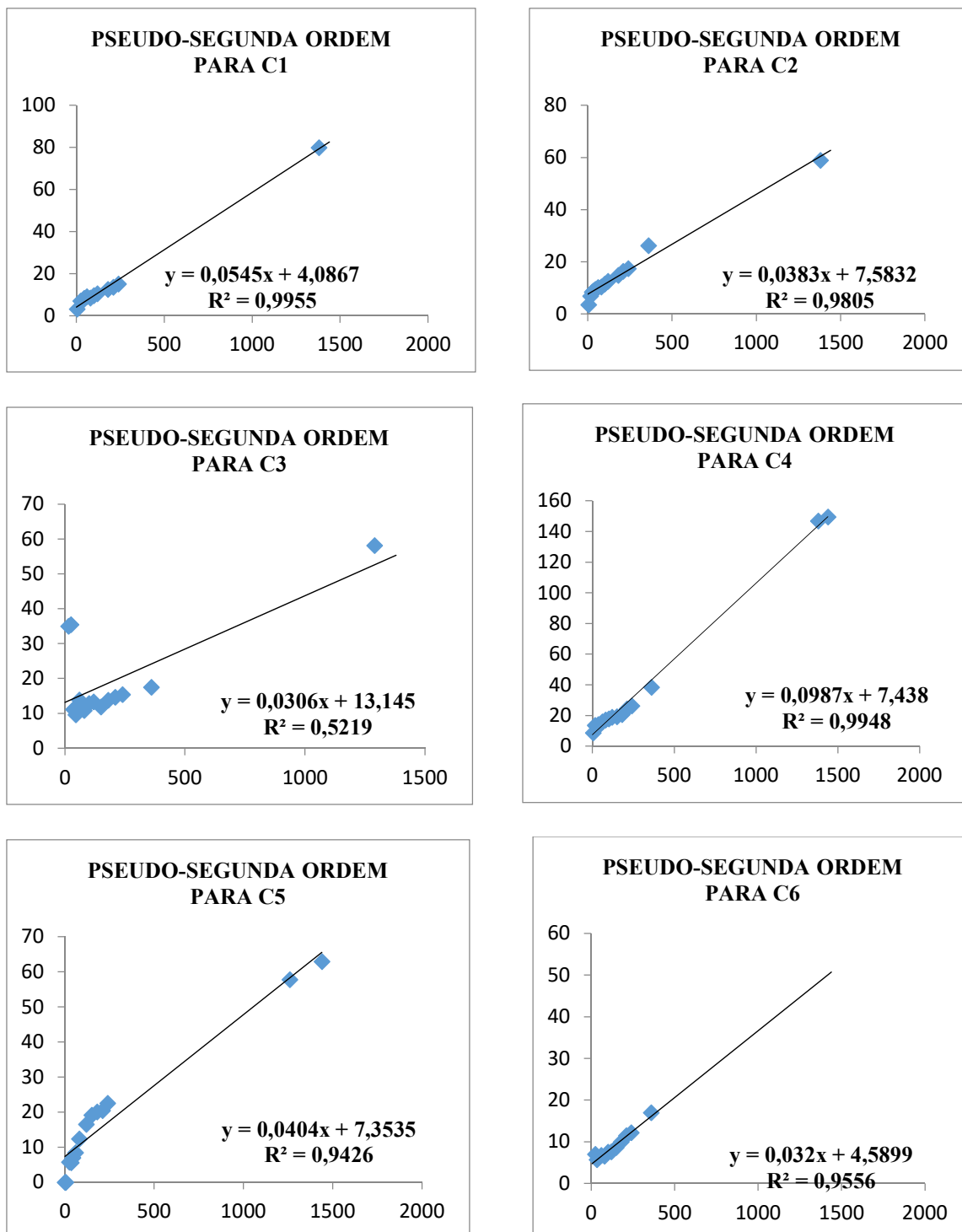


Figura AP2-1. Representações gráficas para o modelo de pseudo-primeira ordem das cinéticas de adsorção de C1 C11, onde o logaritmo da diferença entre a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a capacidade de adsorção no tempo (q_t), ou seja, $(\log q_e - q_t)$ em função do tempo (t).

Para o modelo de pseudo-segunda ordem a representação gráfica, dá-se pela razão entre o tempo e a capacidade de adsorção no tempo t (q_t), ou seja, $\left(\frac{t}{q_t}\right)$ em função do tempo (t) apresentado na Figura AP2-2.



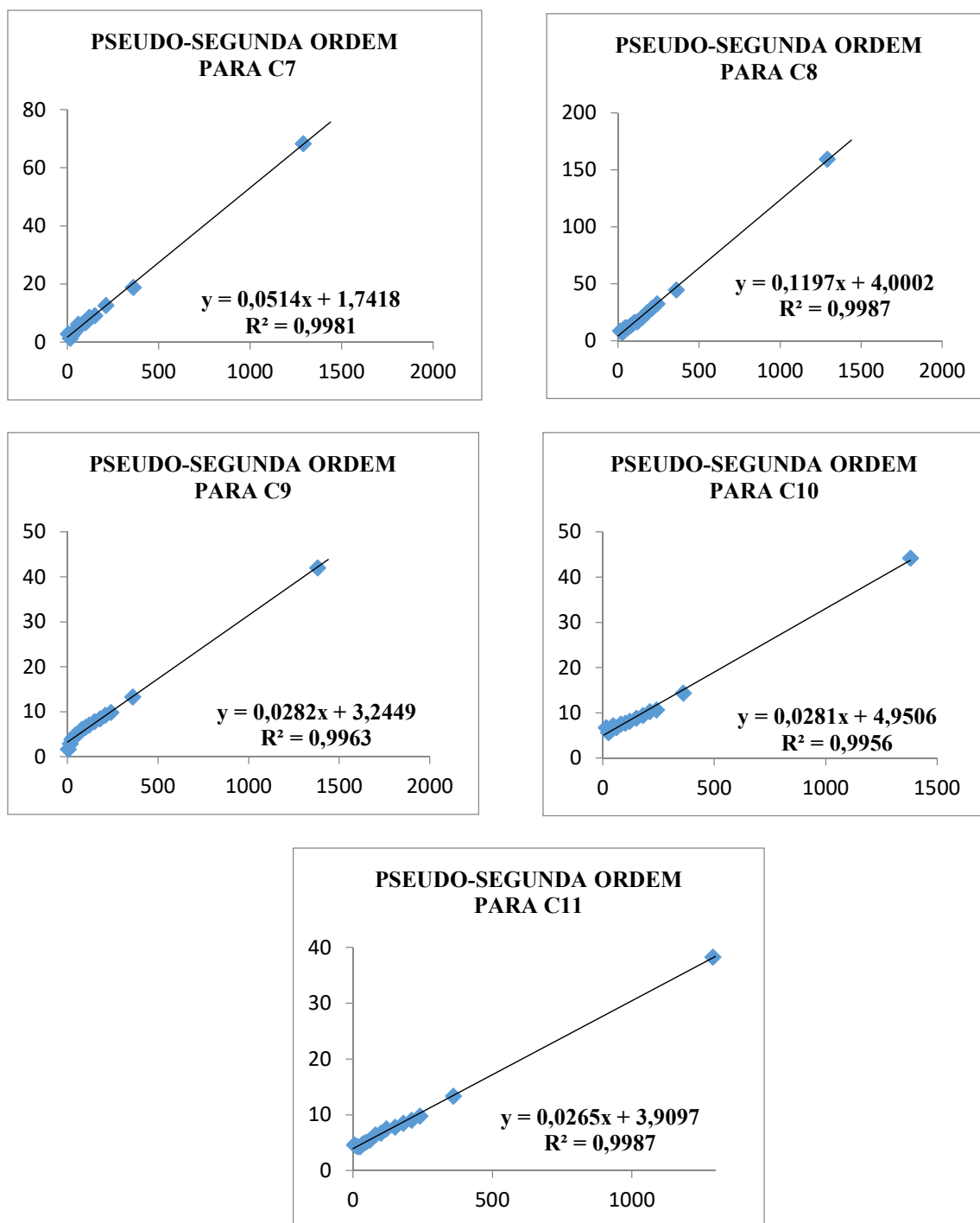
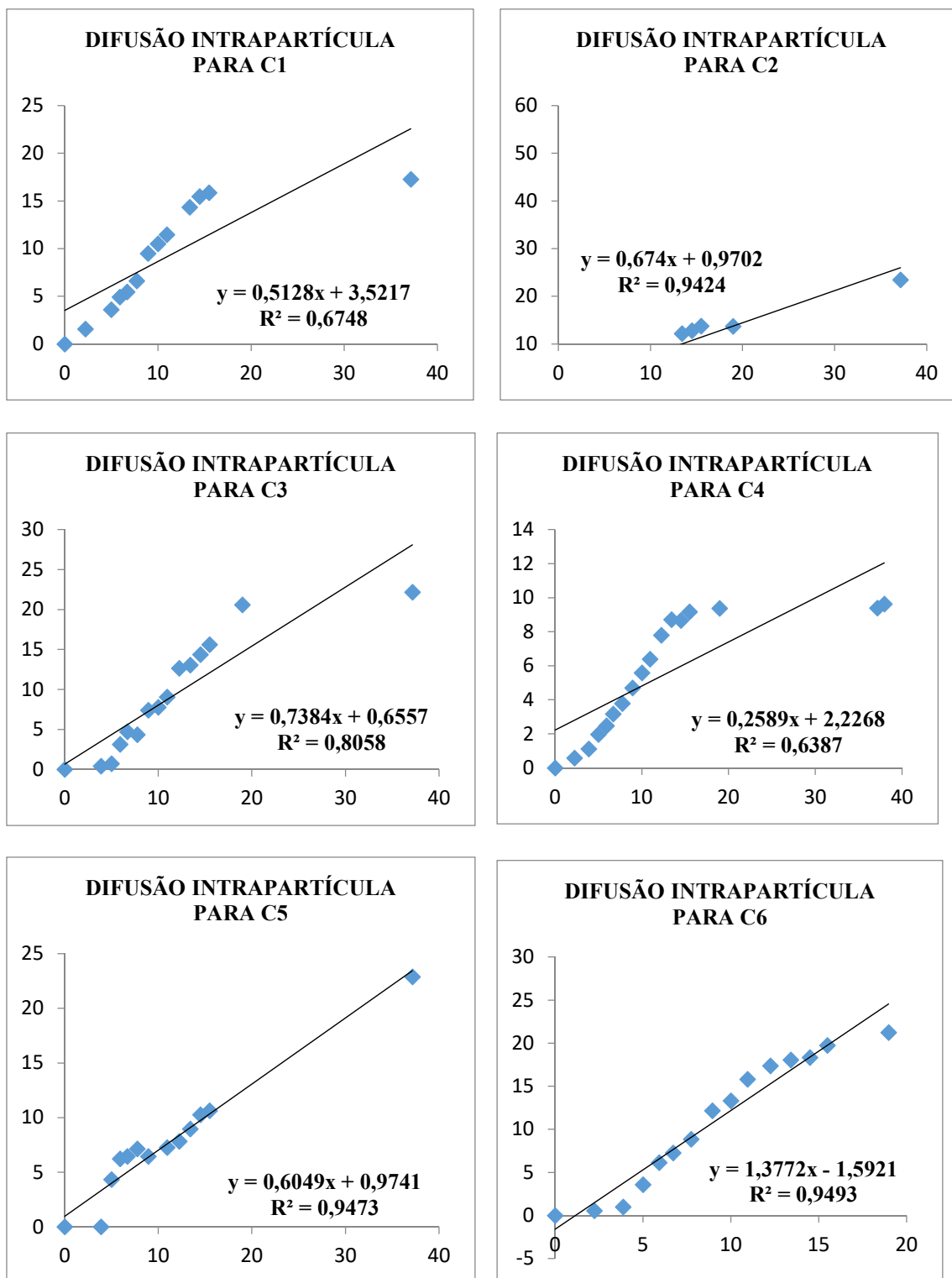


Figura AP2-2. Representações gráficas para o modelo de pseudo-segunda ordem das cinéticas de adsorção de C1 C11, onde a razão entre o tempo e a capacidade de adsorção no tempo t (q_t), ou seja, $\left(\frac{t}{q_t}\right)$ em função do tempo (t).

Para o modelo difusão intrapartícula a representação gráfica, dá-se pela capacidade de adsorção no tempo t (q_t) em função do tempo t elevado a 0,5 ($t^{0,5}$), apresentada na Figura AP2-3.



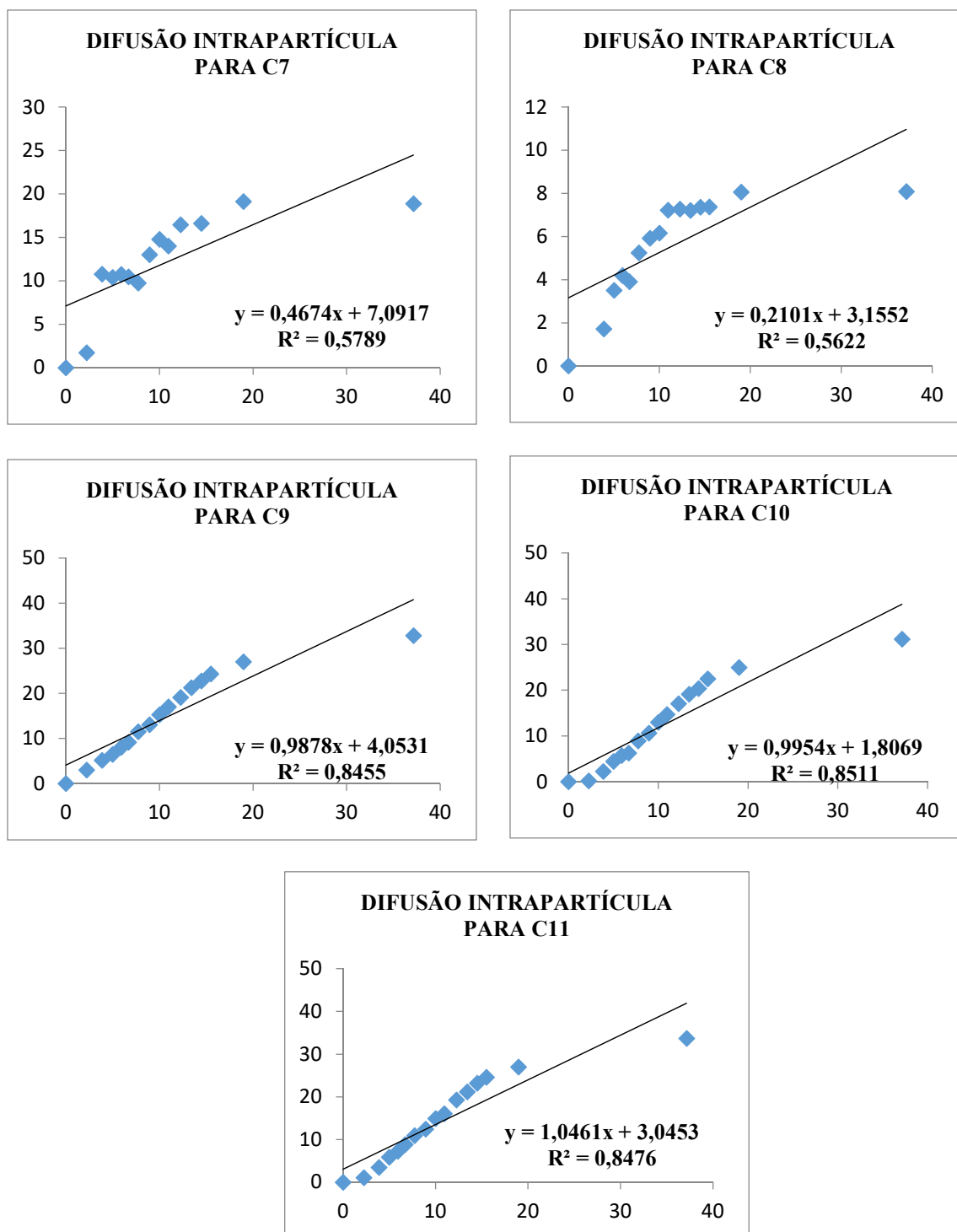


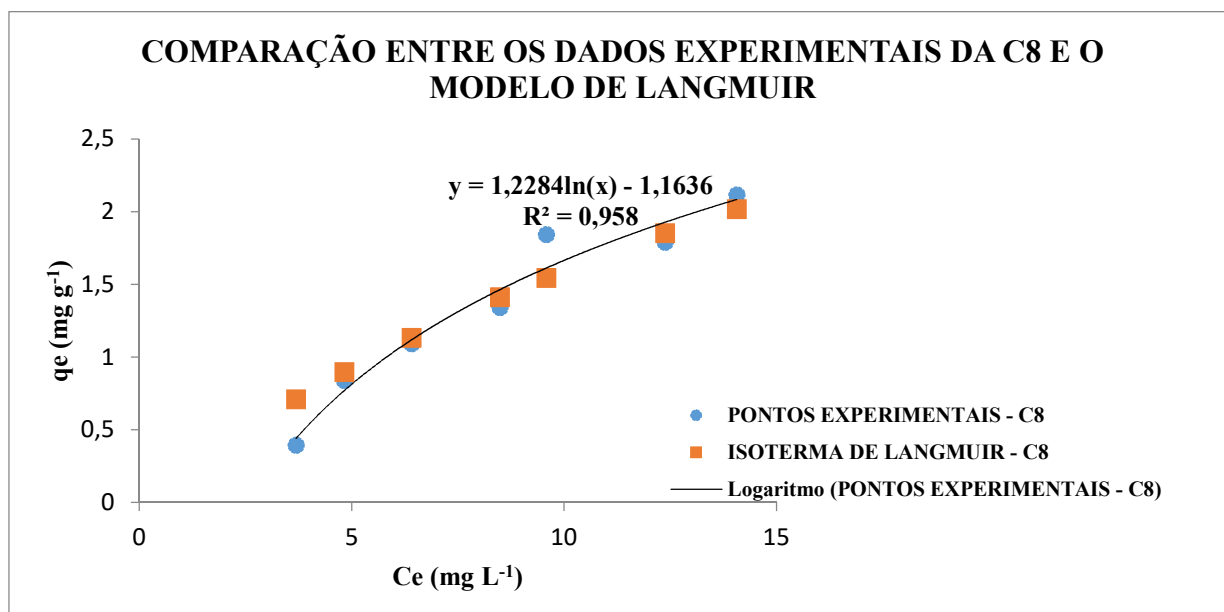
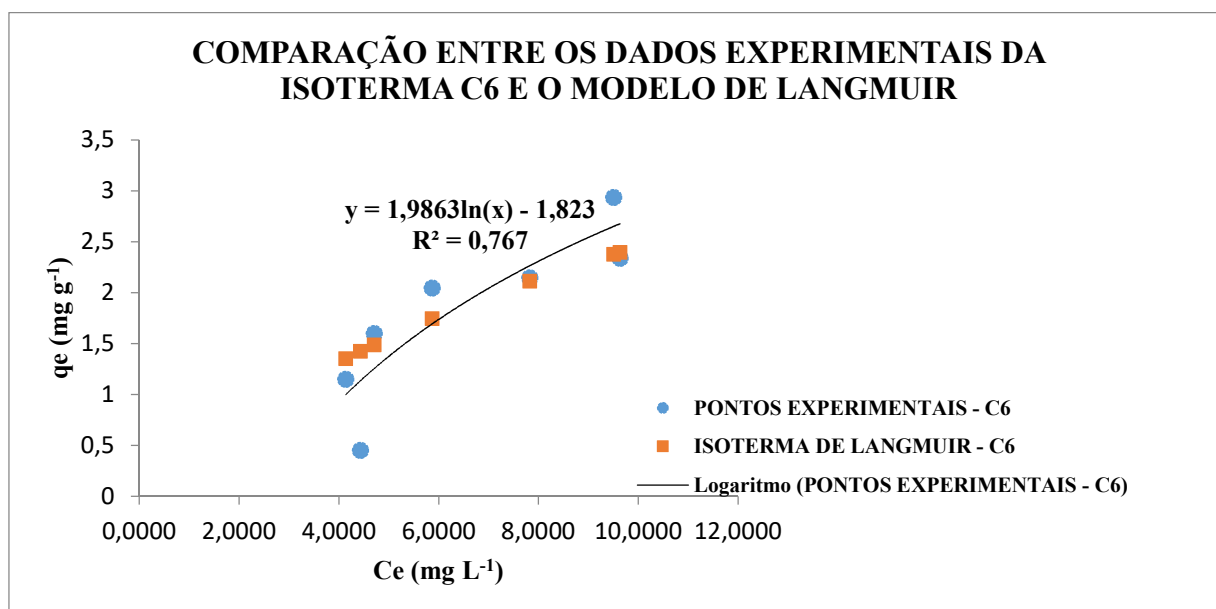
Figura AP2-3. Representações gráficas para o modelo difusão intrapartícula das cinéticas de adsorção de C1 a C11, onde a capacidade de adsorção no tempo t (q_t) em função do tempo elevado a 0,5 ($t^{0.5}$).

APÊNDICE AP3 - Modelização das isotermas de adsorção de DEP: Langmuir, Freundlinch

Tabela AP3-1. Valores dos parâmetros das isotermas de adsorção para modelo de Langmuir e de Freundlinch.

Ensaio	Langmuir		Freundlinch						
	$q_{m \text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	q_{mL} (mg g ⁻¹)	b	R ²	$q_{m \text{ exp}}$ (mol g ⁻¹)	$q_{e \text{ calc}}$ (mol g ⁻¹)	k_F (L g ⁻¹)	1 / n _F	R ²
C9	19,499	14,555	0,143	0,649	19,499	21,414	0,645	1,458	0,999
C8	17,560	13,189	0,038	0,952	2,117	2,1788	0,183	0,937	0,959
C6	14,856	12,699	0,075	0,808	2,937	2,63211	0,278	0,998	0,858

Langmuir



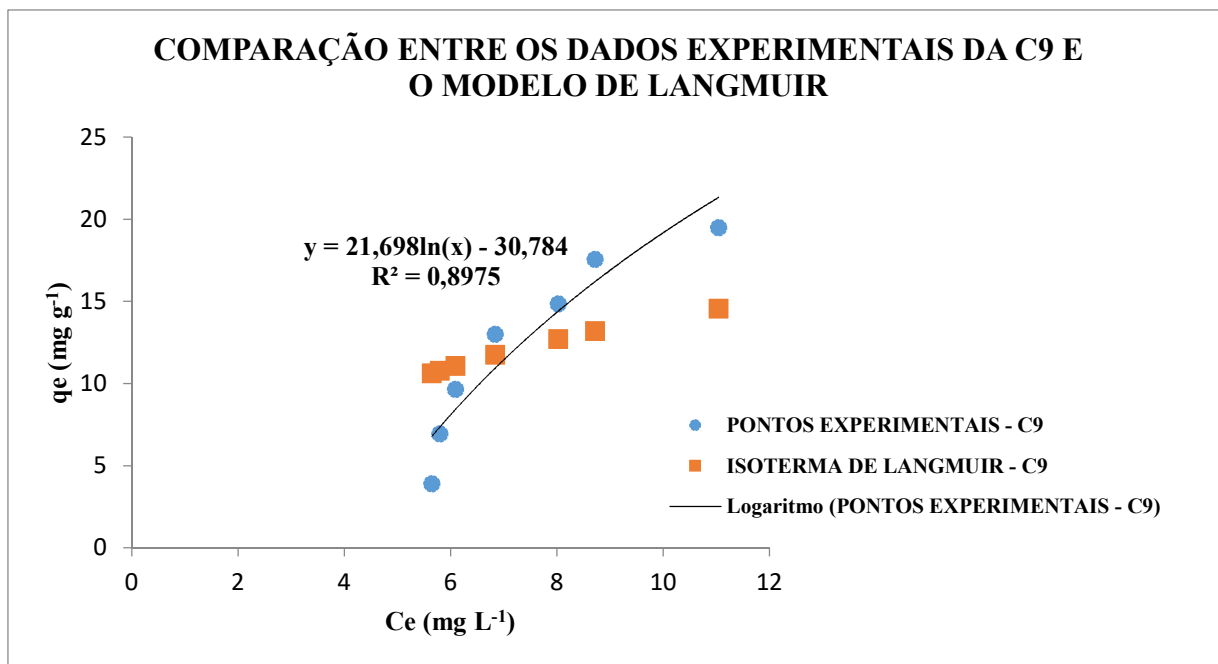
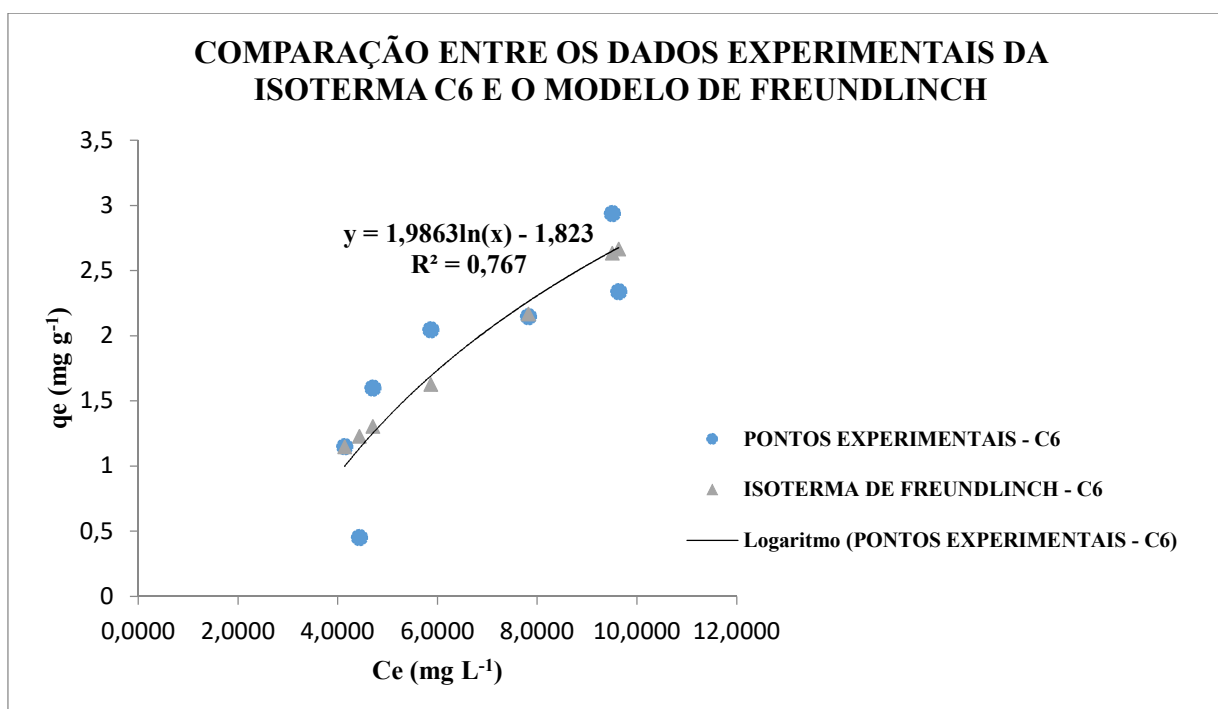


Figura AP3-1. Modelização das isotermas de adsorção de DEP pelo modelo de Langmuir.

Freundlinch



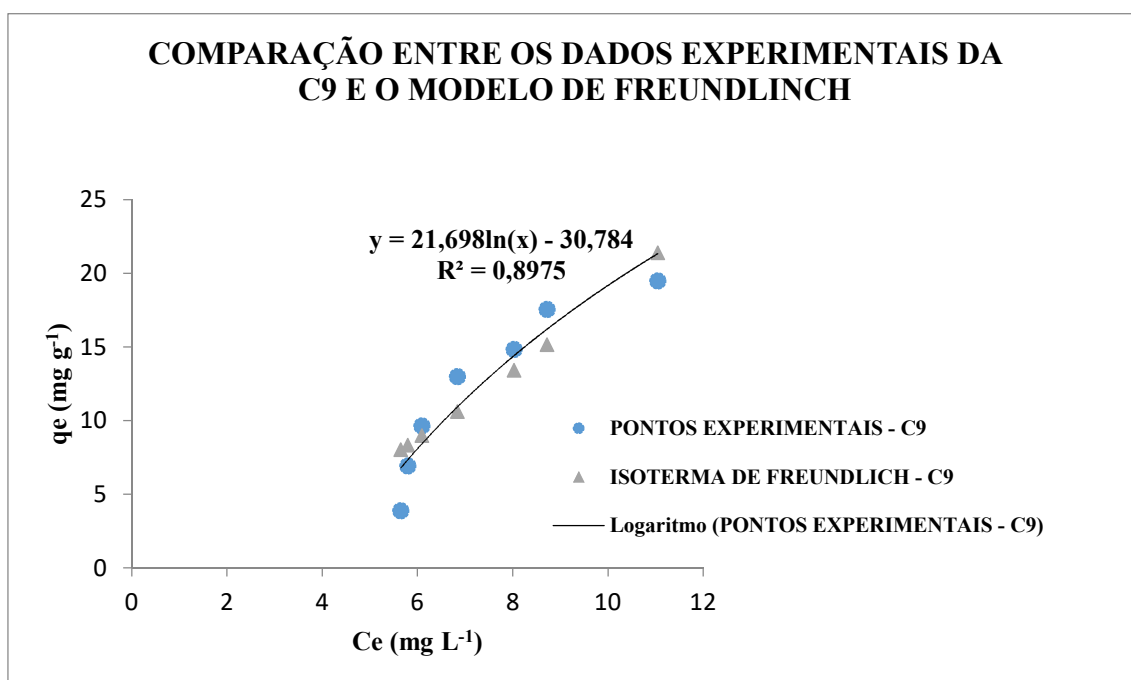
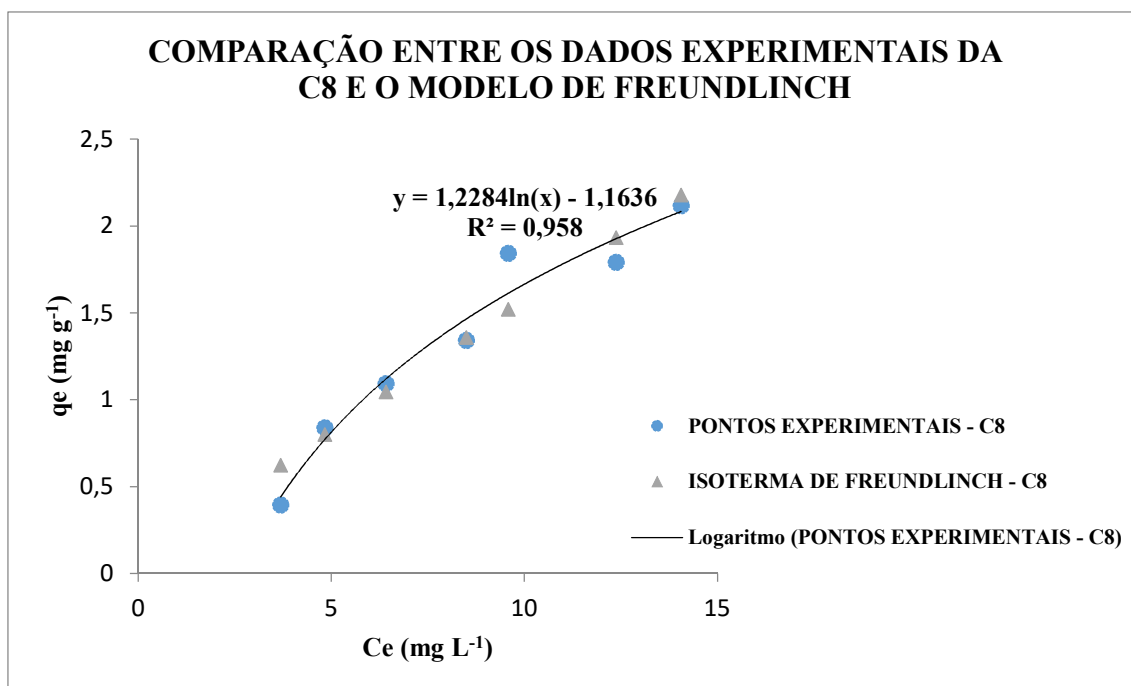


Figura AP3-2. Modelização das isotermas de adsorção de DEP pelo modelo de Freundlinch.

APÊNDICE AP4 - Protocolo de utilização do fotoreator

Este protocolo foi determinado para que todos os experimentos de processo oxidativo avançado (POA – UV-C-H₂O₂) e da acoplagem (POA e CA UVC-H₂O₂/CA) seguissem a mesma operacionalização do equipamento piloto de fotodegradação por UV. Todos os ensaios foram previamente descritos por delineamento fatorial. O equipamento piloto de fotodegradação foi desenvolvido pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Câmpus Inhumas, Goiás, Brasil.

Procedimento:

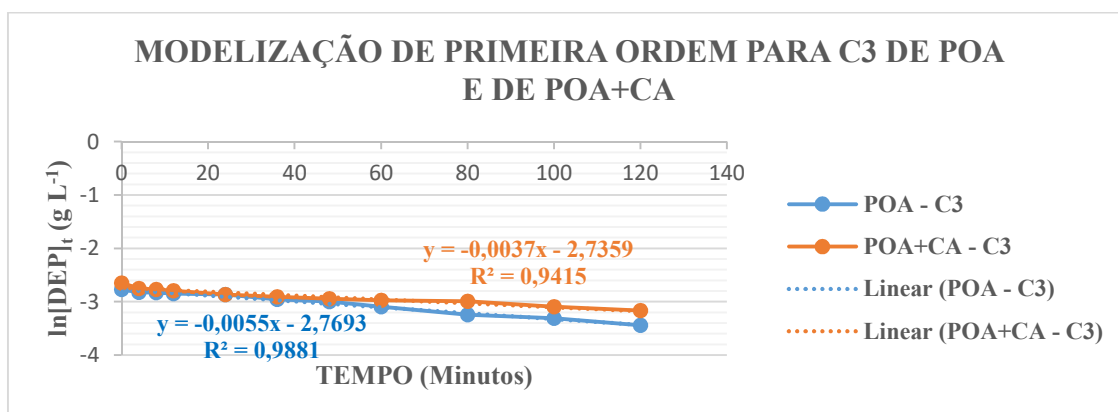
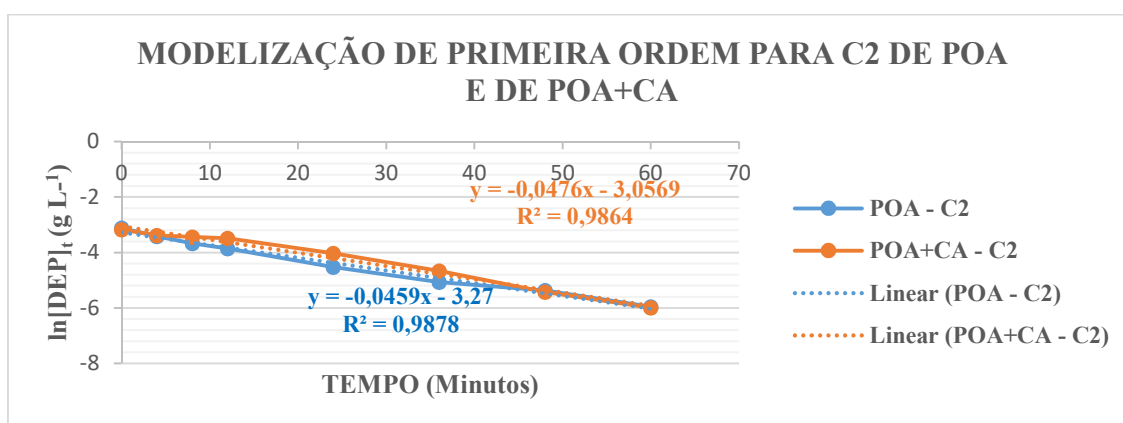
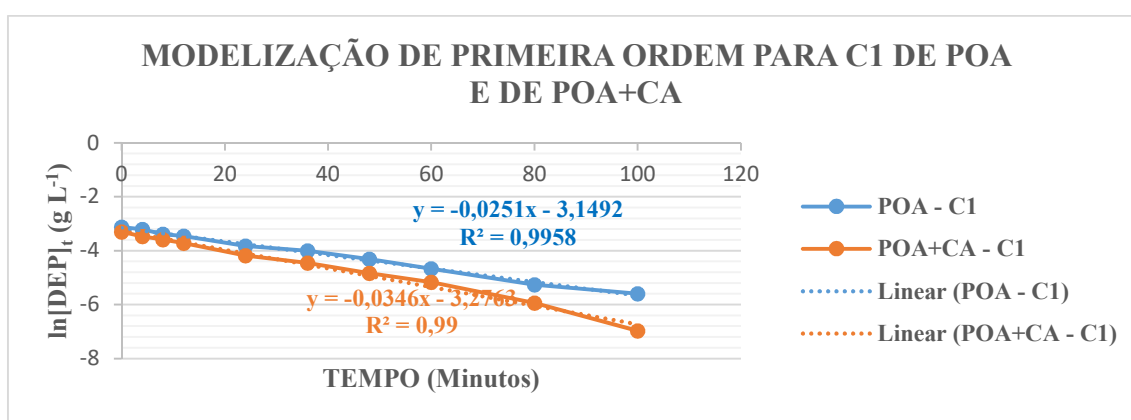
1. Ligar o agitador e ajustar a rotação e a temperatura antes de iniciar o POA;
2. Medir o volume do reator em proveta e encaixar o vasilhame de vidro com a solução de DEP dentro do recipiente de alumínio (12 L);
3. Colocar o recipiente de alumínio, já com o reator e a solução de DEP, no interior da caixa de madeira sob o agitador;
4. Adicionar o volume e a concentração de peróxido de hidrogênio requeridos pelo delineamento fatorial, tanto para POA como para acoplagem POA e CA, e concomitantemente, a este adicionar a massa de CA, previamente, pesada;
5. Verificar o funcionamento do agitador;
6. Fechar o recipiente de alumínio com tampa;
7. Inserir a lâmpada no orifício do recipiente de alumínio;
8. Fechar a caixa de madeira;
9. Ligar a lâmpada UV;
10. Acionar o cronômetro;
11. Desligar a lâmpada UV antes de realizar a coleta das amostras;
12. Coletar as amostras nos intervalos previamente determinados;
13. Seguir o procedimento com duração de 02 (duas) horas;
14. Verificar a emissão de radiação da lâmpada com uso de radiômetro durante o procedimento;
15. Verificar a temperatura com uso de termômetro durante o procedimento.

Observação:

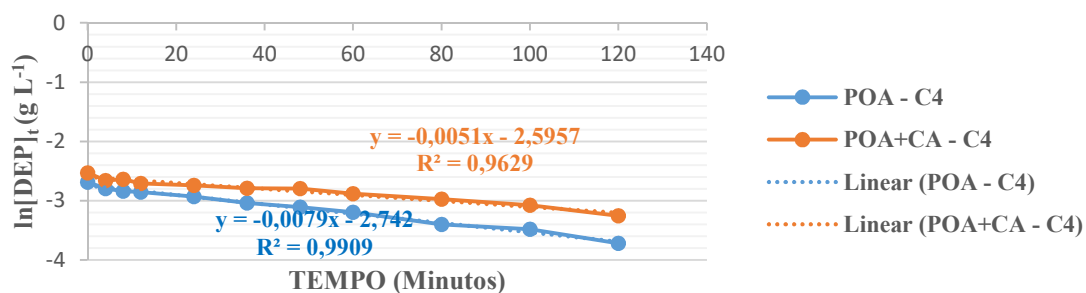
1. Realizar uma parada de emergência para qualquer imprevisto ou problema com a utilização da lâmpada, proceder o desligamento da fonte de alimentação;
2. Comunicar o problema detectado ao responsável pelo equipamento.

APÊNDICE AP5 - Modelização das cinéticas de oxidação de DEP por POA, pela acoplagem de POA e CA e pela acoplagem de POA, CA e inibidor de radicais: primeira ordem

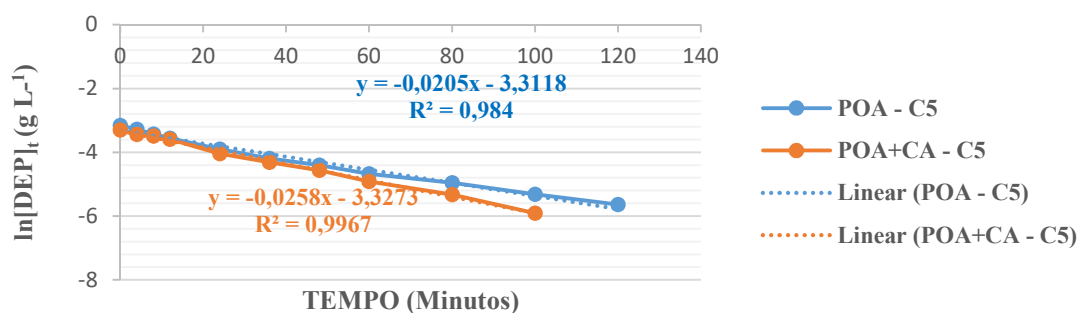
O modelo de primeira ordem foi aplicado nas cinéticas de POA, nas da acoplagem POA e CA de C1 a C11, e nas cinéticas da acoplagem de POA, CA e T-BUTANOL de C9, C10 e C11. A representação gráfica dá-se pelo logaritmo neperiano ($\ln$) da concentração de DEP ($[DEP]$ (g L^{-1})); então temos: $\ln [DEP]$ (g L^{-1}) em função do tempo (t) está apresentada na Figura AP5.



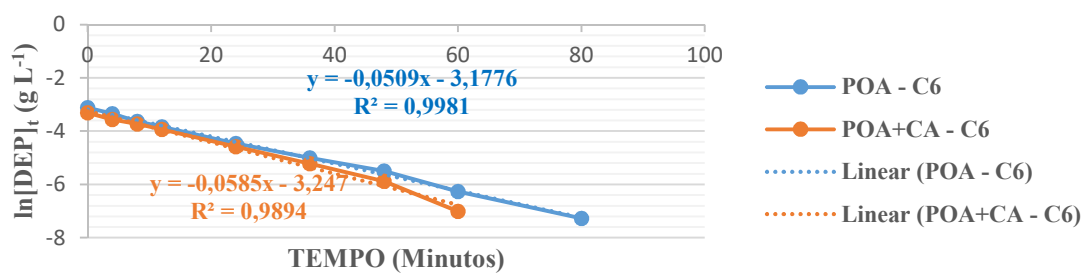
MODELIZAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM PARA C4 DE POA E DE POA+CA



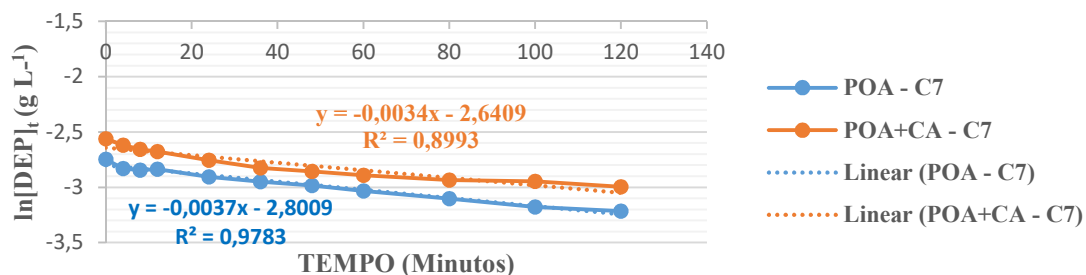
MODELIZAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM PARA C5 DE POA E DE POA+CA



MODELIZAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM PARA C6 DE POA E DE POA+CA



MODELIZAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM PARA C7 DE POA E DE POA+CA



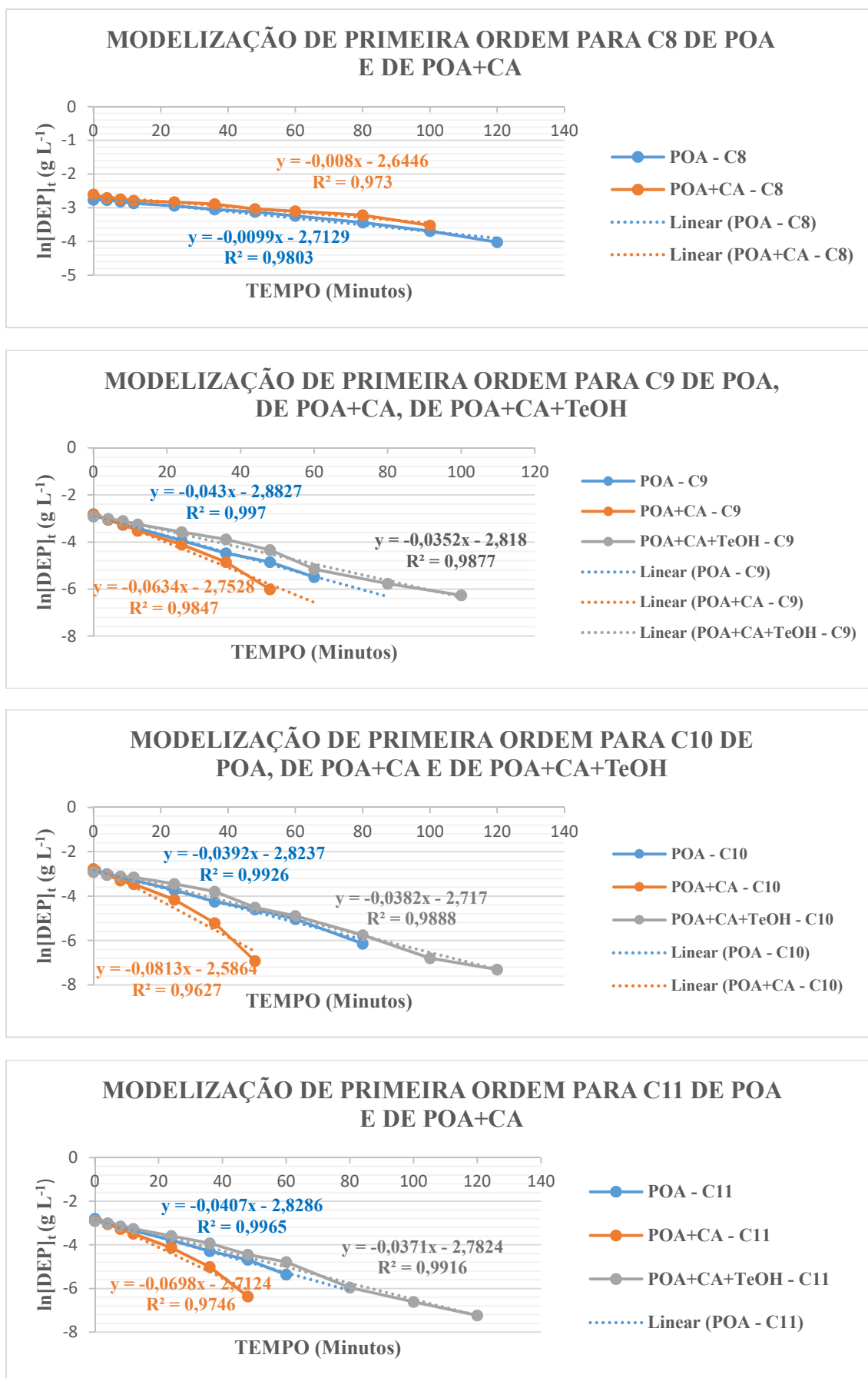


Figura AP5. Representações gráficas do modelo de primeira ordem aos dados experimentais obtidos das cinéticas de POA e das Acoplagens de POA e CA e de POA, CA e T-BUTANOL (TeOH).

APÊNDICE AP6 - Modelização das cinéticas de oxidação por POA e pela acoplagem de POA e CA de DEP em água de torneira e em efluente sintético com multicomponentes (DEP e fenol): primeira ordem

O modelo de primeira ordem foi aplicado nas cinéticas de POA, nas da acoplagem POA e CA. A representação gráfica dá-se pelo logaritmo neperiano ($\ln$) da concentração de DEP ($[DEP]$ (g L^{-1})) e da concentração de fenol ($[\text{fenol}]$ (g L^{-1})); então temos: $\ln [DEP]$ (g L^{-1}) em função do tempo (t); e $\ln [\text{fenol}]$ (g L^{-1}) em função do tempo (t) está apresentado na Figura AP6.

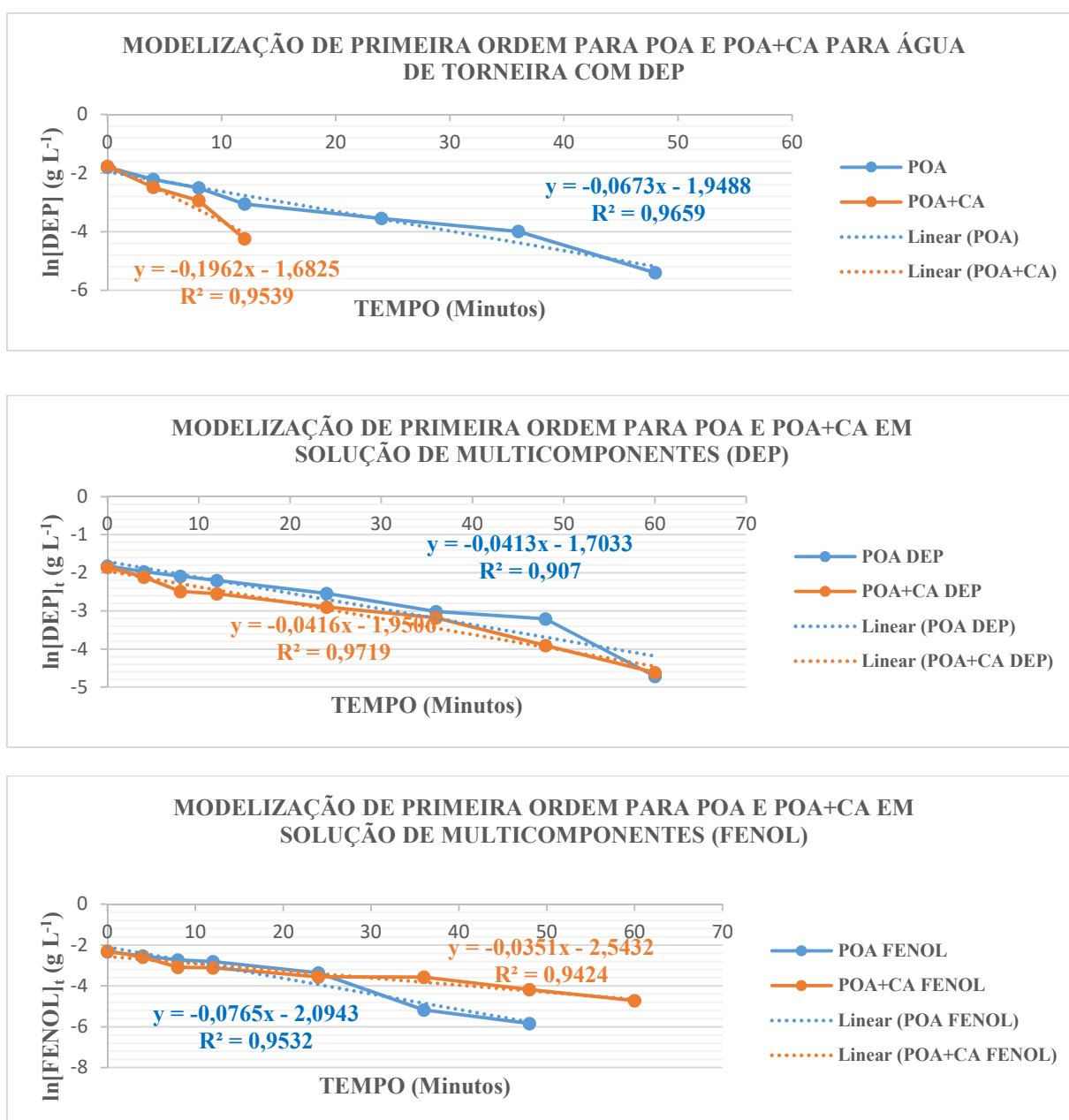


Figura AP6. Representações gráficas do modelo de primeira ordem aos dados experimentais obtidos das cinéticas de POA e da acoplagem de POA e CA.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo teve intuito de fortalecer a linha de pesquisa de tecnologias para tratamento de efluentes, em particular aos estudos relacionados a empregabilidade dos resíduos da indústria agroalimentar e aplicação destes rejeitos na forma de carvão ativado (CA) acoplado ao tratamento denominado processo oxidativo avançado (POA), com a combinação eficiente de fotodegradação de poluentes recalcitrantes por UV e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Uma forma de aproveitamento sustentável e não onerosa com forma de tratamento de efluentes na eliminação de ftalatos. Este estudo propõe buscar respostas científicas para possível uso deste tratamento.

O poluente modelo escolhido, foi o dietil ftalato (DEP), que de acordo com pesquisas é contaminante não mineralizado nos tratamentos convencionais de efluentes e está vinculado a diversas aplicações industriais. Notoriamente, já é considerado substância perigosa e prioritária pelos órgãos regulamentadores ambientais de países desenvolvidos e associados a incidência de câncer e atua como desregulador endócrino no homem e em animais.

Neste contexto, aliou-se fundamentação teórica, excelentes resultados de outros estudos quanto a eficácia na eliminação de DEP em águas residuárias por meio de acoplagens de métodos de tratamento. Contudo com grande risco para o operador ao ser operacionalizado e elevados custos como aplicação de ozônio (O_3), já outros com resultado de relevante eficiência, entretanto, com impacto ambiental negativo, como Fenton com íons férrico e ferroso. Deste modo, justificou-se a execução desta pesquisa, pela disponibilidade de recursos naturais, aproveitamento de rejeitos das indústrias agroalimentares, baixo custo, não oferecer risco na operação ao operador, considerável eficiência dos tratamentos de adsorção em CA e POA UV-C/ H_2O_2 também quando aplicados isoladamente. Outras vantagens são a solubilidade do H_2O_2 em água, a geração de dois radicais $\bullet\text{OH}$ por molécula de H_2O_2 fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operações simples e inexistência de problemas de transferência de massa, além da possibilidade de reuso aplicação de CA.

Dentre os tratamentos estudados, adsorção em CA, POA UV-C/ H_2O_2 e acoplagem UV-C/ H_2O_2 /CA, este último atingiu elevada taxa de eliminação de DEP e concomitante eficácia com relação ao menor tempo para efetivar o tratamento.

Entretanto, sugere-se a realização de outros estudos que complementem a avaliação da ecotoxicidade dos compostos intermediários após a degradação de DEP e viabilidade dos custos de operacionalização em planta piloto.