

4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1

Discussão de resultados de velocidade inicial de oxidação do SLS

Tabela 8. Velocidades iniciais de reação em (mg/L.min)

Exp.	pH	[SLS] _i (mg/L)	[H ₂ O ₂] _i (mg/L)	[H ₂ O ₂] _i (mol/L)	[NaClO] _i (mg/L)	[NaClO] _i (mol/L)	H ₂ O ₂ : SLS	NaClO: SLS	[H ₂ O ₂ + NaClO]:SLS	Rate inicial (mg/L.min)
5A	6,1	10,0	207,59	6,11			5			0,085
6B	6,1	10,1	205,88	6,06	449,88	6,04			5	0,325
7A	6,1	10,2			459,34	6,17		5		0,040
8A	6,1	5,5	104,44	3,07	228,77	3,07			5	0,210
9B	6,0	10,4	42,15	1,24	92,10	1,24			1	0,195
1	6,0	11,3	42,22	1,24			1			0,030
2	6,0	5,5	104,88	3,08			5			0,050
3	6,1	5,5			231,18	3,11		5		0,015
4	6,0	10,4	104,44	3,07	228,60	3,07			2,5	0,245
5	6,0	5,5	53,59	1,58	114,67	1,54			2,5	0,1
6	7,0	9,89	207,59	6,10			5			0,095
7	7,1	10,01			316,78	4,25		5		0,035
8	7,0	9,95	104,47	3,07	228,76	3,07			2,5	0,335
9	7,0	10,06	21,13	0,62	46,73	0,63			0,5	0,225
0	7,0	10,05	42,12	1,24			1			0,045
21	7,1	10,08			92,2	1,24		1		0,015
22	7,0	9,95	104,44	3,07	228,77	3,07			2,5	0,290
23	7,0	10,08	10,58	0,31	22,85	0,31			0,5	0,200
24	7,0	5,25	104,88	3,08			5			0,050
25	7,0	5,27			230,02	3,09				0,010
26	7,0	5,26	10,58	0,31	22,85	0,31		5	0,5	0,160
27	7,0	5,26	52,61	1,55	115,22	1,55			2,5	0,180
28	8,0	10,06	21,14	0,62	46,18	0,62			0,5	1,65
29	8,0	9,97	103,88	3,06	228,17	3,06			2,5	0,275
30	8,0	5,27	52,6	1,55	113,6	1,53			2,5	0,150

A velocidade inicial de oxidação do SLS para cada experiência foi calculada a partir das concentrações de SLS obtidas nas duas primeiras alíquotas retiradas nos respectivos tempos, conforme a equação a seguir:

$$r = \text{Veloc. Inicial} = ([\text{SLS}]_1 - [\text{SLS}]_2)/(t_2 - t_1)$$

Na Tabela 8 são apresentados os valores das velocidades iniciais de oxidação para as respectivas condições experimentais. No Apêndice I estão apresentados os resultados de [SLS] versus tempo para cada experiência realizada.

A realização de experimentos em replicatas (Exps. 5, 6, 7, 8 e 9) permitiu estimar valores de erro experimental sobre a velocidade inicial de reação como sendo 0,057 mg/(L.min) para a reação com o peróxido de hidrogênio + hipoclorito combinados, e como sendo respectivamente 0,004 e 0,001 mg/(L.min) para as reações com os oxidantes separados peróxido e hipoclorito.

4. 2

Considerações sobre a cinética das reações estudadas

Independentemente do agente oxidante ser o peróxido de hidrogênio, o hipoclorito de sódio ou o oxigênio nascente gerado pela combinação peróxido de hidrogênio + hipoclorito de sódio, é razoável fazer as seguintes considerações sobre a oxidação do SLS em soluções aquosas:

a) A reação é homogênea – ou seja, desenvolve-se dentro de uma única fase (aquosa), e é irreversível. E pode ser descrita de maneira simplificada pela equação:



b) A reação deve ser não elementar - ou seja, ocorre em etapas, tendo em vista a estrutura relativamente grande da molécula do SLS comparada com o tamanho iônico / molecular do oxidante. Autores que já estudaram a oxidação de

surfactantes em água usando a reação de Fenton (Walling, 1975) , sugeriram inclusive uma sequência de etapas de demolição da estrutura alifática e aromática da molécula do surfactante, sem necessariamente conduzir à mineralização total do composto.

c) A reação em estudo torna-se ainda mais complexa pelo fato de os oxidantes empregados – peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, sofrerem autodecomposição em paralelo à reação de oxidação do SLS.

d) Face à complexidade da reação, e à limitação da extensão do presente estudo, a cinética da etapa controladora da reação deve apenas poder ser ajustada por um modelo semi-empírico do tipo:

$$\text{velocidade} = r = -d[\text{SLS}]/dt = k [\text{SLS}]^m [\text{Oxidante}]^p$$

Os valores de “m” e “p” podem ser calculados através de gráficos de log (velocidade inicial) versus log de [SLS], e análogo log de velocidade versus log [Oxidante].

4.3

Influência da Razão Molar Relativa Oxidante : SLS

4.3.1

Oxidação com Peróxido e com Hipoclorito Separadamente

Analisando as curvas cinéticas das Figuras 6 e 7, vê-se que a atuação isolada dos oxidantes – tanto o peróxido quanto o hipoclorito, é pouco eficiente. E que além disso, o efeito do aumento da Relação Molar Relativa [Oxidante] : [SLS] de 1 para 5, também pouco afeta a velocidade da reação.

A degradação de SLS pelos oxidantes H₂O₂ e NaClO separados ocorre de forma lenta, precisando de um t = 2h e 30 min no mínimo (estimado por extrapolação) para atingir eficiência de remoção considerável. Isso pode ser observado no gráficos nas Figuras 6 e 7, que no t = 60 min, as concentrações apenas diminuem de 10 mg/L para [SLS] = 6,2 mg/L com oxidante H₂O₂ e [SLS] = 7,5 mg/L com oxidante NaClO.

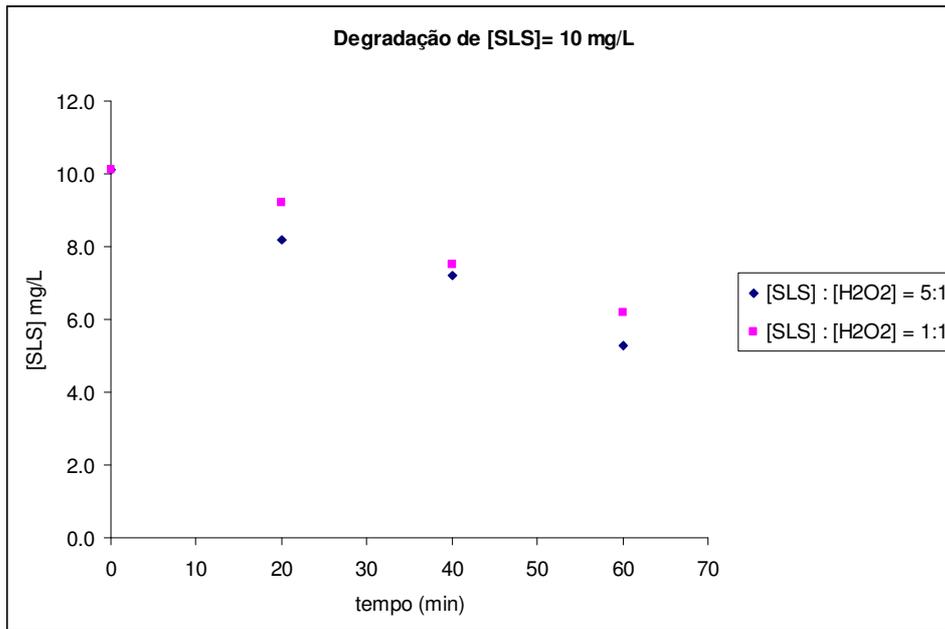


Figura 6 . Gráfico da degradação de [SLS] = 10 mg/L pelo oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2); pH = 7 e razão molar de oxidantes = $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{SLS}]$ (5:1 e 1:1)

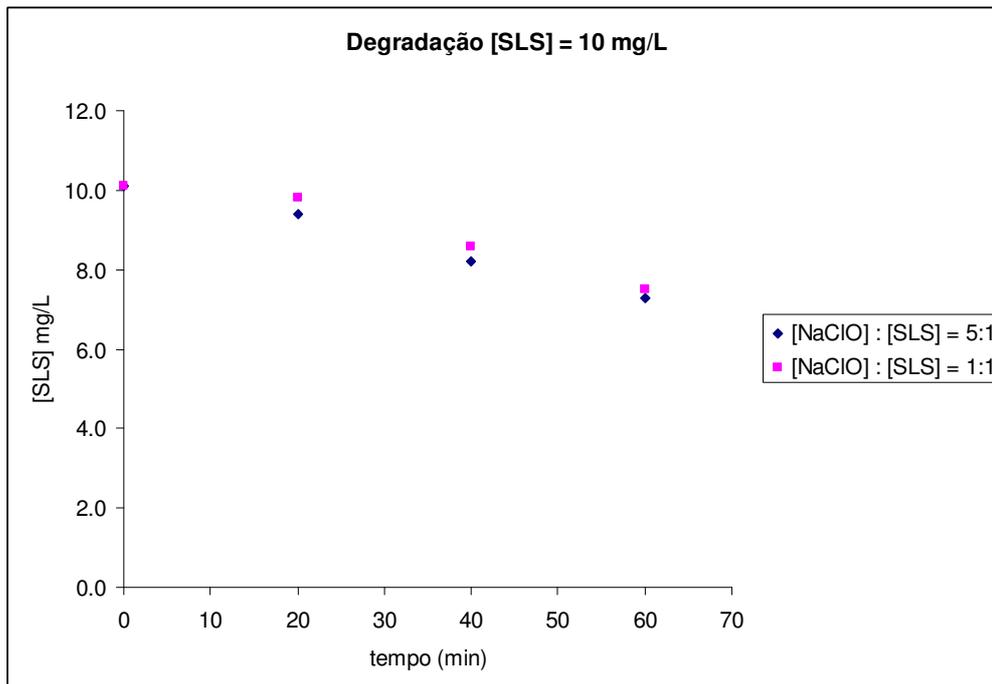


Figura 7. Gráfico da degradação de [SLS] = 10 mg/L pelo oxidante hipoclorito de sódio (NaClO); pH = 7 e razão molar de oxidantes = $[\text{NaClO}] : [\text{SLS}]$ (5:1 e 1:1).

Nas Figuras 6 e 7 estão apresentadas as curvas cinéticas de oxidação com peróxido e com hipoclorito respectivamente em dois níveis de Razão Molar Relativa de Oxidante:SLS. Observa-se que com ambos os oxidantes, o efeito da

Razão Molar Relativa sobre a velocidade é baixo. Pode-se notar que quando a reação ocorre com o oxidante peróxido de hidrogênio, na passagem de Razão Molar Relativa de 1:1 para 5:1 obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,050 (0,095 – 0,045) mg/(L.min), o qual, apesar de pequeno, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,004 mg/(L.min) – mostra-se significativo. Idem ocorre na oxidação com hipoclorito. O efeito de aumentar a Razão Molar Relativa de 1:1 para 5:1 é de aumentar a velocidade inicial de 0,015 para 0,035, o que dá 0,020 mg/(L.min). Este efeito comparado ao valor do erro experimental de 0,001 mg/(L.min), também mostra que o efeito é significativo.

Nas Figuras 8 e 9 tem-se os gráficos em escala log de velocidade inicial em função da dosagem de oxidante os quais permitem calcular a ordem de reação (p) com respeito aos oxidantes. Os respectivos dados e valores de p calculados estão apresentados na Tabela 9.

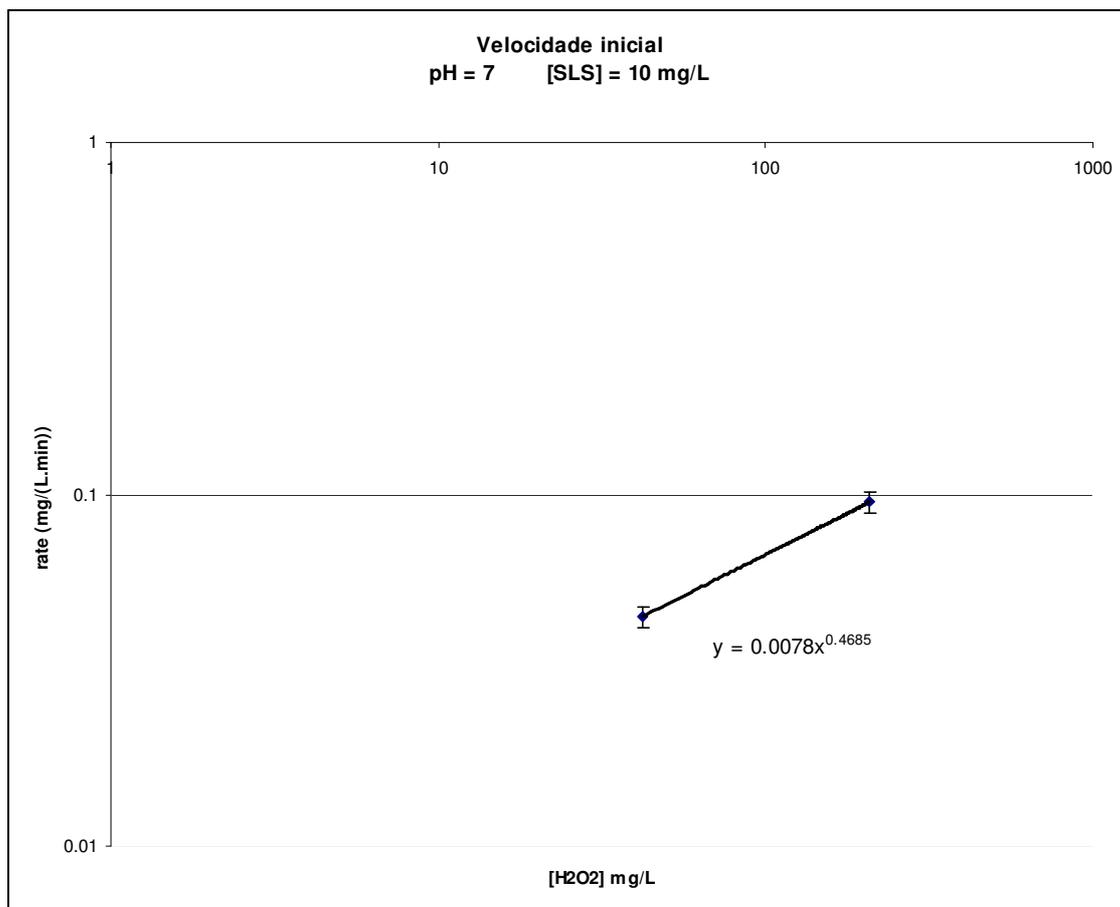


Figura 8. Velocidade inicial da degradação de SLS pelo oxidante peróxido de hidrogênio nas condições de pH = 7; [SLS] = 10 mg/L

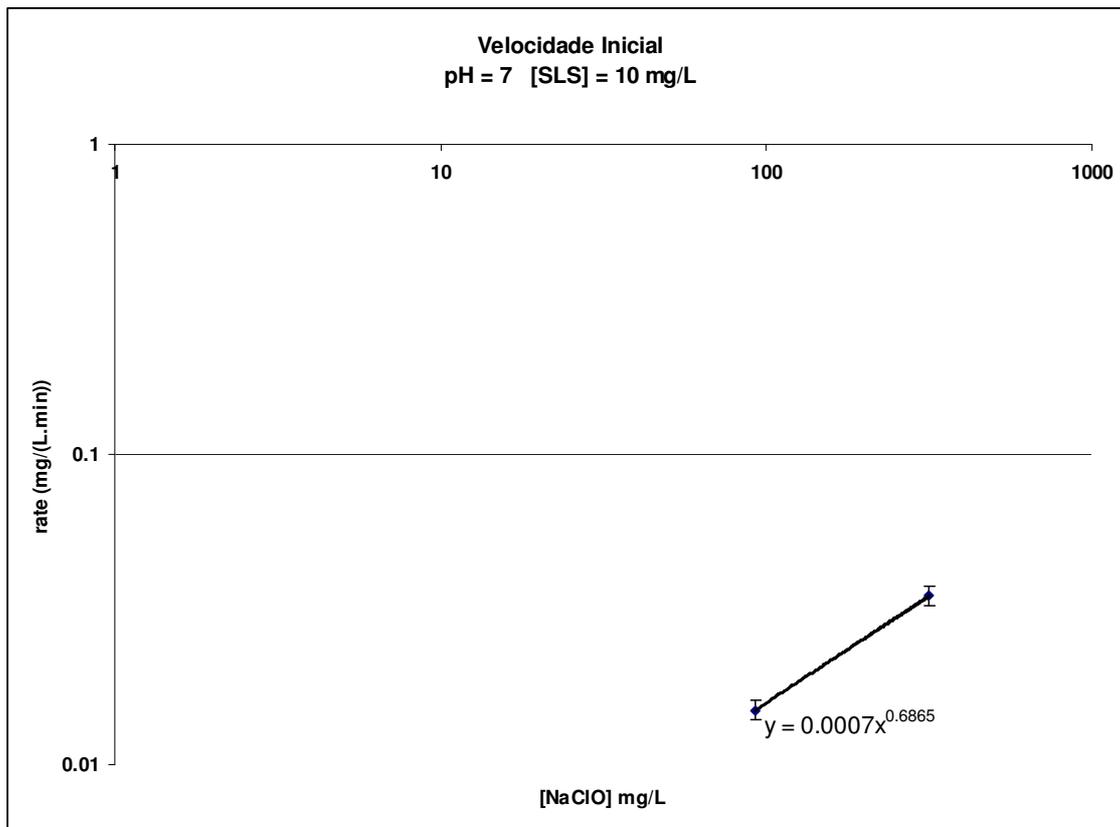


Figura 9. Velocidade inicial da degradação de SLS pelo oxidante hipoclorito de sódio nas condições de pH = 7; [SLS] = 10 mg/L

Tabela 9. Condições para cálculo dos valores da ordem da reação.

[SLS] (mg/L)	inicial	pH	Oxidante	p calculado
10		7	H ₂ O ₂	0,5
10		7	NaClO	0,7

4. 3. 2

Oxidação com Peróxido e com Hipoclorito Combinados

Observa-se nas curvas cinéticas das figuras 10 e 11, que a velocidade de degradação oxidante do SLS aumenta consideravelmente quando os oxidantes peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio são aplicados combinados gerando o oxigênio singlete, atingindo um nível de [SLS] = 0,3 mg/L, em um tempo de 20

a 60 minutos - o que não ocorre quando os mesmos oxidantes são aplicados separadamente (Figuras 6 e 7).

A Figura 11 mostra um gráfico com a comparação de desempenho entre os três sistemas oxidantes estudados.

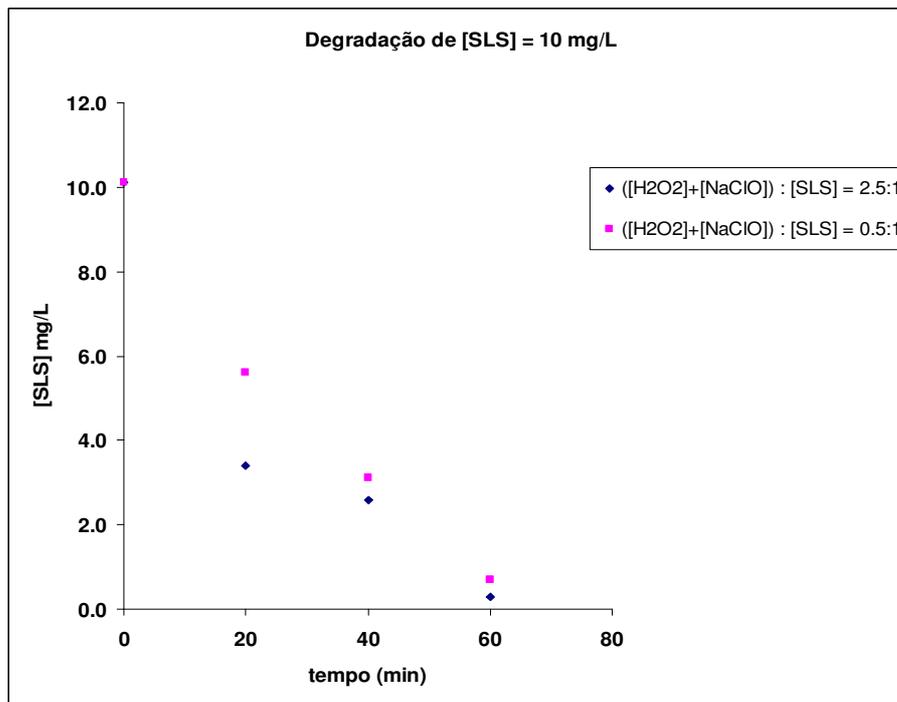


Figura 10 .Gráfico da degradação de [SLS] = 10 mg/L pela combinação dos oxidantes peróxido de hidrogênio / hipoclorito de sódio (NaClO); pH = 7 e razão molar de oxidantes = [NaClO] : [SLS] (2,5:1 e 0,5:1)

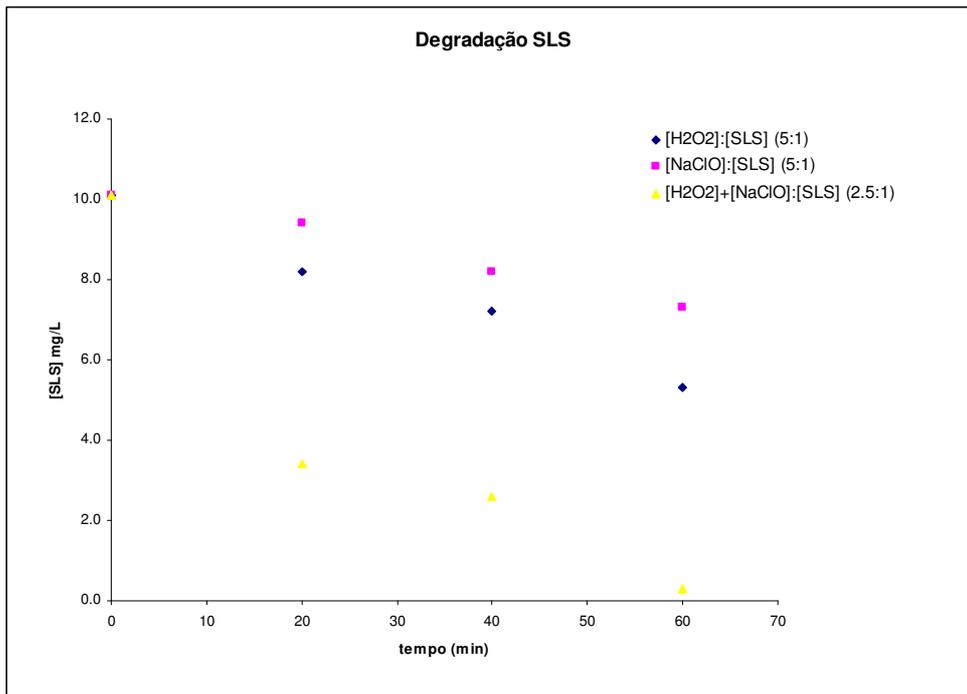


Figura 11. Gráfico de comparação das degradações de [SLS] = 10 mg/L pelos oxidantes peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio separados e pela combinação dos oxidantes peróxido de hidrogênio / hipoclorito de sódio; pH = 7 e razão molar de oxidantes = [NaClO] ou [H₂O₂] : [SLS] ([H₂O₂]+[NaClO] : [SLS] (2,5:1 e 0,5:1).

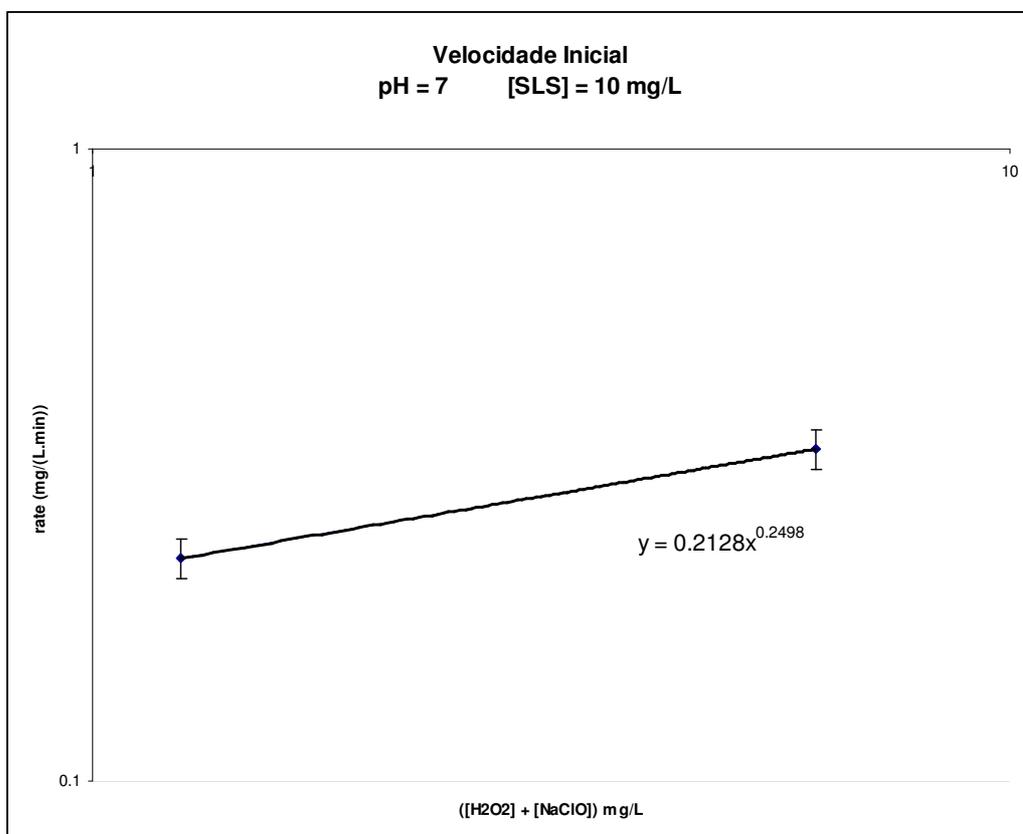


Figura 12. Velocidade inicial da degradação de SLS pela combinação dos oxidantes peróxido de hidrogênio / hipoclorito de sódio nas condições de pH = 7; [SLS] = 10 mg/L

Na Figura 10 estão apresentadas as curvas cinéticas de oxidação com peróxido + hipoclorito combinados em três níveis de Razão Molar Relativa de Oxidante:SLS (0,5:1; 2,5:1; e 5:1). Observa-se que no sistema oxidante combinado, o efeito da Razão Molar Relativa sobre a velocidade é baixo. Pode-se notar que quando a reação ocorre com o oxidante combinado, na passagem de Razão Molar Relativa de 0,5:1 para 2,5:1 obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,100, o qual, apesar de pequeno, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,057 mg/(L.min) – mostra-se significativo.

Na Figura 12 tem-se o gráfico em escala log log de velocidade inicial em função da dosagem de oxidante combinado, o qual permite calcular a ordem de reação (p) com respeito ao oxidante combinado. Os respectivos dados e valores de p calculados estão apresentados na Tabela 10.

A Tabela 10 a seguir mostra os valores da ordem de reação (p) com respeito ao Oxidante Combinado.

Tabela 10. Condições para cálculo dos valores da ordem da reação.

[SLS] inicial (mg/L)	pH	Oxidante	p calculado
10	7	(H ₂ O ₂ + NaClO)	0,2
5	7	(H ₂ O ₂ + NaClO)	0,1

Em resumo, verifica-se que nos três sistemas oxidantes estudados, a Razão Molar Relativa de [Oxidante]:[SLS] tem relativamente baixa influência na velocidade de reação - os valores de ordem de reação (p) com respeito ao Oxidante calculados situaram-se na faixa de 0,1 a 0,7. Não obstante, é nítida a maior velocidade do sistema combinado peróxido + hipoclorito, comparado com os oxidantes separadamente, considerando os mesmos valores de Razão Molar Relativa Oxidante: SLS.

4. 4

Influência do pH

4. 4.1

Oxidação com Peróxido e com Hipoclorito Separadamente

A Figura 13 mostra a degradação oxidante do SLS na concentração inicial de 10 mg/L com os oxidantes H_2O_2 e NaClO aplicados separadamente, em condições de pH 6 e 7. Vê-se que é muito baixo o efeito sobre a velocidade provocado pela variação do pH nessa faixa.

Essa é uma observação que, quanto à ação do H_2O_2 , seria previsível, por não haver alteração na sua especiação nessa faixa de pH – tampouco na do SLS. Porém, no caso do hipoclorito há uma alteração de especiação nessa faixa de pH. O mesmo passa à forma de ácido hipocloroso (HClO) abaixo de pH 7. Porém, ainda assim (com essa alteração) os resultados indicam que tanto a forma dissociada ClO^- quanto a associada HClO são quase que semelhantemente pouco eficientes para oxidar o SLS.

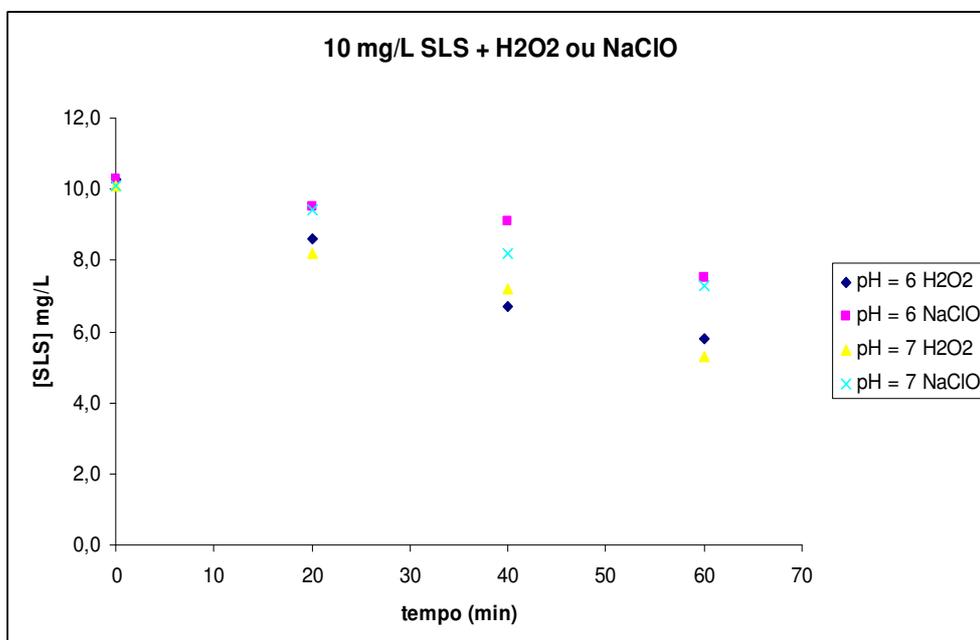


Figura 13. Degradação de [SLS] = 10 mg/L com os oxidantes H_2O_2 e NaClO em função do pH. Nas seguintes condições: pH = 6 e 7; razão molar $[H_2O_2] : [SLS] = 5:1$ e $[NaClO] : [SLS] = 5:1$.

Pode-se notar que quando a reação ocorre com o oxidante peróxido de hidrogênio, na passagem do pH de 6 para 7 e Razão Molar Relativa de 5:1, obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,010 (0,095 – 0,085) mg/(L.min), o qual, apesar de pequeno, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,004 mg/(L.min) – mostra-se significativo. O que não ocorre na oxidação com hipoclorito. O efeito de aumentar o pH de 6 para 7 faz com que a velocidade que em pH = 6 é 0,040 (mg/(L.min)) e 0,035 (mg/(L.min)) em pH = 7, diminua, o que dá - 0,005 g/(L.min). Este efeito comparado ao valor do erro experimental de 0,001 mg/(L.min), não se mostra significativo.

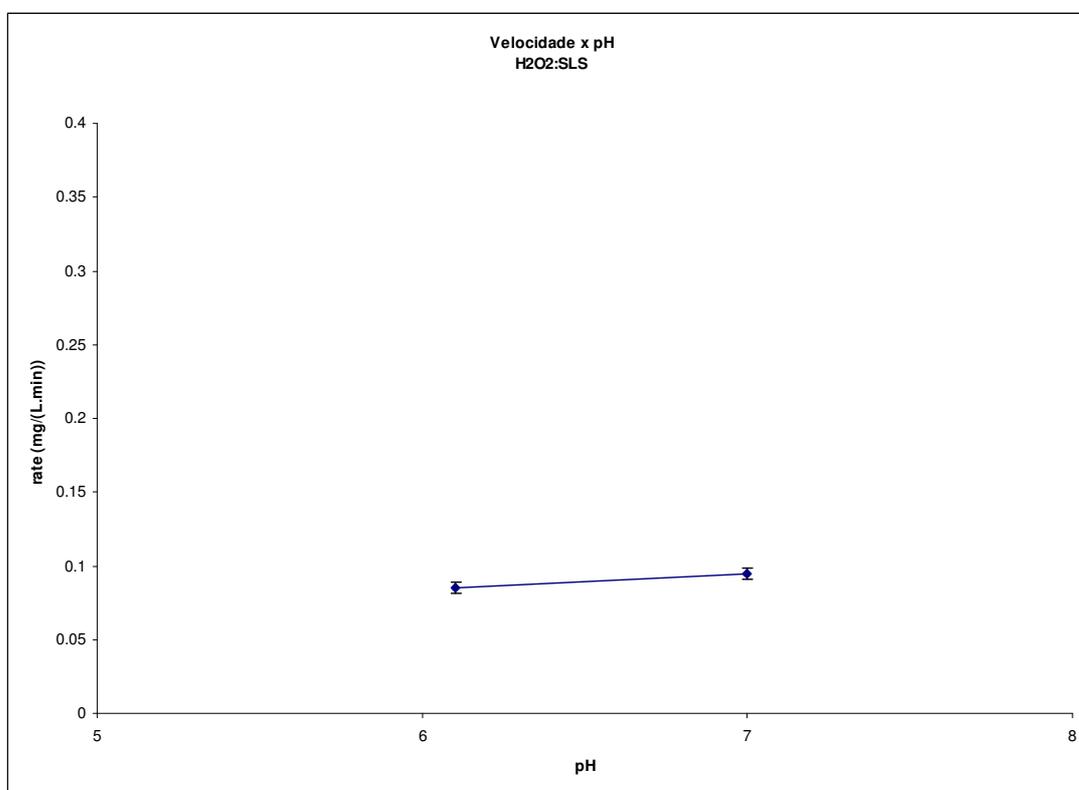


Figura 14. Gráfico de velocidade inicial versus pH. Nas seguintes condições: [SLS] = 10 mg/L; razão molar [H₂O₂]: [SLS] = 5:1

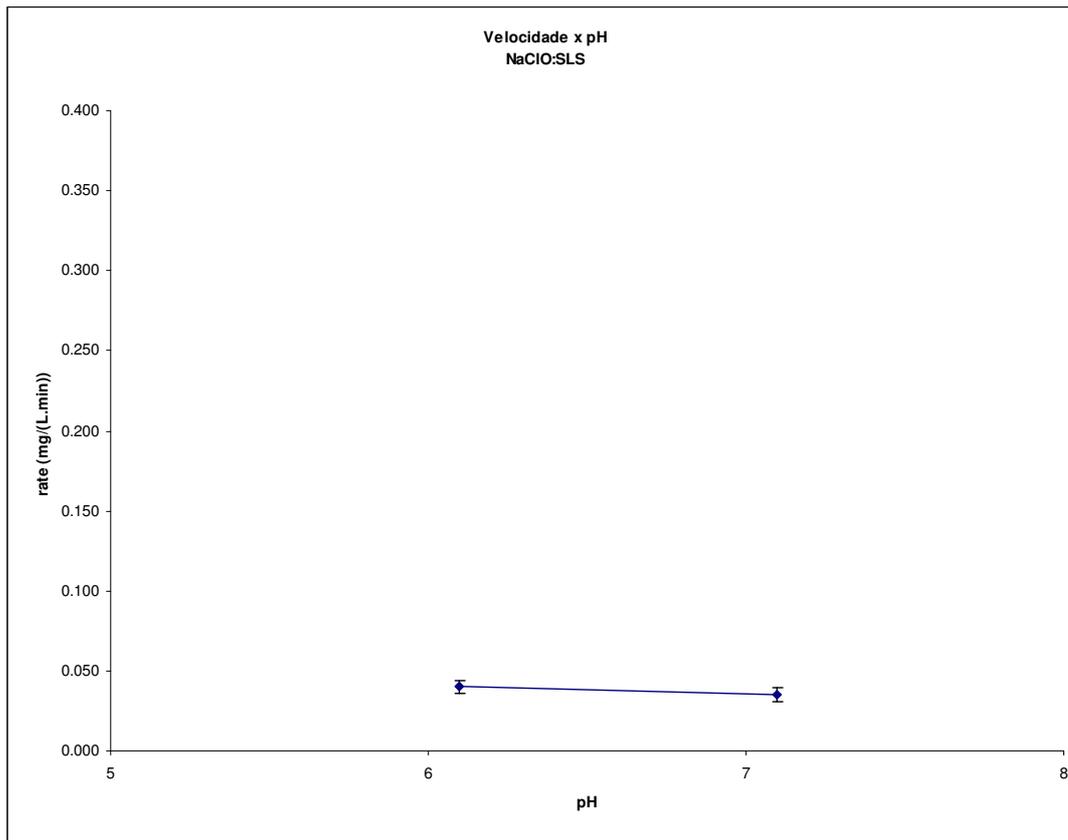


Figura 15. Gráfico de velocidade inicial versus pH. Nas seguintes condições: [SLS] = 10 mg/L; razão molar [NaClO]:[SLS] = 5:1

4.4.2

Oxidação com Peróxido e com Hipoclorito Combinados

As figuras 16 e 17 mostram as curvas de degradação de SLS nas concentrações de 10 e 5 mg/L com razão molar de $([H_2O_2] + [NaClO]) : [SLS] = 2,5:1$ com o sistema combinado peróxido de hidrogênio / hipoclorito de sódio, em função do pH.

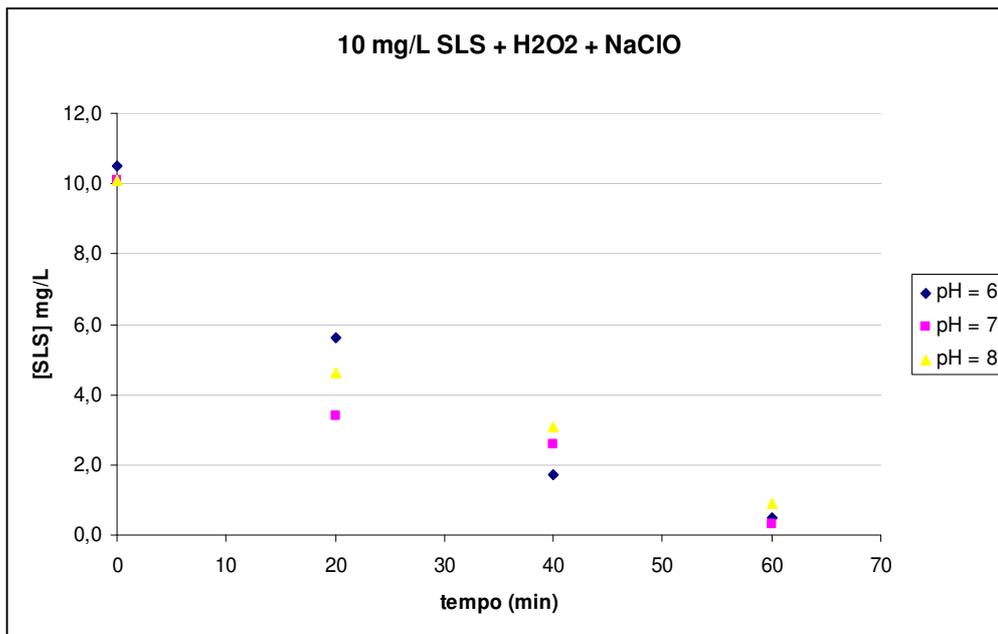


Figura 16. Degradação de [SLS] = 10 mg/L com os oxidantes H₂O₂ e NaClO combinados gerando oxigênio singlete, em função do pH. Nas seguintes condições: pH = 6, 7 e 8; razão molar ([H₂O₂] + [NaClO]) : [SLS] = 2,5:1

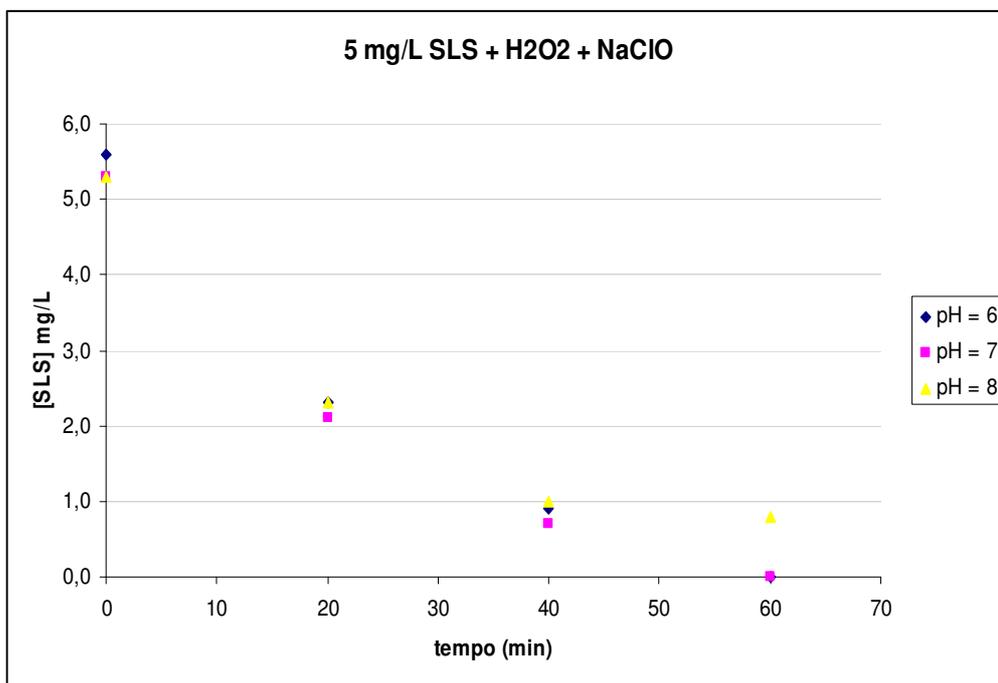


Figura 17. Degradação de [SLS] = 5 mg/L com os oxidantes H₂O₂ e NaClO combinados gerando oxigênio singlete, em função do pH. Nas seguintes condições: pH = 6, 7 e 8; razão molar ([H₂O₂] + [NaClO]) : [SLS] = 2,5:1.

As curvas cinéticas das Figuras 16 e 17 mostram que, também no sistema oxidante combinado, o efeito do pH sobre a velocidade de reação é muito baixo.

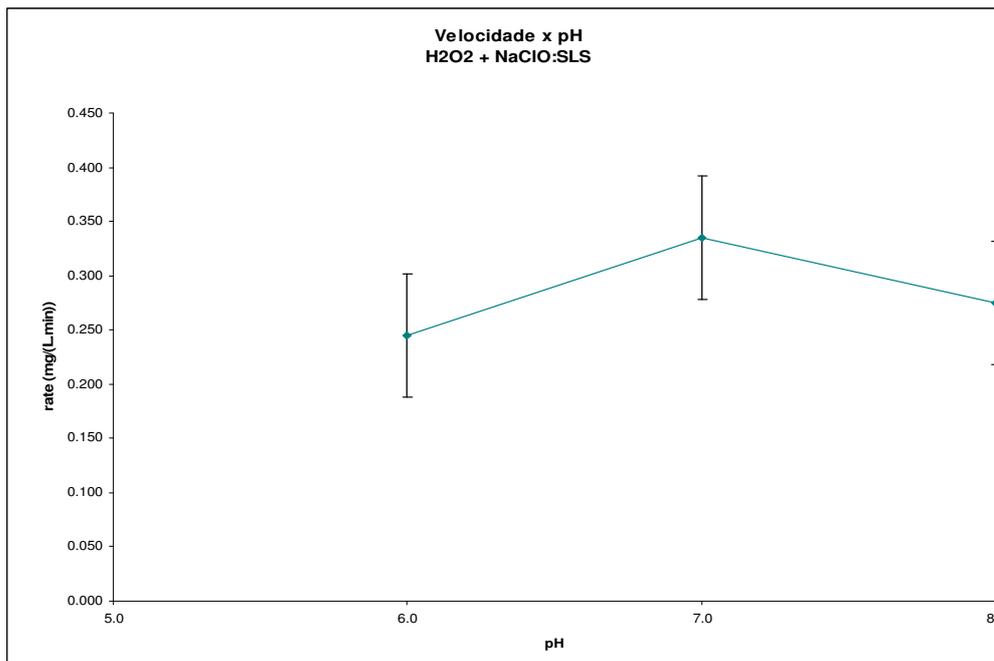


Figura 18. Gráfico de velocidade inicial versus pH. Nas seguintes condições: [SLS] = 10 mg/L; razão molar ($[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{NaClO}]$):[SLS] = 2,5:1

Observa-se que no sistema oxidante combinado, com razão molar de ($[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{NaClO}]$):[SLS] = 2,5:1 o efeito da mudança de pH de 6 para 7 e 8 sobre a velocidade é baixo. Pode-se notar que quando a reação ocorre com o oxidante combinado, na passagem do pH de 6 para pH 7 obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,09 (0,335 – 0,245) mg/(L.min), o qual, apesar de pequeno, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,057 mg/(L.min) – mostra-se significativo, já na mudança do pH 7 para pH 8 obtém-se um efeito de incremento de velocidade de -0,06 (0,275 – 0,335) mg/(L.min), o qual, apresenta-se menor, mas comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,057 mg/(L.min), não o torna significativo.

Em resumo, nos três sistemas oxidantes estudados, a influência do pH (na faixa de 6 a 8) é muito baixa, sendo em casos, comparável ao erro experimental sobre a velocidade de reação.

4.5

Influência da [SLS]

4.5.1

Oxidação com Peróxido e com Hipoclorito Separadamente

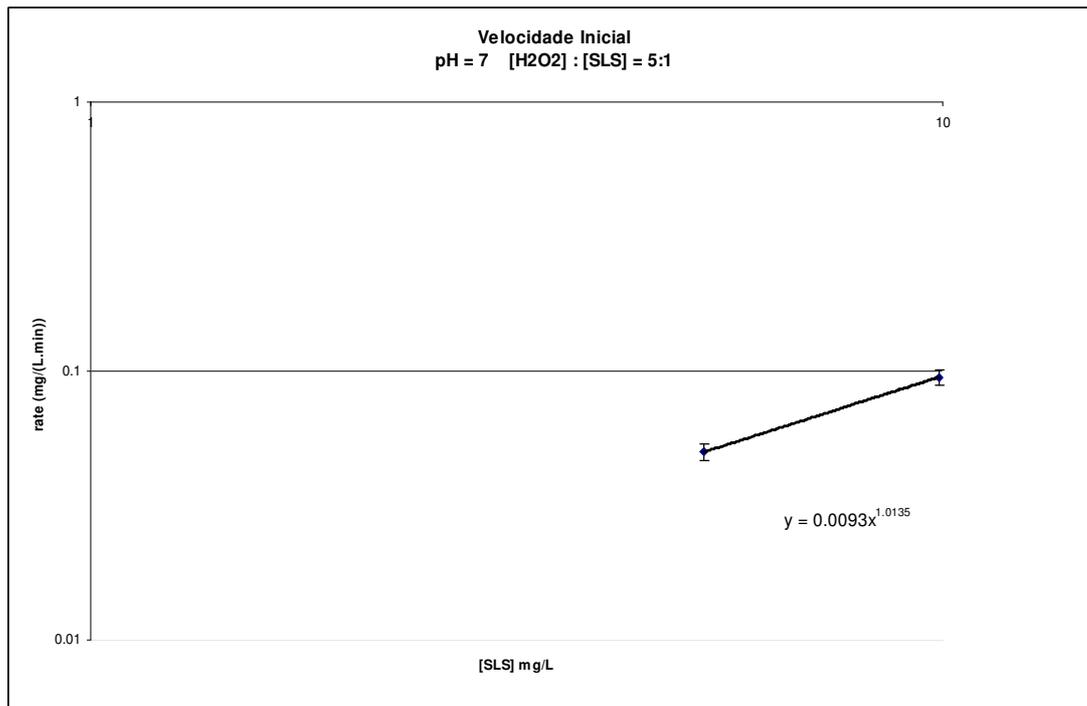


Figura 19. Velocidade inicial da degradação de SLS pelo oxidante peróxido de hidrogênio nas condições de pH = 7; [H₂O₂] : [SLS] = 5:1.

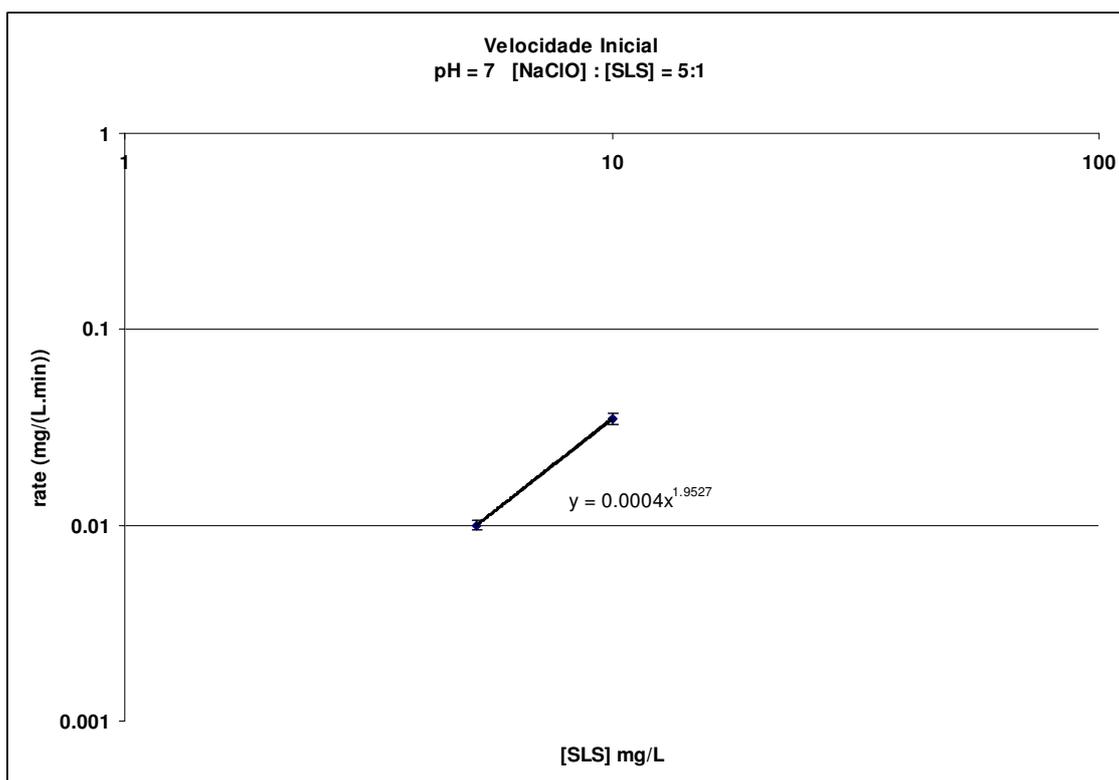


Figura 20. Velocidade inicial da degradação de SLS pelo oxidante hipoclorito de sódio nas condições de pH = 7; [NaClO] : [SLS] = 5:1.

Tabela 11. Condições para cálculo dos valores da ordem da reação.

[SLS] (mg/L)	inicial	pH	Oxidante	m calculado
10		7	H ₂ O ₂	1,01
10		7	NaClO	1,95

Os valores de ordem de reação (m) com respeito ao SLS calculados nos gráficos das Figuras 18 e 19, mostram uma expressiva dependência da velocidade com relação à [SLS]. Com o peróxido o valor calculado de $m = 1,0$, e com o hipoclorito o respectivo $m = 2,0$.

Pode-se notar que quando a reação ocorre com o oxidante peróxido de hidrogênio, na variação da concentração de 5 mg/L para 10 mg/L em pH de 6 e Razão Molar Relativa de 5:1 obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,035 (0,085 – 0,050) mg/(L.min), o qual, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,004 mg/(L.min) – mostra-se significativo. Com a mesma variação da concentração de SLS em pH = 7 obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,045 (0,095 – 0,050) mg/(L.min), o qual também, comparado

ao valor estimado para o erro experimental de 0,004 mg/(L.min) – mostra-se significativo.

Na oxidação com hipoclorito de sódio, na variação da concentração de SLS de 5 mg/L para 10 mg/L, em pH de 6 e Razão Molar Relativa de 5:1, obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,025 (0,040 – 0,015) mg/(L.min), o qual, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,004 mg/(L.min) – mostra-se significativo. Com a mesma variação da concentração de SLS em pH = 7 obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,025 (0,035 – 0,010) mg/(L.min), o qual, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,004 mg/(L.min) – mostra-se também significativo.

4. 5.2

Oxidação com Peróxido e com Hipoclorito Combinados

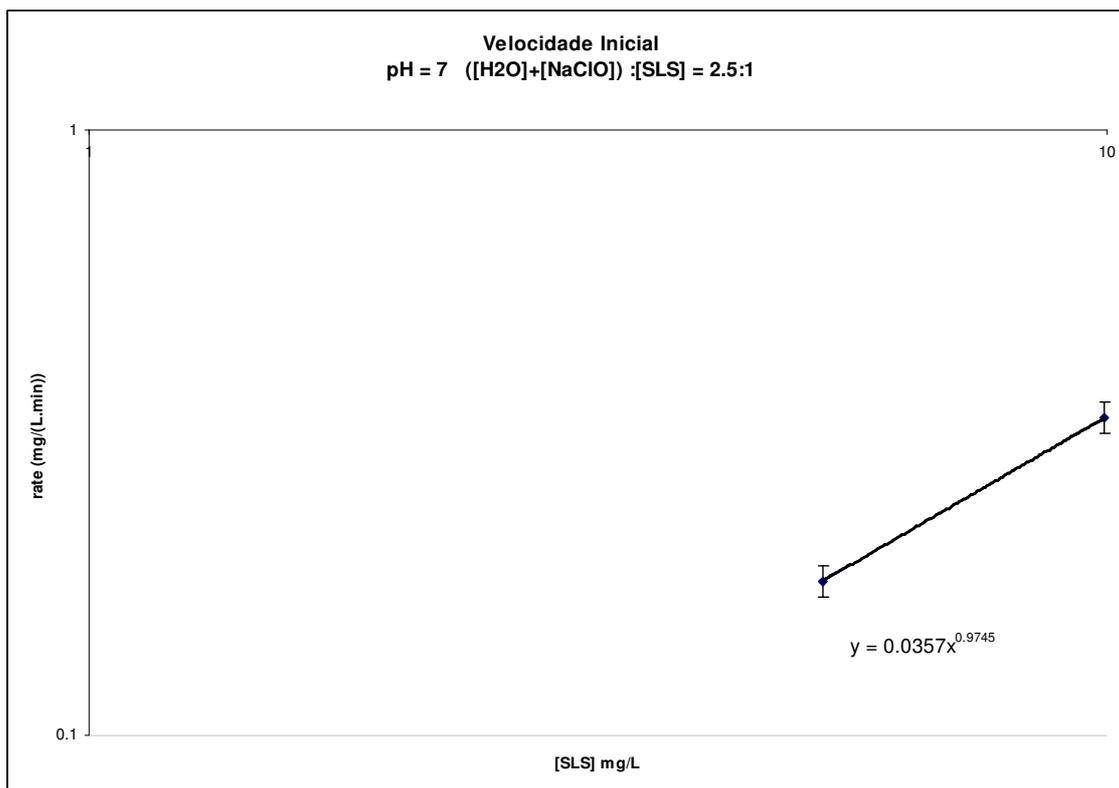


Figura 21. Velocidade inicial da degradação de SLS pela combinação dos oxidantes peróxido de hidrogênio / hipoclorito de sódio nas condições de pH = 7; ([H₂O₂]+[NaClO]) : [SLS] = 2,5:1.

No sistema oxidante combinado, com razão molar de ([H₂O₂]+[NaClO]):[SLS] = 2,5:1 o efeito da variação da concentração de SLS de

5 e 10 mg/L sobre a velocidade é baixo. Pode-se notar que quando a reação ocorre com o oxidante combinado em pH 6 obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,08 (0,245 – 0,165) mg/(L.min), o qual, apesar de pequeno, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,057 mg/(L.min) – mostra-se significativo. Nas mesmas condições mas em pH 7 obtém-se um efeito de incremento de velocidade de 0,155 (0,335 – 0,180) mg/(L.min), o qual, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,057 mg/(L.min) – mostra-se significativo. Com o pH = 8 o efeito de incremento de velocidade de 0,125 (0,275 – 0,150) mg/(L.min), o qual, comparado ao valor estimado para o erro experimental de 0,057 mg/(L.min) – mostra-se significativo.

Tabela 12. Condições para cálculo dos valores da ordem da reação no sistema combinado.

[SLS] inicial (mg/L)	pH	Oxidante	m calculado
10	7	(H ₂ O ₂ + NaClO)	0,97

Assim, também no sistema combinado peróxido + hipoclorito, o efeito da [SLS] mostrou-se expressivo. A ordem de reação calculada neste caso foi $m = 1,0$.

Em resumo, nos três sistemas oxidantes estudados, a influência da [SLS] é expressiva, sendo de ordem 1 na oxidação com peróxido, ordem 2 na oxidação com hipoclorito, e ordem 1 na oxidação com o sistema combinado.

4.6

Análise comparativa entre a degradação SLS com Peróxido de Hidrogênio e Hipoclorito de Sódio aplicados separadamente e com o sistema combinado Peróxido de Hidrogênio + Hipoclorito de sódio

As figuras 22 e 23 apresentam os resultados da remoção de SLS pelo peróxido de hidrogênio em diferentes razões molares, a um pH 7 e pelo hipoclorito de sódio nas mesmas condições.

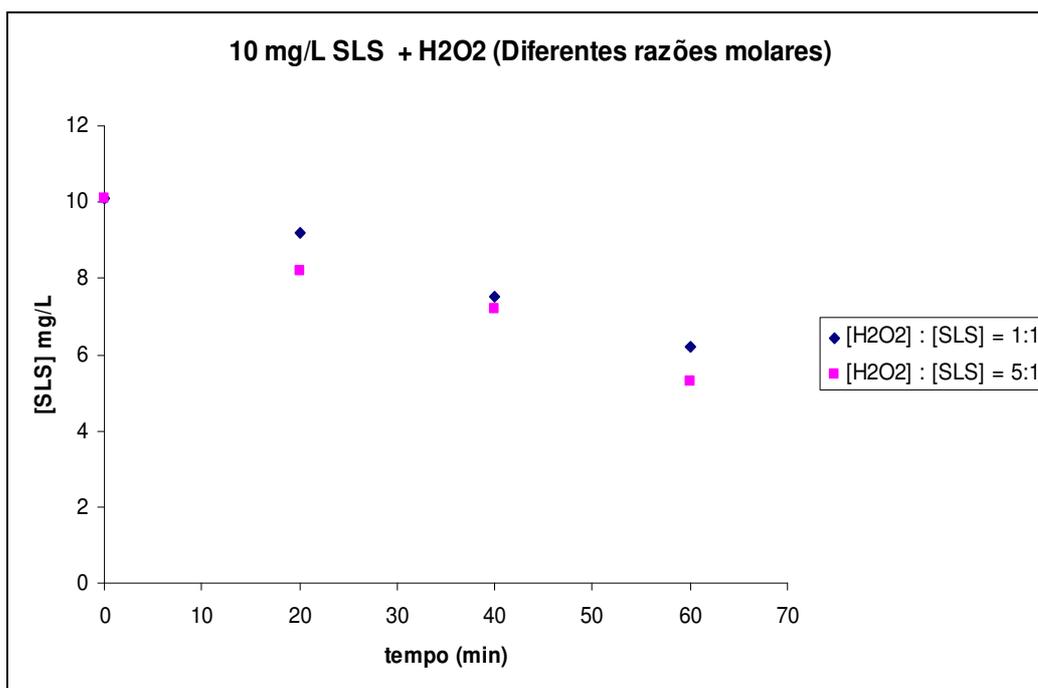


Figura 22. Degradação de SLS com peróxido de hidrogênio em diferentes razões molares. Nas seguintes condições : [SLS]_i = 10 mg/L; pH = 7 e razão molar [H₂O₂]:[SLS] = 5:1 e 1:1.

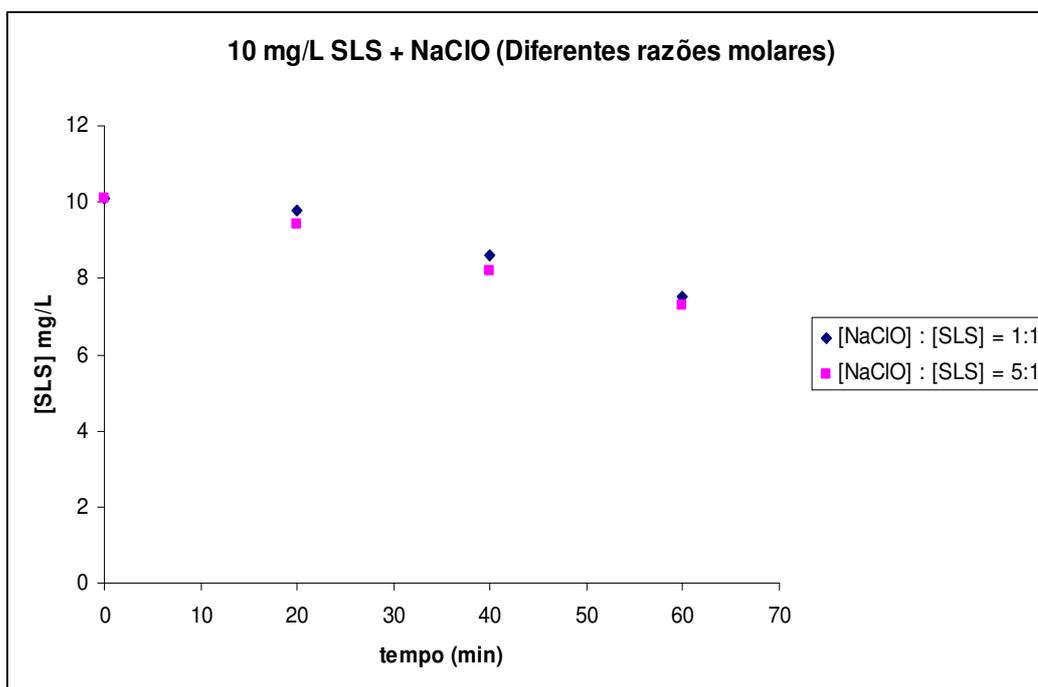
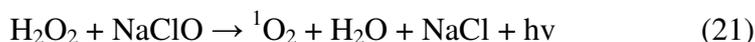


Figura 23. Degradação de SLS com hipoclorito de sódio em diferentes razões molares. Nas seguintes condições : [SLS]_i = 10 mg/L; pH = 7 e razão molar [H₂O₂]:[SLS] = 5:1 e 1:1.

Pode-se observar pela figura 23 que a remoção de SLS ocorre lentamente na adição do oxidante hipoclorito de sódio. Apesar deste ser um oxidante potente, não obteve bons resultados.

O peróxido de hidrogênio é superior em potencial redox ao cloro. Mas, apesar do seu poder oxidante, na decomposição de SLS o mesmo tampouco apresentou bons resultados, como se pode observar na Figura 22.

Quando aplicados combinados no sistema peróxido de hidrogênio + hipoclorito de sódio, os mesmos oxidantes ao reagir entre si geram o radical $O\bullet$ (também denotado como 1O_2), um forte oxidante, o qual tem potencial $eH = 2,4 V$, superior ao do hipoclorito (1,5 V) e do peróxido (1,8 V).



A reação além de liberar o chamado oxigênio nascente é exotérmica e luminescente.

Esse oxigênio nascente ou singlete, é que atua oxidando o composto SLS. No presente trabalho, em todos os pH estudados e em diferentes razões molares, pode-se perceber que a atuação do oxigênio singlete é muito expressiva durante o curso da reação, levando-se a atingir o nível estabelecido pela legislação ([surfactantes] < 0,5 mg/L) em até 60 minutos.

As Figuras 24 e 25 mostram a degradação de SLS com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hipoclorito de sódio ($NaClO$) usados separados, em comparação à degradação com sistema combinado peróxido e hidrogênio (H_2O_2) + hipoclorito de sódio ($NaClO$), nos quais pode-se observar uma performance muito diferenciada do sistema combinado. O sistema $H_2O_2 + NaClO$ se mostrou mais eficiente que o uso de H_2O_2 e $NaClO$ separados, mesmo em razões molares altas.

A Figura 24 representa a comparação do sistema peróxido de hidrogênio / hipoclorito com aplicação dos oxidantes (H_2O_2 e $NaClO$) separadamente, nas condições seguintes: concentração inicial de SLS, $[SLS] = 10 \text{ mg/L}$, $pH = 7$, razão molar ($[H_2O_2] + [NaClO]$) : $[SLS] = 2,5:1$, e $T = 25^\circ C$.

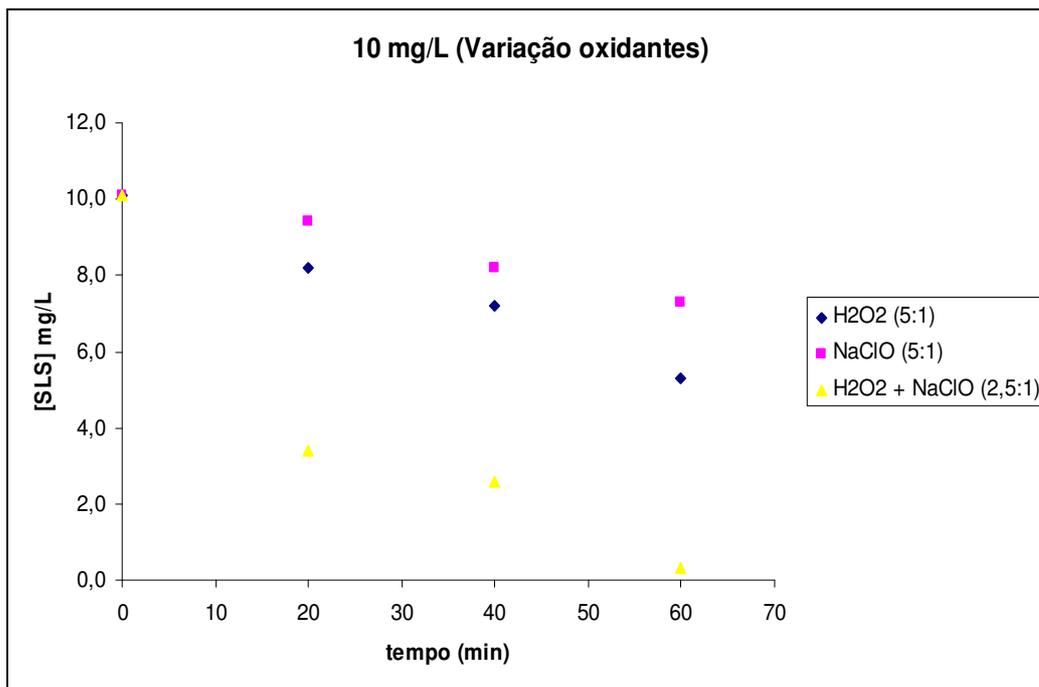


Figura 24. Degradação de SLS com sistema peróxido de hidrogênio/hipoclorito de sódio e os mesmos oxidantes aplicados separadamente. Nas seguintes condições: $[SLS]_i = 10 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$; razão molar $([H_2O_2] + [NaClO]):[SLS] = 2,5:1$; $[H_2O_2]:[SLS] = 5:1$ e $[NaClO]:[SLS] = 5:1$.

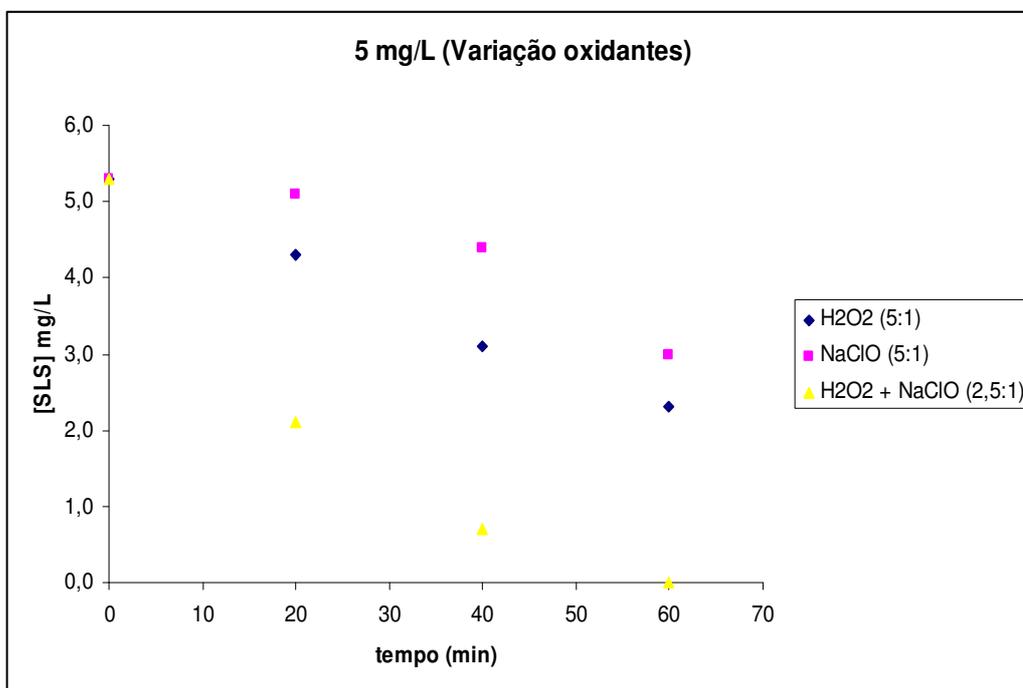


Figura 25. Degradação de SLS com sistema peróxido de hidrogênio/hipoclorito de sódio e os mesmos oxidantes aplicados separadamente. Nas seguintes condições: $[SLS]_i = 5 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$; razão molar $([H_2O_2] + [NaClO]):[SLS] = 2,5:1$; $[H_2O_2]:[SLS] = 5:1$ e $[NaClO]:[SLS] = 5:1$.

A figura 25 representa a comparação do sistema peróxido de hidrogênio + hipoclorito com aplicação dos oxidantes (H_2O_2 e NaClO) separadamente, nas condições seguintes: concentração inicial de SLS $[\text{SLS}] = 5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{NaClO}] : [\text{SLS}] = 2,5:1$, e $T = 25^\circ \text{C}$.

Em resumo, ficou demonstrado que a ação combinada do peróxido + hipoclorito na oxidação do SLS torna a reação bem mais rápida do que pela atuação separada dos oxidantes. Para exemplificar, na oxidação de solução com $[\text{SLS}]$ inicial de 10 mg/L em $\text{pH} 7$, a velocidade da reação com o sistema combinado em Razão Molar Relativa = $2,5:1$ foi de $0,313 \text{ mg/(L.min)}$ (média entre $0,335$ e $0,290$), enquanto que a velocidade só com o uso do peróxido em Razão Molar Relativa = $5:1$ foi de $0,095 \text{ mg/(L.min)}$, ou seja 3 vezes menor, e também enquanto a velocidade com o hipoclorito na mesma Razão Molar Relativa foi de $0,035 \text{ mg/(L.min)}$, ou seja quase 10 vezes menor.

Quanto a aspectos mecanísticos, pode-se supor uma sequência de etapas:

- 1) Reação $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ClO}^-$ gerando o intermediário oxigênio nascente O_2^* .
- 2) Uma vez gerado, o oxigênio nascente pode seguir por dois caminhos: atuar sobre a molécula do SLS agindo como demolidor de estrutura, ou se recombinar para formar oxigênio molecular que ficará incorporado na água (e o eventual excesso superior ao limite de solubilidade evoluir como O_2 gás).
- 3) Em paralelo, uma pequena parcela dos reagentes H_2O_2 e ClO^- podem por um lado se autodecompor, e por outro atuar isoladamente sobre a estrutura do SLS e sobre produtos da demolição.

O efeito final do processo, como visto em outros trabalhos com reação de Fenton (Walling, 1975), não é de transformar o SLS em CO_2 mais H_2O , mas sim demolir e transformar a molécula do SLS de tal modo que ela perca sua característica surfactante.

4.7

Discussão de resultados de [SLS] residual em t = 60 min

Tabela 13. Resultados de [SLS] em t=60 min

Exp	[SLS] _i (mg/L)	[H ₂ O ₂]: [SLS]	[NaClO]: [SLS]	[H ₂ O ₂ + NaClO]: [SLS]	pH	[SLS] em t = 60 min (mg/L)
4	5		1		6,5	4,8
5A	10	5			6,1	5,8
6B	10			5	6,1	-0,2
7A	10		5		6,0	7,5
8A	5			5	6,0	-0,3
9B	10			1	6,0	0,9
10	5			1	6,0	0,2
11	10	1			6,0	8,7
12	5	5			6,0	3,0
13	5		5		6,1	3,9
14	10			2,5	6,0	0,5
15	5			2,5	6,0	0,0
16	10	5			7,0	5,3
17	10		5		7,1	7,3
18	10			2,5	7,0	0,3
19	10			0,5	7,0	0,7
20	10	1			7,0	6,2
21	10		1		7,1	7,5
22	10			2,5	7,5	0,6
23	10			0,5	7,5	0,8
24	5	5			7,0	2,3
25	5		5		7,1	3,0
26	5			0,5	7,1	0,5
27	5			2,5	7,5	0,1
28	10			0,5	8,0	1,2
29	10			2,5	8,0	0,9
30	5			2,5	8,1	0,8

Os resultados reportados na Tabela 13 indicam que quanto ao aspecto de enquadramento da [SLS] final (em t = 60 min) ao padrão da Portaria MS 518 de

2004, o qual é [surfactantes] < 0,5 mg/L, o emprego do sistema combinado peróxido + hipoclorito permite alcançar essa meta de tratamento de solução com inicial [SLS] = 5 mg/L, em tempos de 60 minutos, utilizando até a Relação Molar Relativa mínima estequiométrica de (H₂O₂ + NaClO) : SLS = 0,5 (a soma de 0,5 de peróxido com 0,5 de hipoclorito totaliza a dosagem estequiométrica). Para o tratamento e enquadramento em 60 min, de solução com inicial [SLS] = 10 mg/L, já é necessário empregar Razão Molar de 2,5:1.