

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

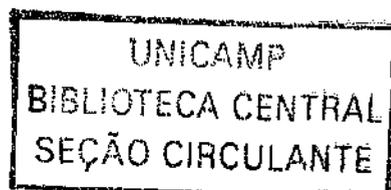
"TRATAMENTO DE RESÍDUOS
ORGANOCORADOS TÓXICOS: AVALIAÇÃO
DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A
HIDRODESCLORAÇÃO DO
PENTACLOROFENOL COM CATALISADORES
DE PALÁDIO"

Autor: José Wilson da Silva

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Tese de Doutorado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Outubro - 2004
Campinas - São Paulo - Brasil



UNIDADE	44
Nº CHAMADA	4/11/2004
	Si: 38T V
V	EX
TOMBO BCI	61399
PROC.	16-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	04.1.05
Nº CPD	

Rb Id 336253

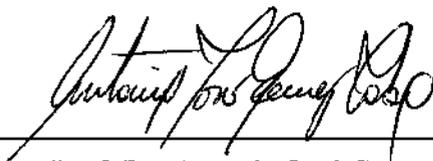
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38t Silva, José Wilson da
Tratamento de resíduos organoclorados tóxicos: avaliação das condições experimentais para a hidrodesscloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio / José Wilson da Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

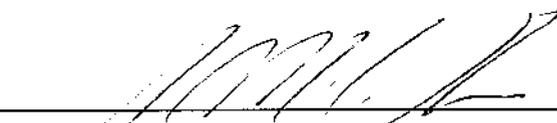
Orientador: Antonio José Gomez Cobo.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalise heterogênea. 2. Pentaclorofenol. 3. Paládio. 4. Planejamento experimental. I. Cobo, Antonio José Gomez. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

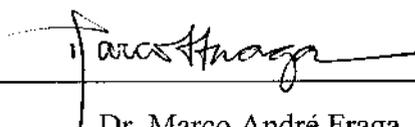
Tese de Doutorado defendida por José Wilson da Silva e aprovada em 22 de Outubro de 2004 pela banca examinadora listada a seguir:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)
Orientador



Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar)



Dr. Marco André Fraga
Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

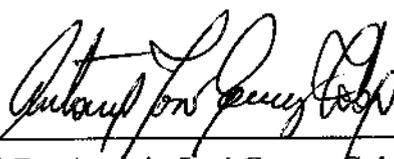


Prof. Dr. Renato Sprung
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)



Prof. Dr. Roy Edward Bruns
Universidade Estadual de Campinas (IQ/UNICAMP)

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por José Wilson da Silva e aprovada pela Banca Examinadora em 22 de Outubro de 2004.



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)
Orientador

A Deus, aos meus pais e irmãos pelo incentivo e amizade.

AGRADECIMENTOS

Ao término deste trabalho, tão importante para a minha formação profissional, quero externar minha gratidão àqueles que de alguma forma contribuíram para sua realização.

Ao Professor Dr. Antonio José Gomez Cobo pela orientação e amizade ao longo deste período;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, na forma de bolsa de estudo;

Ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns pela atenção dispensada na análise dos resultados do planejamento de experimentos;

Ao Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim pelas valiosas sugestões fornecidas durante as análises cromatográficas;

Ao Sr. Kenji Takemoto da Degussa, pela sua gentileza em fornecer o catalisador comercial empregado neste estudo;

Ao Sandro Zella, ex-técnico do LDPC, pela sua amizade e pela sua disposição em ajudar;

Ao amigo Marco André Fraga, pela amizade e pelas valiosas sugestões, fornecidas ao longo deste trabalho.

Ao amigo Juan Jose Quintana, por me incentivar a empregar as técnicas de planejamento de experimentos;

Às amigas Dulce Melo e Waldênia Solano, eternas incentivadoras e responsáveis pelo meu primeiro contato com a vida científica;

Aos funcionários Alexandre, Daniel e Gustavo pelos valiosos serviços prestados, sem os quais esse trabalho não teria sido concluído;

Aos amigos: Adriana, Giselli, Adler, Flávia, Priscila, Aninha, André, Mário, Danilo, Macieira, Marconi, Munrah, Urso, Baco, tia Nastácia, Mossoró, Sérgio, Espeto, Arlan, Marlus, Quaker, Ana Valéria, João do caminhão e os demais que me tenham fugido

à memória, pelos momentos de alegria e companheirismo, tão importantes quando se está distante da família;

Em especial à minha querida Kelly pelo carinho, apoio e compreensão.

Duvidar de tudo ou crer em tudo são duas soluções igualmente cômodas, porque nos dispensam da reflexão.

Henri Poincaré

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xix
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxiii
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 - REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 - Um Breve Histórico dos Organoclorados	9
2.2 - A Produção e o Emprego de Organoclorados	10
2.2.1 - A Agricultura e os Organoclorados	10
2.2.2 - A Preservação de Madeiras e os Riscos Ambientais	11
2.2.3 - A Produção de Celulose e os Efluentes Clorados	13
2.2.4 - Indústria Química, Compostos Clorados e Contaminação	15
2.3 - Os Processos de Tratamentos e os Compostos Clorados	16
2.3.1 - Processos Antigos de Tratamento de Compostos Clorados	17
2.3.2 - Processos Modernos de Tratamento de Compostos Clorados	21
2.3.2.1 - Redução Química de Compostos Clorados em Fase Gasosa	21
2.3.2.2 - Processos Eletroquímicos para o Tratamento de Compostos Clorados	22
2.3.2.3 - Oxidação de Compostos Clorados em Condições Supercríticas	24
2.3.2.4 - Descloração Química de Compostos Clorados	25
2.3.2.5 - Tratamentos Biológicos de Compostos Clorados	26
2.3.2.6 - Processos Fotoquímicos para o Tratamento de Compostos Clorados	27
2.3.2.7 - Hidrodescloração Catalítica de Compostos Clorados	29
2.4 - Condições Reacionais da Hidrodescloração Catalítica	31
2.4.1 - Os catalisadores de Hidrodescloração	31

2.4.1.1 - Os Suportes de Catalisadores de Hidrodescloração	31
2.4.1.2 - A fase Ativa dos Catalisadores de Hidrodescloração	33
2.4.2 - A Reação Catalítica de Hidrodescloração	35
2.4.2.1 - O Meio Reacional de Hidrodescloração	35
2.4.2.2 - Cinética Química da Hidrodescloração	38
2.4.2.3 - Desativação dos Catalisadores de Hidrodescloração	44
2.5 - Análise Cromatográfica de Compostos Fenólicos Clorados	45
2.6 - Os Planejamentos de Experimentos e as Reações Catalíticas	47
2.6.1 - Introdução	48
2.6.2 - Planejamentos Fatoriais	50
2.6.2.1 - Cálculo dos Efeitos	52
2.6.2.2 - Planejamentos Fatoriais Fracionários	57
2.6.2.3 - A Importância da Estimativa do Erro Experimental	63
2.6.2.4 - Análise por Meio de Gráficos Normais	67
Capítulo 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	75
3.1 - Cuidados na Manipulação de Compostos Organoclorados Tóxicos	77
3.2 - Seleção e Preparação dos Catalisadores de Paládio	77
3.3 - Testes Catalíticos na Hidrodescloração do Pentaclorofenol	79
3.3.1 - O Planejamento Experimental	80
3.3.2 - Conjunto Experimental para os Testes Catalíticos	82
3.3.3 - Procedimento Experimental para os Testes Catalíticos	83
3.3.4 - Análise Cromatográfica do Meio Reacional	84
3.3.5 - Desempenho Catalítico	85
Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1 - Desenvolvimento de Método Analítico para Quantificação de Clorofenóis	89
4.2 - Avaliação do Desempenho Catalítico	94

4.2.1 – Estabilidade Físico-Química dos Componentes de Reação	95
4.2.2 – Ensaio Catalítico Exploratório com o Catalisador 5%Pd/C	95
4.2.3 – Ensaio Catalítico Exploratório com o Catalisador 5%Pd/TiO ₂	102
4.2.3.1 – Testes Catalíticos do Planejamento de Experimentos	103
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1	Principais Compostos Organoclorados presentes nos Efluentes da Indústrias de Celulose	14
2	Esquema de um Incinerador de Batelada	19
3	Esquema da Descontaminação de Solos por meio da Extração com Solventes	20
4	Esquema da Unidade Industrial para a Redução Química de Compostos Clorados Tóxicos	22
5	Esquema do Processo para o Tratamento de Compostos Tóxicos por meio da Oxidação Supercrítica	24
6	Esquema Reacional da Descloração Química do 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina	25
7	Esquema do Processo de Tratamento de Efluentes Tóxicos por meio de Lodos Ativados	26
8	Esquema do Sistema Fotoquímico para o Tratamento das Águas de Lavagens de Embalagens de Agrotóxicos	28
9	Esquema de uma Planta Industrial para a Hidrodescloração do CCl_2F_2	30
10	Rotas de Hidrodescloração do diclorofenol com as respectivas Constantes da Taxa	41
11	Mecanismo da Hidrodescloração Catalítica do CF_2Cl_2	42
12	Mecanismo da Hidrodescloração Catalítica do $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	43
13	Esquema Representativo da Relação entre os Fatores (variáveis de entrada) às rRespostas (variáveis de saída)	48
14	Exemplo de um Experimento Fatorial 2^2 onde não há Interação entre os Fatores	54
15	Exemplo de um Experimento Fatorial 2^2 onde há Interação entre os Fatores	55
16	Gráfico Normal dos Valores dos Efeitos Calculados para o Fatorial da Tabela 8	60

17	Resultados Referentes a Vinte Titulações feitas numa mesma Amostra de Vinagre	64
18	Gráfico da Distribuição Normal Padrão ou Curva de Gauss	69
19	Gráfico de Probabilidade numa Distribuição Normal Padronizada	69
20	Gráfico da Probabilidade Acumulada na Escala Cartesiana Usual	70
21	Gráfico da Figura 20 num Eixo de Probabilidade Normal	71
22	Amostragem Aleatória de dez Elementos numa Distribuição Normal Padronizada	72
23	(a) Probabilidades Acumuladas para uma Amostra de dez Elementos, Extraídos Aleatoriamente de uma População Normal Padronizada, numa Escala Cartesiana Comum. (b) Os mesmos pontos do item (a), dispostos num Gráfico de Probabilidade Normal	72
24	Gráfico Normal dos Valores da Tabela 12	74
25	Conjunto Experimental para a Realização dos Testes Catalíticos de Hidrodescloração do Pentaclorofenol	83
26	Reação de Derivatização (acetilação) do Fenol	91
27	Hidrólise do Anidrido Acético	92
28	Acetilação do Pentaclorofenol em função da Quantidade de Anidrido Acético	92
29	Influência do Tempo de Agitação sobre a Quantidade de Pentaclorofenol Acetilada	94
30	Esquema do Mecanismo de Halogenação/Hesalogenação da Superfície do Paládio Metálico	97
31	Retenção do Pentaclorofenol pelo Carvão Ativo	100
32	Gráfico Normal dos Efeitos dos Fatores sobre a Conversão de Pentaclorofenol com o Catalisador 5%Pd/TiO ₂ C	105
33	Gráfico normal dos Efeitos dos Fatores sobre o Rendimento de Fenol para o Catalisador 5%Pd/TiO ₂ C	108

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título	Página
1	Efeito da Natureza do Suporte sobre a Hidrodescloração do 4-cloroanisola	32
2	Influência da Natureza do Metal sobre a Conversão do CCl_2F_2 e a Seletividade de CH_2F_2	33
3	Efeito do Tipo de Base sobre o Catalisador 1%Pd/C, empregado na Hidrodescloração do 2,4-diclorofenol	36
4	Energia de Dissociação Homolítica de algumas Ligações Químicas	39
5	Influência de Grupos Doadores de Elétrons sobre a Hidrodescloração Catalítica	39
6	Resultados de um Planejamento Fatorial 2^2 para Estudar o Efeito da Temperatura e do tipo Catalisador sobre o Rendimento de uma Reação Química	51
7	Número de Efeitos Principais e de Interações em função do número de Fatores (k).	58
8	Planejamento Fatorial 2^4 Completo para Estudar a Ação Catalítica do Mo(VI)	59
9	Resultados do planejamento fatorial da Tabela 8	60
10	Análise de uma Fração meia (2^{4-1}) do Planejamento Fatorial 2^4 mostrado na Tabela 8	61
11	Planejamento Fatorial 2^3 em dois blocos de quatro ensaios	67
12	Efeitos Calculados para um Planejamento Fatorial 2^4	73
13	Planejamento Fatorial Fracionário 2^{6-2} com dois Blocos para o Estudo da Hidrodescloração Catalítica do Pentaclorofenol	81
14	Resultados do Planejamento Fracionário 2^{6-2} com dois Blocos para a Hidrodescloração Catalítica do Pentaclorofenol com o Catalisador 5%Pd/TiO ₂ C	104

15	Efeitos dos Fatores sobre a Conversão do Pentaclorofenol com o Catalisador 5%Pd/TiO ₂ C	106
16	Condições de Reação mais Adequadas para a Hidrodescloração do Pentaclorofenol com o Catalisador 5%Pd/TiO ₂ C	109

RESUMO

Desde a revolução industrial até os dias de hoje, a poluição do meio ambiente passou de um simples reflexo do progresso do homem, para ser um sério problema global. Atualmente, são várias as legislações que tentam restringir essa poluição, sendo esse fato o responsável pelo surgimento de várias tecnologias para o tratamento prévio dos resíduos tóxicos a serem lançados no meio ambiente. Uma dessas tecnologias é a hidrodesscloração catalítica. Dentro desse contexto, o objetivo do presente estudo é a avaliação das condições experimentais para a hidrodesscloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio.

Essa avaliação foi realizada por meio de testes catalíticos com os catalisadores 5%Pd/C e 5%Pd/TiO₂. Esses testes foram feitos de uma forma planejada, sendo que para tal empregou-se o planejamento fatorial fracionário 2⁶⁻². No que se refere aos catalisadores empregados, o sólido 5%Pd/C é um catalisador comercial, enquanto o catalisador 5%Pd/TiO₂ foi preparado via impregnação a seco, partindo-se de uma solução aquosa de PdCl₂. Depois de impregnado e seco, esse sólido foi dividido em duas partes: uma delas foi calcinada a 300 °C e a outra reduzida à mesma temperatura.

Os resultados dos testes catalíticos revelaram que os catalisadores 5%Pd/C e 5%Pd/TiO₂ reduzidos não foram ativos para a hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida. Por outro lado, esses mesmos catalisadores, na sua forma oxidada, não foram desativados durante o tempo de reação em que foram avaliados. Além disso, esses testes catalíticos também revelaram que o catalisador 5%Pd/C não ativado é seletivo a cicloexanol, enquanto que o catalisador 5%Pd/TiO₂ calcinado é seletivo a fenol.

ABSTRACT

Concerns with environmental pollution have changed most intensively since Industrial Revolution. At the beginning, environmental pollution was faced as a simple effect of the progress of humanity, but lately, it has been considered a terrible global problem. Nowadays, severe legislation for environmental pollution control has given rise to a great variety of technologies for pollution treatment. One of the solutions being proposed is catalytic hydrodechlorination. Taking this in consideration, the aim of this work is to evaluate the reaction conditions for pentachlorophenol hydrodechlorination over palladium based catalysts.

This evaluation was derived from catalytic tests using 5%Pd/C and 5%Pd/TiO₂ catalysts. These tests were done according to a fractional factorial design 2⁶⁻². The 5%Pd/C solid is a commercial catalyst while the 5%Pd/TiO₂ catalyst was prepared by incipient wetness impregnation technique from an aqueous solution of PdCl₂. After drying, this solid was divided into two parts: one of them was calcined (300 °C) and the other was only reduced (300 °C).

Results of catalyst tests indicated that 5%Pd/C and 5%Pd/TiO₂ both reduced catalysts do not show any catalytic activity for liquid phase pentachlorophenol hydrodechlorination. On the other hand, under an oxide form, these catalysts were not deactivated during the reaction time under investigation. Moreover, these catalyst performance also showed that the 5%Pd/C not reduced catalyst is selective to cyclohexanol, while the 5%Pd/TiO₂ calcined catalyst is selective to phenol.

Capítulo 1

Introdução

INTRODUÇÃO

A busca incessante por melhores condições de vida é uma característica intrínseca do ser humano. Tal fato pode ser evidenciado pelos volumes crescentes de capital que têm sido investidos em pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias e produtos, ao longo da história evolutiva do homem. Contudo, essa busca por uma vida mais saudável e confortável tem custado um preço elevado, haja vista que a geração de compostos tóxicos, paralelamente à obtenção de produtos finais, tem aumentado significativamente. A consequência mais preocupante desse aumento é o descarte indiscriminado desses compostos no meio ambiente, o qual, na maioria das vezes, é feito na forma *in natura* ou sem terem sido tratados adequadamente. Tais descargas irregulares vêm gradativamente contaminando as águas [1], os solos [2] e o ar [3] e, conseqüentemente, pondo em risco a sobrevivência dos seres vivos. A maioria destes compostos tóxicos é constituída por substâncias químicas de difícil biodegradabilidade (persistentes), as quais possuem caráter bioacumulativo em vários organismos e, portanto, podem se alastrar através da cadeia alimentar, provocando sérios danos à saúde do homem [4,5].

Diante destes fatos e evidências, a população mundial começou a se mobilizar, nos últimos anos, no sentido de pressionar as autoridades de seus países a regulamentarem o despejo de materiais tóxicos no meio ambiente. Inicialmente, adotou-se uma política voltada a controlar as quantidades em que determinados compostos tóxicos poderiam ser descartados no meio ambiente. Atualmente, tal filosofia tem sido substituída por outra mais eficiente, onde o objetivo principal é eliminar a geração de resíduos que ofereçam riscos à natureza e aos que dela dependem, através do emprego das chamadas tecnologias limpas [6]. Assim, surgiram órgãos especializados, tais como a “United States Environmental Protection Agency” - USEPA, nos Estados Unidos da América [7], a “European Environment Agency” - EEA [8] e o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente - IBAMA [9]. Estes são alguns exemplos práticos de que a pressão popular sensibilizou os governos com relação à regulamentação do descarte de compostos tóxicos no meio ambiente. No âmbito mundial, o órgão encarregado pela pesquisa, regulamentação e classificação dos compostos tóxicos mais perigosos à saúde do homem e de seu habitat é a “United Nations Environment Programme” - UNEP [10]. Como parte de suas atribuições, a UNEP publicou

uma lista contendo vários compostos organoclorados que passaram a ser prioridade absoluta na política de vários países, para a eliminação de compostos tóxicos [11].

Dentro desse contexto, um grupo de compostos tóxicos que merece atenção, em particular, é aquele formado pelos compostos aromáticos clorados. Embora a natureza produza diversos compostos pertencentes a essa classe química [12], os compostos aromáticos clorados sintéticos são produzidos em maior quantidade e, portanto, possuem um potencial de contaminação bem mais elevado do que seus pares de origem natural. Devido ao volume de produção, à diversidade das formulações fabricadas e à falta de responsabilidade ecológica dos fabricantes e consumidores, além da fiscalização precária por parte dos órgãos ambientais, em especial nos países em desenvolvimento, como o Brasil, os compostos aromáticos clorados passaram da condição de potencialmente perigosos à condição de compostos tóxicos. Isso ocorre, frequentemente, quando esses compostos passam a compor os efluentes industriais, bem como a fazer parte da composição das águas de lixiviação dos solos. Desse modo, o resultado final é a contaminação dos solos, dos corpos d'água naturais e também, das águas subterrâneas. Sendo a água potável um recurso tão escasso [13], é de vital importância que a questão da poluição ambiental causada pelos compostos organoclorados tóxicos seja tratada com todo o rigor e seriedade.

Portanto, diante dessa realidade tão preocupante, mas ao mesmo tempo desafiadora, decidiu-se iniciar, por intermédio do presente trabalho, uma nova linha de pesquisa no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC/FEQ/UNICAMP), com o objetivo de estudar o tratamento de resíduos tóxicos, sob o ponto de vista da avaliação das condições experimentais para a hidrodesscloração do pentaclorofenol [14] com catalisadores de paládio.

A seguir, o capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica, pormenorizada, a respeito da hidrodesscloração catalítica de compostos clorados (catalisadores, suportes, meio reacional, etc.). Ainda neste capítulo, os fundamentos das técnicas de planejamento de experimentos serão, sucintamente, descritos.

No capítulo 2, apresenta-se toda a metodologia experimental empregada neste estudo, notadamente no que se refere à preparação dos catalisadores empregados e à análise dos produtos da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol.

O capítulo 3 reúne o conjunto de resultados experimentais obtido no presente estudo, juntamente com as respectivas discussões, as quais foram feitas à luz dos conhecimentos disponíveis na literatura especializada.

Por fim, apresentam-se as conclusões deste estudo e propõe-se a realização de trabalhos futuros, com vistas ao esclarecimento de questões relativas ao assunto em questão.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 – UM BREVE HISTÓRICO DOS ORGANOCLORADOS

Os compostos organoclorados são empregados desde a antiguidade e surgiram com a necessidade de proteger as colheitas dos ataques de insetos, que a cada ano comprometiam uma parcela maior da produção [15]. Um dos primeiros organoclorados sintetizados foi o tricloroacetaldeído, no ano de 1832. A forma hidratada desse composto é normalmente conhecida como cloral; uma substância com propriedades hipnóticas [16]. Contudo, de um modo geral, pode-se dizer que os organoclorados ganharam notoriedade com a descoberta da ação inseticida do DDT (dicloro difenil tricloroetano) pelo químico Paul Muller, na década de 40. Essa descoberta rendeu a esse pesquisador o prêmio Nobel de química de 1948 [17]. O lançamento do inseticida DDT significava para muitos uma revolução no controle de pragas e seria responsável, juntamente com os adubos químicos, pelo suposto milagre da agricultura, possibilitando safras recordes e a produção agrícola em solos praticamente estéreis. Essa euforia durou até o fim da década de 50, quando se começou a constatar, em diferentes partes do mundo, que elevadas dosagens de DDT já não conseguiam controlar os insetos. Além disso, a persistência dos organoclorados nos organismos vivos começava a ser estudada, causando grande preocupação. Vestígios de DDT foram encontrados em animais que viviam em locais onde o produto nunca havia sido aplicado, como na região Ártica. Portanto, essa era uma forte evidência de que o inseticida estava entrando na cadeia alimentar e contaminando a fauna do planeta, de maneira irreversível, em curto prazo de tempo [17]. Apesar disso, alguns países somente baniram o uso do DDT na década de 70, e a maioria deles só o fez na década de 80, como no caso do Brasil, que, mesmo assim, reservou-se o direito de poder emprega-lo em campanhas de saúde pública.

Portanto, pode-se concluir que o uso de compostos organoclorados, em particular o DDT, já teve grande importância na vida do homem, pois além de permitir o aumento da produção de alimentos, também foram úteis na proteção de vidas humanas contra as pragas causadoras de endemias [17]. Porém, a elevada toxicidade desses compostos químicos, aliada ao emprego indiscriminado e à falta de regulamentação governamental foram fatores responsáveis pela sua proibição ao redor do mundo. A seguir, serão detalhados casos em que, apesar de todos os riscos, ainda se utilizam vários produtos comerciais à base de princípios ativos do tipo organoclorado, particularmente, no caso dos agrotóxicos.

2.2 - A PRODUÇÃO E O EMPREGO DE ORGANOCORADOS

Conforme mencionado na introdução deste trabalho, a natureza produz vários compostos clorados, porém a quantidade produzida, ao longo dos anos, é facilmente acomodada por ela mesma. No entanto, a revolução industrial levou o homem a suplantá-la, em muito, a produção natural desses compostos químicos. Essa superioridade continua ocorrendo nos dias de hoje e, basicamente, se deve à atividade industrial voltada à proteção agrícola [18], à preservação de madeiras [19], à produção de papel e celulose [20], bem como de outras matérias-primas de grande demanda, como por exemplo, os plásticos [21].

2.2.1 - A AGRICULTURA E OS ORGANOCORADOS

A descoberta do efeito inseticida do DDT promoveu, indiretamente, um aumento da população mundial e uma conseqüente demanda por alimentos [17]. Esses fatores impulsionaram a produção e a pesquisa de novos ingredientes ativos clorados, os quais compuseram variadas formulações comerciais que foram utilizadas na proteção de cultivos agrícolas diversos [15]. Esses agrotóxicos foram usados intensamente até a década de 70, quando foram então proibidos nos países desenvolvidos [7]. Por outro lado, em muitos países em desenvolvimento, como o Brasil, o uso de agrotóxicos clorados só foi proibido na década de 80 [22]. Em alguns países, apesar de toda essa restrição, vários inseticidas clorados ainda têm permissão para serem usados. Por exemplo, no Brasil ainda é permitido usar o produto Aldrin para controlar as populações de formigas, bem como o DDT e o BHC para controlar as endemias que possam afetar a população [23]. De acordo com a Organização Mundial da Saúde - OMS [24], estima-se que haja centenas de milhares de toneladas de praguicidas obsoletos ao redor do mundo, sendo que, desse total, mais de 100 mil toneladas estão nos países em desenvolvimento. Praguicidas organoclorados, tais como DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, dentre tantos outros, compõem essa considerável carga tóxica.

Segundo a Superintendência de Controle de Endemias do Estado de São Paulo - SUCEN [15], mais de 2000 praguicidas são comercializados no Brasil, os quais vão desde os produtos para a proteção agrícola, até àqueles para uso doméstico e de saúde pública. Estima-se que mais de 300 ingredientes ativos organoclorados são utilizados na preparação desses praguicidas. No que se refere ao setor agrícola, o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola - SINDAG [25a] contabilizou US\$ 2,5 bilhões em vendas de

agrotóxicos no ano de 2003. Além disso, cerca de 35% dos herbicidas disponíveis para comercialização tem ingredientes ativos organoclorados em sua composição [25b]. Dentre tais ingredientes, pode-se citar substâncias perigosas, tais como os sais derivados do ácido fenoxiacético (2,4-D-dimetilamina) e até uma versão para a agricultura do famoso e problemático Tordon (2,4-D-trietanolamina + picloram), usado originalmente na Guerra do Vietnã como desfolhante.

Com relação aos herbicidas, os dados mencionados anteriormente são bastante significativos, visto que cerca de 51% dos agrotóxicos vendidos no Brasil, no ano de 2002, foram de produtos pertencentes a essa classe de defensivos agrícolas [25c]. Assim sendo, verifica-se que o uso de compostos clorados tóxicos, como defensivos agrícolas, ainda é comum no país nos dias atuais. Tal emprego revela que, apesar da legislação ser bastante restritiva, e em muitos casos exclusiva [26], ela não é a solução para os problemas de contaminação ambiental que esses produtos podem causar. Isso ocorre porque os fabricantes, em geral, produzem princípios ativos baseados nos “velhos” compostos químicos proibidos e, então, os vendem como verdadeiras novidades [25b,27]. Desse modo, considerando que a produção agrícola brasileira atinge novos patamares a cada ano, o risco de contaminação dos solos, das águas e dos homens é um fator de extrema relevância. Embora o governo brasileiro venha promovendo ações, no sentido de amenizar o impacto do uso de agrotóxicos em larga escala [28], algumas dificuldades ainda são ameaçadoras. Por exemplo, a utilização de agrotóxicos falsificados [25d], aliada à falta de conhecimento básico com relação ao manuseio e à aplicação desses produtos, têm aumentado significativamente os riscos de contaminação.

2.2.2 - A PRESERVAÇÃO DE MADEIRAS E OS RISCOS AMBIENTAIS

O Brasil é um dos países com maior disponibilidade de madeiras, devido à existência de imensas áreas de florestas. Apesar disso, até o momento, ainda são incipientes as políticas que regulamentem a exploração sustentável e ecologicamente correta dessas florestas. Essa ausência de políticas, juntamente com a falta de fiscalização por parte das autoridades, tem causado um verdadeiro massacre das florestas brasileiras [29]. Essa situação de destruição vem de encontro com os anseios da população mundial com relação à preservação das florestas e toda sua biodiversidade, em especial nos países desenvolvidos. Nesses países, por exemplo, já existe um grande número de compradores que só aceitam

móveis fabricados a partir de madeiras certificadas o que garante que a madeira foi extraída de reservas florestais onde se emprega o manejo sustentável, ou seja, de madeira proveniente de áreas cultivadas para fins comerciais. Tal fato, vem tornando a madeira uma matéria-prima cada vez mais escassa e valiosa.

Portanto, as técnicas de preservação de madeiras tem ganhado cada vez mais importância, no sentido de aumentar a sua durabilidade. Tanto assim que, no Brasil, esse ramo de atividade já possui uma associação com mais de quarenta associados. Dentre esses, cerca de dez associados são empresas químicas que fabricam, exclusivamente, preservativos para tratamentos preventivos ou curativos de madeiras de várias espécies [30]. Uma ferramenta bastante utilizada na preservação de madeiras envolve o uso de biocidas. Esses produtos são substâncias químicas tóxicas aos organismos xilófagos, e que, portanto, impedem o desenvolvimento dos mesmos no interior da madeira. Existem vários produtos comerciais para esse fim, porém um dos mais eficientes é o pentaclorofenol [31]. Esse composto químico, que também é conhecido como "pó da China", é extremamente tóxico ao homem e ao meio ambiente. Tanto é assim que, no Brasil, seu uso foi proibido em 1985 [14,23]. Para se ter uma idéia da baixa biodegradabilidade desse composto químico e, conseqüentemente, da sua capacidade de bioacumulação, vale citar o exemplo seguinte. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB [32], entre 1966 e 1978, cerca de 82 toneladas de pentaclorofenol e 215 toneladas de pentaclorofenato de sódio (o principal derivado do pentaclorofenol) foram produzidas pela unidade da Rhodia S/A, localizada na cidade de Cubatão (São Paulo - Brasil). Comparando essa produção à de soda caustica, no mesmo período, as quantidades dos clorofenóis citadas são insignificantes. Contudo, até nos dias de hoje, essas quantidades relativamente pequenas ainda causam problemas de saúde na população da Baixada Santista - São Paulo [21], bem como ao meio ambiente daquela área [33]. Nesse caso, o fato que mais surpreende é que, embora o pentaclorofenol tenha sido proibido, ainda se comercializa o seu derivado pentaclorofenato de sódio, como ingrediente ativo de formulações comerciais [34].

Diante desse quadro, pode-se concluir que a falta de políticas ambientais abrangentes, a fiscalização precária por parte dos órgãos governamentais competentes, somadas à grande disponibilidade de preservantes tóxicos no comércio e à pobre

consciência ecológica dos madeireiros, em especial, daqueles clandestinos, potencializam fortemente os riscos de poluição de rios e solos por compostos organoclorados tóxicos.

2.2.3 - A PRODUÇÃO DE CELULOSE E OS EFLUENTES CLORADOS

A indústria de papel e celulose é de fundamental importância para a economia brasileira. De acordo com a Associação Brasileira de Celulose e Papel - BRACELPA [35a], no ano de 2002, a balança comercial do setor obteve um saldo positivo de US\$ 1,46 milhões. Além disso, o setor emprega 100 mil trabalhadores em 220 empresas, espalhadas pelo território nacional, e planeja investir US\$ 14,4 bilhões até 2012, com o objetivo de alcançar uma produção anual de 14,5 milhões de toneladas de produtos, ao final desse período. Em 2002, foram produzidas 8 milhões de toneladas de celulose, sendo que 75% desse total foi de celulose branqueada [35b]. Esse é um dado importante, pois o processo de branqueamento é o principal responsável pelo emprego de compostos clorados tóxicos, os quais estão presentes nos efluentes das indústrias de celulose.

A celulose possui diversas aplicações, sendo que a fabricação de papéis para a escrita e para a impressão é a mais conhecida. Ela é obtida a partir das madeiras, através de tratamentos químicos das mesmas, visando eliminar a lignina (parte dura da madeira). A lignina é uma macromolécula aromática tridimensional, responsável por cerca de 20% a 30% do peso da madeira [20]. A eliminação dessa macromolécula da madeira é comumente feita empregando-se o processo Kraft, com o qual é possível remover cerca de 90% da lignina. Essa primeira etapa de eliminação é denominada polpagem [36], enquanto que numa segunda etapa (branqueamento) o restante da lignina é eliminado. Para isso, pode-se utilizar cloro elementar, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio ou ozônio. Durante essa etapa é comum ocorrer a formação de vários compostos químicos de elevada toxicidade, dentre os quais, estão alguns organoclorados [20,36], principalmente aqueles apresentados na Figura 1, os quais causam grande preocupação. Esses compostos organoclorados são eliminados nos efluentes finais do processo de obtenção da celulose, podendo causar sérios danos ao meio ambiente [37]. Em razão disso, algumas modificações foram feitas na etapa de branqueamento, as quais resultaram no surgimento dos processos "Elementary Chlorine Free" (ECF) e "Total Chlorine Free" (TCF). Além desses, nos últimos anos, surgiu também o "Total Effluent Free" (TEF), que se baseia na reutilização da maior parte da água usada no processo. Atualmente, grande parte das indústrias de papel e celulose utiliza o processo

ECF, que embora possibilite reduções de até 69% na quantidade de compostos clorados, produzidos na etapa de branqueamento, não elimina por completo a geração desses tóxicos [38]. De um modo geral, no processo ECF apenas se substituiu o cloro elementar pelo dióxido de cloro.

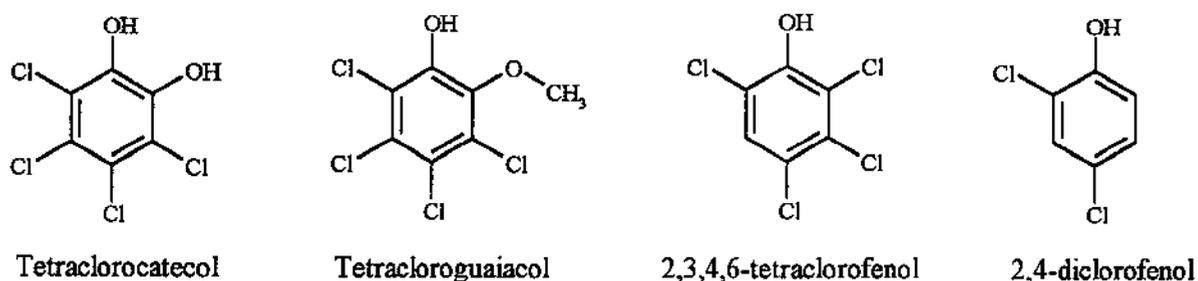


Figura 1: Principais compostos organoclorados presentes nos efluentes das indústrias de celulose [20,74].

No que diz respeito a uma legislação específica para o setor, há um consenso mundial de que a quantidade de compostos organoclorados (AOX) por tonelada de celulose branqueada deve ser menor do que 1,5 Kg/ton [39]. A título de ilustração, a Votorantin celulose e Papel - VCP, na sua unidade industrial de Jacareí (São Paulo - Brasil), passou a operar com o processo ECF em 2001. Essa mudança significou a geração de AOX na razão de 0,14 Kg/ton de celulose branqueada. Operar sob essa razão, considerada dentro dos padrões mundialmente aceitos, significou o lançamento de cerca de 6 toneladas de AOX no rio que passa junto à empresa, ao final do ano de 2001 [38]. Nesse mesmo ano, foi relatado que as indústrias de papel e celulose localizadas na região de Campinas (São Paulo - Brasil) geraram compostos AOX na razão de 0,06 g/L de efluente [36]. Considerando-se que, para cada tonelada de celulose branqueada, gera-se cerca de 61 m³ de efluentes numa planta industrial moderna [38], conclui-se que essas indústrias da região de Campinas geram AOX numa razão de aproximadamente 3,7 Kg/ton de celulose branqueada. Esse valor é, portanto, mais do que o dobro daquele tido como aceitável (1,5 Kg/ton). Isso significa dizer que a cada hora de operação, em média, cada uma das várias indústrias lança cerca de 15 Kg de AOX nos rios da região.

Está suficientemente claro que a indústria de papel e celulose é de fundamental importância para a economia brasileira, mas também representa uma fonte poluidora relevante, em especial no que diz respeito à poluição das águas dos rios por compostos organoclorados. Assim, o futuro da indústria de papel e celulose depende do desenvolvimento e implantação de tecnologias cada vez mais eficientes para o tratamento dos seus efluentes industriais, dentro do contexto de moderna filosofia de minimização ou, preferencialmente, de eliminação dos efluentes organoclorados tóxicos.

2.2.4 - INDÚSTRIA QUÍMICA, COMPOSTOS CLORADOS E CONTAMINAÇÃO

Até este ponto, foram apresentadas as principais atividades referentes à geração de compostos clorados tóxicos, potencialmente perigosos ao homem e ao meio ambiente. No entanto, não se pode esquecer que além das atividades já citadas, existem muitas outras relativas à indústria química, onde a geração de compostos clorados também merece particular atenção [16] e, portanto, não pode ser desconsiderada dentro deste panorama. Por exemplo, o uso de solventes clorados, agentes de limpeza a seco, agentes desengordurantes, processamento industrial de olefinas cloradas e do cloreto de vinila são atividades responsáveis pela geração de efluentes, contendo grandes quantidades de compostos clorados [40,41,42].

Em todas as atividades, anteriormente citadas, os efluentes contendo compostos clorados são oriundos de processos industriais em operação que, a cada dia, são alvos de regulamentações e fiscalizações, que os mantêm sobre controle com relação ao ato de poluir. Portanto, esses processos não representam a maior preocupação das autoridades, que realmente vêm se preocupando com os compostos tóxicos passivos. Tratam-se de compostos químicos que não são mais fabricados, por força da lei, mas que ainda estão armazenados em grandes quantidades, à espera de uma destinação final, ou estão contaminando solos ao redor do mundo [33,43a,44]. Dentre esses compostos perigosos, pode-se citar principalmente os PCBs/dioxinas [43b] e o hexaclorobenzeno [21]. Em razão desses passivos tóxicos, várias áreas ainda estão contaminadas com compostos clorados, sendo que, em geral, essas contaminações começam no solo, mas com o tempo atingem os lençóis de águas subterrâneas [21,44]. No Brasil, dois casos são bastante conhecidos: o caso de Cubatão (São Paulo - Brasil), ocorrido na década de 70, e o de Paulínia (São Paulo - Brasil), ocorrido mais recentemente, no ano de 2001. Diante de um número crescente do

surgimento de áreas contaminadas, o Governo do Estado de São Paulo (Brasil), resolveu fazer um levantamento para identificar e quantificar as áreas contaminadas por compostos químicos em todo o estado. Os resultados são estarrecedores: mais de 727 áreas contaminadas foram catalogadas, sendo que, desse total, cerca de 78 estão contaminadas por compostos clorados [45].

Pelo exposto, o problema da geração e acúmulo de compostos clorados, oriundos de diversas atividades industriais e agroflorestais, é uma realidade preocupante e de grande relevância. Desse modo, torna-se imprescindível o desenvolvimento e emprego de novas tecnologias de tratamento para compostos clorados, em especial aquelas de caráter não destrutivo, de maneira que seja possível ter um controle mais eficaz de toda essa situação num curto período de tempo. Por outro lado, não se deve esquecer que o objetivo, em longo prazo, é a total eliminação da geração e do acúmulo desses compostos tóxicos, do cotidiano da sociedade. Para tal, será muito importante incorporar as novas idéias sobre as tecnologias amigas da natureza [6].

2.3 - OS PROCESSOS DE TRATAMENTO E OS COMPOSTOS CLORADOS

De acordo com o exposto anteriormente, há fortes evidências de que mesmo depois da implantação das leis para regulamentar a fabricação, o uso e o descarte de compostos clorados tóxicos no território brasileiro [26,28], a contaminação do meio ambiente com esses compostos ainda é uma realidade. A essa realidade, deve-se somar àquela das contaminações que ocorreram no passado e que, até hoje, condenam diversas áreas no Brasil [45]. Depois do reconhecimento dessa situação de elevado perigo, num primeiro momento por parte dos países desenvolvidos e, recentemente, por parte de países em desenvolvimento, como o Brasil, tem-se investido muito nas pesquisas de novos processos, que permitam remediar a contaminação de solos e águas, de uma maneira econômica e ecologicamente viável [46,47]. Atualmente, diversos processos empregados para tratar resíduos tóxicos, podem transformá-los em outros resíduos ainda mais tóxicos ao homem [47]. Nessa classe de processos, considerada a dos processos antigos, se enquadra a incineração. Ainda muito empregada nos dias de hoje, no caso da incineração de clorados, pode-se gerar dioxinas e furanos, além do dióxido de carbono e água, em grandes quantidades [47].

Desse modo, ultimamente, a tendência vem sendo o desenvolvimento de processos que não sejam grandes consumidores de energia e/ou de reagentes. Além disso, essa nova tendência está mais voltada para aqueles processos que sejam capazes de tratar os compostos clorados tóxicos, mas ao mesmo tempo, também sejam eficientes para recuperar a matéria-prima que foi usada na fabricação dos mesmos [16]. Portanto, são processos que agregam valor, o que pode levar a uma redução substancial no custo final do processo. Processos com essas características pertencem à chamada classe dos processos de tratamentos, considerada moderna. Um dos representantes mais promissores dentre esses processos de tratamento é a hidrodessoração catalítica [48], a qual será detalhada mais adiante. A seguir, serão apresentados alguns processos de tratamento de compostos tóxicos que têm sido empregados, ou que poderão ser empregados, para o tratamento de compostos clorados tóxicos.

2.3.1 - PROCESSOS ANTIGOS DE TRATAMENTO DE COMPOSTOS CLORADOS

a) **Enterrar** os compostos clorados tóxicos, tanto em aterros, como em poços, foi um dos artificios mais empregados nas décadas de 70 e 80 [21,44]. Contudo, em primeiro lugar, essa não é uma solução definitiva para o problema, visto que se trata de um ineficiente método de contenção [47]. Isso porque quando os compostos tóxicos são dispostos em aterros, estes resíduos podem ser liberados continuamente em pequenas quantidades, principalmente por meio da lixiviação e pela umidade do solo, sendo essas quantias suficientes para contaminar as águas subterrâneas [49]. Embora, nas últimas décadas, muitas pesquisas tenham possibilitado o surgimento de inovações técnicas, aliadas ao acúmulo de experiência, os aterros considerados modernos ainda são qualificados como potencialmente perigosos. Isso porque pesquisas revelaram que os aterros são totalmente eficientes somente durante os dez primeiros anos de operação [50,51]. De um modo geral, os riscos citados, para o caso dos aterros, em muito se assemelham àqueles envolvidos no caso da utilização de poços para enterrar compostos tóxicos. Embora poucos países adotem esse tipo de medida, vazamentos de compostos tóxicos dispostos em poços não são incomuns. Por exemplo, nos Estados Unidos, 39 relatos de vazamentos em poços preenchidos com compostos tóxicos ocorreram no ano de 1989 [47];

b) A estocagem é um outro método empregado com a intenção de não contaminar o meio ambiente com compostos clorados tóxicos. Essa medida foi muito utilizada no passado, em particular para isolar compostos como os PCBs (bifenís policlorados). Esses compostos foram muito utilizados como fluidos para a transferência de calor, assim como isolantes nos capacitores e transformadores elétricos [43b]. A estocagem é feita com o intuito de isolar o material, até que se tenha um método de tratamento adequado. Porém, a estocagem, bem como o aterro e os poços, não são uma solução definitiva para o problema. Além disso, a possibilidade de derramamentos, vazamentos e, principalmente, volatilização dos compostos tóxicos ao redor do local de estocagem, são motivos de grande preocupação [47]. Por exemplo, em Bangkok (Tailândia), medidas analíticas feitas do lado de fora de uma construção, preparada para estocar capacitores elétricos contaminados com PCBs, revelaram que a concentração desses compostos no ar era cerca 15.000 a 48.000 vezes maior do que aquela medida no ar do ártico [52,53]. Segundo os autores desse estudo [52], cerca de 25% dos PCBs encontrados no ar, em local próximo à construção, tiveram sua origem na volatilização dos compostos que estavam dentro dos capacitores, enquanto que os 75% restantes vieram da volatilização dos PCBs derramados no solo da área;

c) A incineração (Figura 2) é o mais conhecido e também o mais empregado dentre os processos de remediação de contaminações por compostos clorados. Até a revolução industrial acontecer, a incineração era vista como um método efetivo para a destruição de qualquer material indesejado que fosse passível de queima. No entanto, neste século, a natureza dos materiais indesejados (por exemplo, compostos clorados tóxicos oriundos da atividade do homem) sofreu mudanças drásticas. Como resultado, incineradores altamente complexos e caros têm sido construídos, com o único propósito de queimar compostos tóxicos descartados pelas sociedades industrializadas. Além disso, muitos fornos empregados na fabricação de cimento têm sido modificados, de tal modo que possam queimar vários compostos tóxicos, juntamente com o combustível convencional [47,54]. Embora a incineração ainda seja um método bastante comum, quando se fala de destruição de compostos tóxicos, particularmente os clorados, esse procedimento é cada vez mais condenado à medida que o tempo passa. Tanto os custos financeiros da incineração, quanto os sociais, são bastante elevados, dada à emissão de poluentes ao redor do local de instalação, o que provoca a desaprovação pública. De acordo com HAGH e ALLEN [55], os incineradores se tornaram proibitivos, pois quando se incinera compostos clorados, os

átomos de cloro agem como eficientes retardantes de chama, dificultando a combustão completa. Isso resulta na geração de produtos incompletos de combustão (PICs). Esses produtos podem ser extremamente tóxicos, como, por exemplo as PCDDs (dioxinas) e os PCDFs (furanos), ou ainda muito corrosivos, como o ácido clorídrico (HCl).

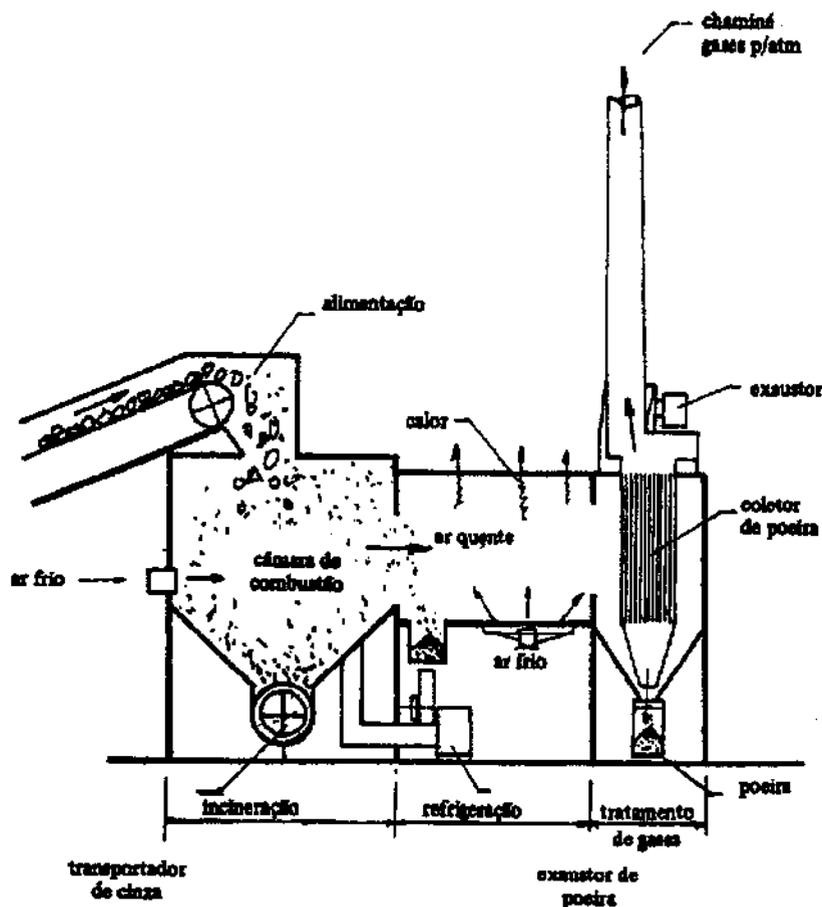


Figura 2: Esquema de um incinerador de batelada [55].

Dessa maneira, operar sistemas de incineração requer sofisticados sistemas de tratamento e monitoramento das emissões gasosas, além de custos elevados com materiais de construção do reator e com o consumo de energia, devido às elevadas temperaturas de operação. Além de todos esses problemas, existe ainda a questão dos resíduos sólidos de combustão que, quando originários da queima de compostos clorados, necessitam de neutralização, gerando

assim grandes quantidades de sais. Em geral, esses sais estão contaminados por dioxinas, furanos e outros PICs. Desse modo, em muitas situações, o volume de resíduos sólidos gerados (cinzas + sais) pode ser até 80% maior do que o volume dos compostos clorados incinerados [56];

d) A **extração com solventes** (Figura 3) por fim, é também um método de tratamento muito utilizado na descontaminação de solos [57]. Esse método, apesar de possuir até 90% de eficiência [58], não é capaz de destruir os poluentes, servindo apenas como ferramenta primária para concentrar os compostos tóxicos, antes destes serem destruídos ou reciclados, por meio de um outro método de tratamento.

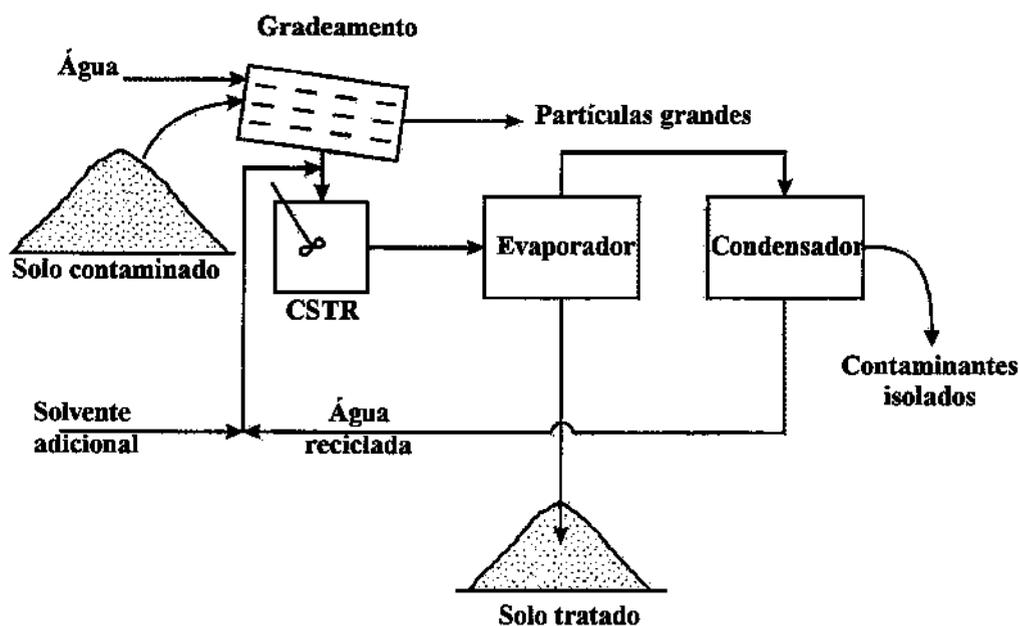


Figura 3: Esquema da descontaminação de solos por meio da extração com solventes [7].

Nesse método, podem ser utilizados solventes orgânicos convencionais (extração convencional) ou solventes específicos, tais como: dióxido de carbono, etano e propano, em suas respectivas condições supercríticas (extração supercrítica), que permitem a transferência do poluente da fase sólida para a fase líquida. Esse método tem a vantagem de poder reduzir, substancialmente, o volume contaminado. No entanto, além de não ser de caráter definitivo, com relação aos resíduos que trata, ele gera efluente (solventes

contaminados), o que o deixa em desacordo com a moderna filosofia industrial [6]. Um outro ponto importante da extração diz respeito aos custos financeiros, em particular no caso da extração supercrítica, dadas às condições extremas de operação.

2.3.2 - PROCESSOS MODERNOS DE TRATAMENTO DE COMPOSTOS CLORADOS

As evidências de que os incineradores, fornos de cimento e sistemas de combustão afins causam impactos na saúde pública e no meio ambiente [59], têm criado uma forte oposição pública a esses métodos de tratamento [47]. Esse fato, somado à necessidade de uma ampla infra-estrutura, particularmente, no que diz respeito ao monitoramento das emissões gasosas e dos resíduos sólidos, têm impulsionado o desenvolvimento de novos processos para o tratamento de compostos clorados tóxicos. Esses novos processos, de uma forma geral, oferecem vantagens significativas com relação aos antigos processos de combustão, tanto no que se refere ao desempenho, quanto ao quesito custos [47]. A seguir, será feita uma breve descrição de alguns dos principais processos de tratamento de compostos tóxicos, considerados modernos.

2.3.2.1 - REDUÇÃO QUÍMICA DE COMPOSTOS CLORADOS EM FASE GASOSA

A redução química de compostos clorados, em fase gasosa, foi desenvolvida pela empresa Ecologic International, sendo que esse processo (Figura 4) já é operado em escala comercial em países como Canadá e Austrália. Trata-se da redução térmica dos compostos organoclorados pelo hidrogênio. A reação ocorre em temperaturas superiores a 850 °C e gera metano e ácido clorídrico como produtos [47]. Num primeiro momento, a sua operação se assemelha bastante ao da incineração, porém tem a grande vantagem de não produzir dioxinas e/ou furanos, uma vez que opera na ausência de oxigênio [60]. Além disso, é totalmente eficiente na destruição de resíduos tóxicos de transformadores e capacitores elétricos, os denominados PCBs, e também de resíduos de pesticidas à base de DDT [61]. Uma outra vantagem é a possibilidade de instalar uma unidade industrial para transformar o metano, liberado durante a reação, em hidrogênio. Isso permitiria operar o processo sem qualquer suprimento externo de hidrogênio. Apesar de todas essas vantagens, as desvantagens também existem. A primeira delas se deve à elevada temperatura de operação e a segunda à infra-estrutura requerida, dois itens responsáveis por grande parte

dos custos de implantação e operação. Além disso, esse processo exige um rigoroso monitoramento de todos os efluentes do processo e, também, um controle eficiente da taxa de geração de gases, sob pena de ocorrer uma superpressurização do sistema, o que levaria a vazamentos de compostos químicos tóxicos [60,61].

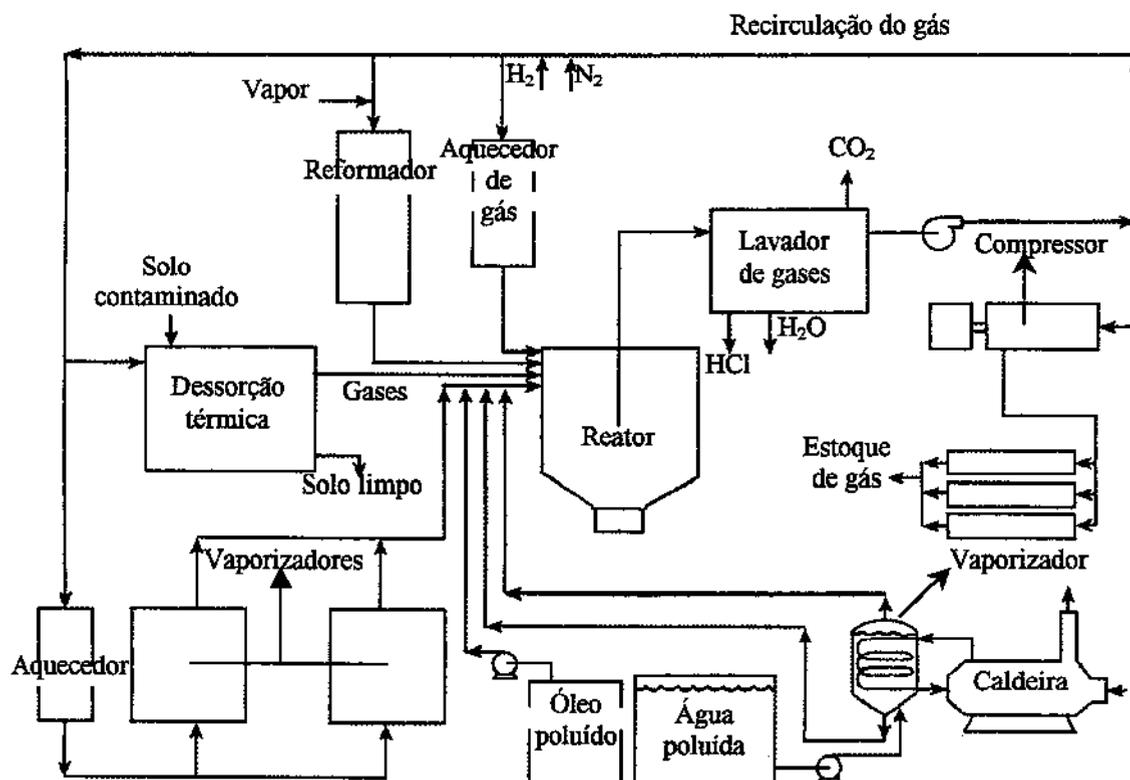


Figura 4: Esquema da unidade industrial para a redução química de compostos clorados tóxicos [60].

2.3.2.2 - PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE COMPOSTOS CLORADOS

a) Processos eletroquímicos baseados na redução dos poluentes

Os tratamentos eletroquímicos, em geral, têm como princípio a transferência de carga elétrica, desde a superfície de um eletrodo para o contaminante. Essa transferência é seguida pela degradação química do intermediário resultante (processo direto de transferência de carga). Uma outra forma, empregada quando o processo direto de

transferência é lento, é a transferência de carga indireta. Nesse caso, utiliza-se um mediador, que é uma substância química com capacidade para a transferência de carga, como por exemplo, a ftalocianina de zinco [62]. Assim, primeiro ocorre a transferência de carga desde o eletrodo até o mediador e, em seguida, deste até o contaminante. Estes métodos são empregados à temperatura e pressão ambiente, permitindo o tratamento de grandes volumes de efluentes contendo baixas concentrações de substâncias tóxicas, com boa eficiência e seletividade [46]. Apesar disso, tais métodos de descontaminação ainda não ganharam espaço fora das bancadas dos laboratórios e plantas piloto. Isto ocorre, em primeiro lugar, porque são métodos muito sensíveis a variáveis como o tipo de material do eletrodo [63], bem como à relação densidade de corrente aplicada/potencial do eletrodo [64], o que pode implicar em aumento de custos. Além disso, trata-se também de uma técnica fortemente dependente da disponibilidade de energia elétrica, o que pode ser muito desvantajoso, haja vista os esforços que vêm sendo despendidos nos últimos anos, para o desenvolvimento de processos menos dependentes de energia [65];

b) Processos eletroquímicos baseados na oxidação dos poluentes

Esses processos se baseiam na formação de espécies oxidantes sobre a superfície de um eletrodo, as quais irão atacar os compostos organoclorados tóxicos, transformando-os, principalmente, em dióxido de carbono e água [66]. Os processos que já operam em escala comercial, como, por exemplo, o "Dounreay Electrochemical Silver (II) Process" [67], utilizam o ácido nítrico como aditivo no meio reacional, o qual ajuda a mineralizar os compostos clorados que foram oxidados. Isto representa um inconveniente, visto que o efluente final é uma solução ácida. Contudo, pesquisas recentes [36,68] revelaram que é possível oxidar compostos organoclorados sem a utilização de qualquer aditivo no meio reacional. Além disso, as pesquisas também mostraram a possibilidade do uso da energia solar, como uma alternativa que poderá baixar o custo final do processo a longo prazo. No entanto, mesmo com os avanços recentes, a oxidação eletroquímica, na realidade, ainda é um processo de tratamento que apresenta muitas limitações, as quais se assemelham àquelas já descritas no caso dos processos eletroquímicos baseados na redução dos poluentes (item a).

2.3.2.3 - OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS CLORADOS EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

O processo de oxidação de compostos químicos tóxicos em condições supercríticas (Figura 5) se baseia na sua maior solubilidade em água, quando essa se encontra nas suas condições supercríticas [61]. Sob tais condições, muitos compostos orgânicos são totalmente miscíveis em água, o que permite oxidá-los rapidamente, com elevada eficiência destrutiva. No caso do processamento de compostos organoclorados, esse processo de tratamento gera gás carbônico, água e sais clorados como efluentes.

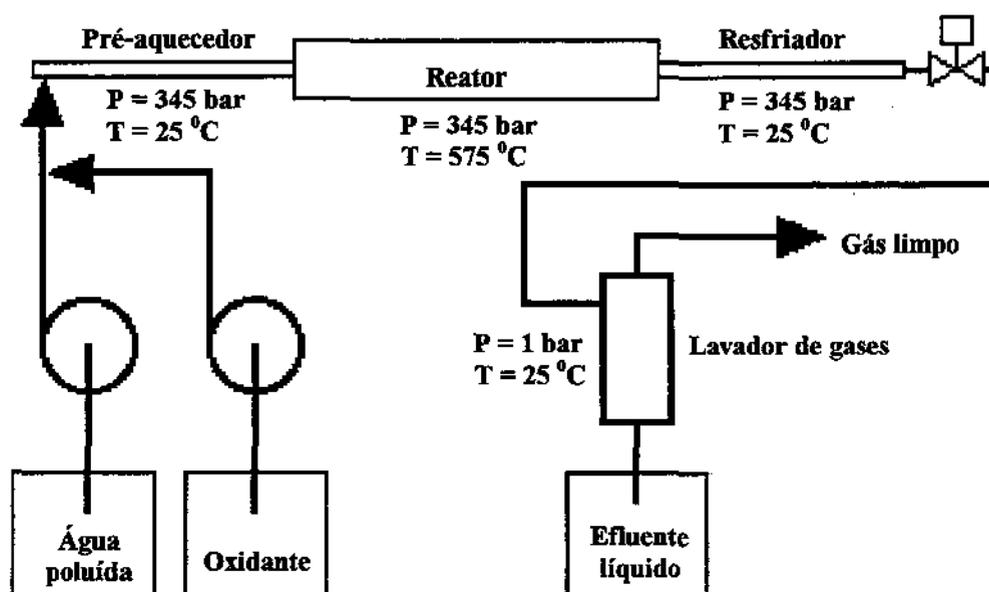


Figura 5: Esquema do processo para o tratamento de compostos tóxicos por meio da oxidação supercrítica [69].

A vantagem desse processo é que tudo isso ocorre sem que seja produzido qualquer composto de alta periculosidade, tais como os óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x) ou as dioxinas [46]. Em geral, este método de tratamento pode ser aplicado a efluentes líquidos, contaminados com PCBs, DDT, dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs). Embora seja um método abrangente e eficiente,

Essas melhorias, que foram incorporadas ao processo, permitiram que o mesmo fosse testado com sucesso em escala comercial [72]. Mesmo com as melhorias mencionadas, o processo de descloração química ainda apresenta sérios problemas, tais como a geração de resíduos sólidos, que podem estar contaminados com dioxinas e furanos, além da eficiência parcial de destruição do resíduo, necessitando assim, de um rigoroso monitoramento [61].

2.3.2.5 - TRATAMENTOS BIOLÓGICOS DE COMPOSTOS CLORADOS

Os biotratamentos (Figura 7) empregam o metabolismo dos microorganismos, ou seja, sua habilidade em utilizar os compostos tóxicos como fonte de alimento e energia, para descontaminar efluentes contendo compostos tóxicos [43b]. Isto é possível graças ao curto período de tempo que necessitam para se reproduzirem e, conseqüentemente, aumentar sua população, tornando possível aplicações práticas em larga escala. Porém, todo este processo evolutivo dos microorganismos depende de um parâmetro importante: a adaptabilidade destes ao meio onde irão viver.

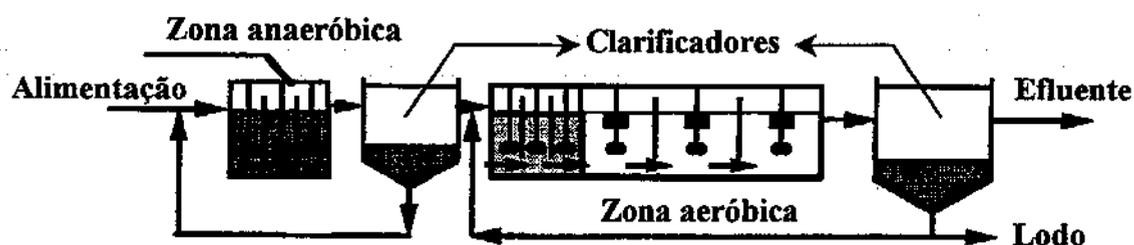


Figura 7: Esquema do processo de tratamento de efluentes tóxicos por meio de lodos ativados [43a].

Caso não haja essa adaptação, não haverá proliferação e, portanto, não será possível tratar o composto tóxico desejado. A adaptação de uma espécie a determinado meio depende da concentração de poluentes, que, em geral, deve ser baixa, da natureza desses poluentes, do pH do meio, da temperatura do mesmo, etc. [46]. Embora o biotratamento de compostos tóxicos seja uma alternativa de custo relativamente baixo, tanto é que vem sendo

amplamente empregado em vários setores da indústria e da administração pública, ele apresenta algumas dificuldades relevantes, que devem ser consideradas no momento da sua escolha [43a]. Em primeiro lugar, trata-se de um método de tratamento restrito, dada a sua natureza biológica. Isso significa dizer que não há microorganismos, prontamente disponíveis, para qualquer composto tóxico que se deseje tratar. Em segundo lugar, os microorganismos empregados possuem ação complexa, combinando etapas anaeróbicas e aeróbicas, particularmente, no caso do tratamento de compostos clorados [46]. Além dessas desvantagens, em algumas situações, os biotratamentos não são totalmente eficientes, prestando-se apenas para reduzir a carga tóxica no volume processado [43a].

2.3.2.6 - PROCESSOS FOTOQUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE COMPOSTOS CLORADOS

Os processos baseados na fotoquímica para o tratamento de compostos tóxicos (Figura 8) têm sido largamente estudados nos últimos anos [18,73]. Em geral, estes processos podem ser classificados em duas categorias: os que utilizam a radiação luminosa de forma direta, para promover a degradação fotolítica do composto organoclorado (processos fotolíticos) e aqueles que utilizam a radiação para gerarem radicais livres, que, posteriormente, atacam o composto organoclorado (processos de oxidação avançados - AOP). Os processos fotolíticos ocorrem quando uma radiação, com um determinado comprimento de onda, incide sobre o composto clorado e o conduz a um estado excitado. Nesse momento, ocorre a transferência de elétrons para moléculas de oxigênio presentes no meio de tratamento e essas, por sua vez, atacam o contaminante organoclorado. Uma outra forma de realizar o processo fotolítico, de maneira indireta, é através da cisão da ligação C-Cl do composto clorado empregando a radiação solar. Isso resultará na geração de radicais livres, que atacam as moléculas de oxigênio do meio reacional. Por sua vez, os processos AOP, inicialmente, empregaram uma combinação de água oxigenada e luz ultravioleta (H_2O_2/UV) [74]. Porém, atuando desse modo, as taxas das reações de oxidação eram limitadas pela quebra da ligação HO-OH, havendo, assim, a necessidade de usar catalisadores [75].

Diante de tal fato, surgiram os Processos de Oxidação Avançados - AOP, que se baseiam na fotocatalise e empregam o dióxido de titânio como oxidante primário. Esses processos são considerados muito promissores [76], sendo que a idéia básica por trás deles

é a absorção de um fóton por uma partícula de titânia (TiO_2). Isso induz a transferência de um elétron da banda de valência da titânia para a sua banda de condução. Então, esse elétron foto-gerado reduz, rapidamente, uma molécula de oxigênio na interface TiO_2 /solução a ser tratada, deixando um buraco altamente reativo na banda de valência da titânia. Esse buraco é termodinamicamente capaz de oxidar a água da solução a ser tratada, para assim gerar os radicais hidroxilas, dando início à oxidação dos compostos clorados [74].

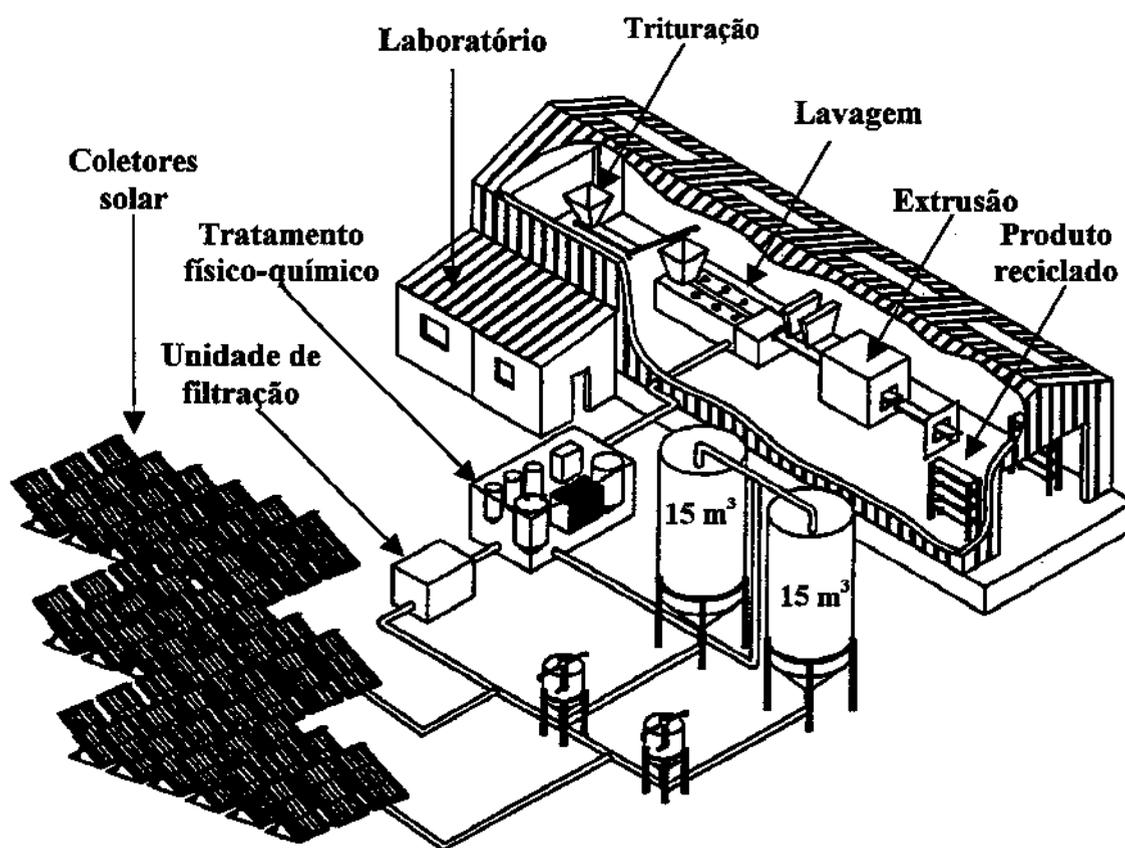


Figura 8: Esquema do sistema fotoquímico para o tratamento das águas de lavagens de embalagens de agrotóxicos [18].

Embora os processos de tratamentos fotoquímicos, em especial aqueles do tipo AOP, já sejam uma realidade em muitas situações práticas [18], eles ainda necessitam de aprimoramentos, no sentido de diminuir os gastos com infra-estrutura, particularmente, quando se utiliza a energia solar.

2.3.2.7 - HIDRODESCLORAÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS CLORADOS

A hidrodesscloração catalítica (Equação 1) é conhecida desde a década de 60 [77], porém, somente em 1992 foi publicado o primeiro trabalho que abordou, de forma compreensiva, a descloração de alguns clorofenóis a fenol em fase líquida, empregando catalisadores de Pd/C [78]. Desde então, essa reação vem sendo estudada como um novo e promissor método de tratamento de compostos clorados tóxicos, o que tem resultado em numerosas publicações nestes últimos anos [16,79]. Tal interesse se deve ao fato de que com esse processo é possível a recuperação da matéria básica que foi empregada na síntese do contaminante (Figura 9), diminuindo os custos de operação. Além disso, esse processo de descontaminação necessita de muito menos energia do que outros métodos de tratamento [80]. A hidrodesscloração catalítica pode ser conduzida tanto em fase gasosa [81], quanto em fase líquida [82], sob condições brandas de temperatura e pressão [83a]. Em ambos os casos, é possível o uso de diferentes tipos de catalisadores metálicos, embora até o momento os sistemas catalíticos à base paládio ainda sejam os mais eficientes [84a].



(R = parte orgânica do composto organoclorado, RH = matéria prima recuperada)

A hidrodesscloração catalítica, como método de tratamento de compostos clorados, apresenta algumas particularidades que a tornam extremamente promissora frente aos demais métodos descritos anteriormente nesta revisão da literatura. A primeira delas é a flexibilidade para tratar compostos tóxicos, tanto no estado gasoso, como por exemplo os clorofluorcarbonos (CFCs), quanto no estado líquido [81,82]. A segunda, e mais importante particularidade desse método de tratamento, é sua capacidade de recuperar a matéria prima que foi usada na fabricação do composto clorado tóxico, conforme já mencionado. Essa é uma importante particularidade que somente a hidrodesscloração catalítica apresenta. Por exemplo, quando se emprega a hidrodesscloração para tratar o pentaclorofenol, é possível recuperar o fenol, o qual poderá ser usado novamente como insumo. Apesar dessas vantagens, uma dificuldade inerente a este método é a grande sensibilidade dos catalisadores à base de metais nobres com relação a presença de elementos químicos tais como cloro, enxofre e carbono no meio reacional [48]. No entanto, essa dificuldade pode ser superada, empregando-se alguns artifícios muito comuns em catálise, como, por exemplo, acrescentar um aditivo na formulação do catalisador, de modo a torná-lo mais

estável com relação a perda de atividade. Essa idéia foi usada pela empresa Csiro, para desenvolver um processo em escala industrial, destinado ao tratamento de fluidos contaminados com PCBs [85].

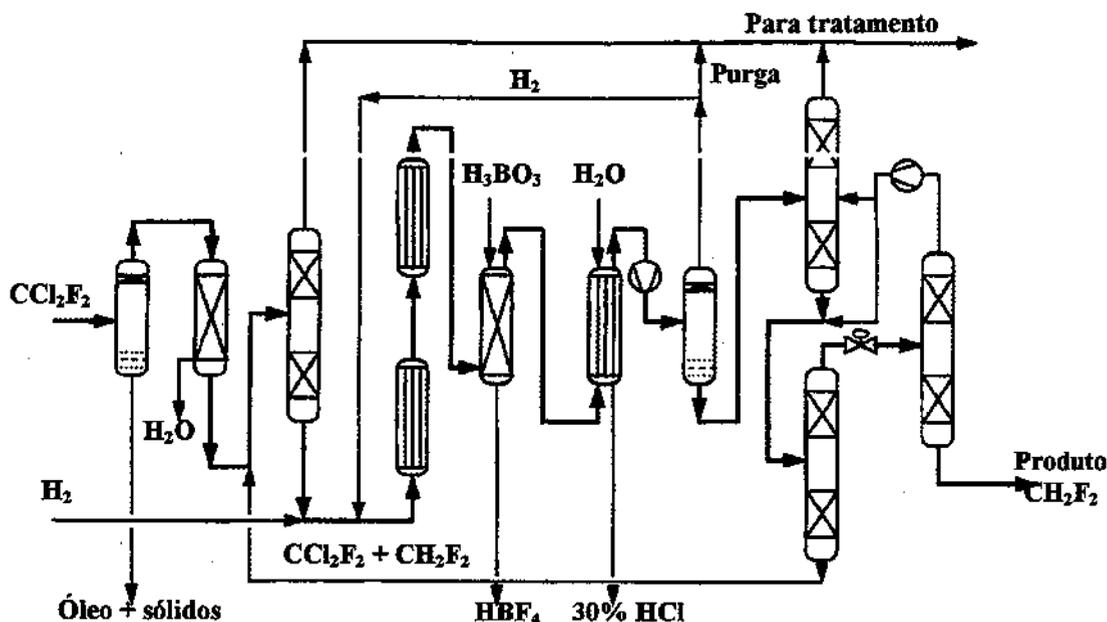


Figura 9: Esquema de uma planta industrial para a hidrodescloração do CCl_2F_2 [84b].

Dentre os métodos de tratamento de compostos tóxicos, aqui apresentados, a hidrodescloração catalítica aparece como sendo um dos mais promissores. Isso porque, além de possibilitar uma redução no custo final do processo de tratamento, via recuperação da matéria prima, ele utiliza o hidrogênio, reagente de custo relativamente baixo e com tendência de queda, na medida em que as células a combustível, movidas a hidrogênio, passarem a ser uma realidade do dia-a-dia. Assim, diante da viabilidade de desenvolver um processo de tratamento de compostos clorados eficiente e de baixo custo, decidiu-se empreender, no presente trabalho, um estudo sobre a hidrodescloração catalítica visando, notadamente, obter conhecimentos básicos e específicos a respeito dessa reação. Portanto, na sequência, uma revisão mais pormenorizada sobre esse assunto será apresentada, com enfoque nos diferentes sistemas catalíticos empregados.

2.4 - CONDIÇÕES REACIONAIS DA HIDRODESCLORAÇÃO CATALÍTICA

Como já mencionado, a hidrodesscloração catalítica é uma alternativa promissora para o tratamento de compostos clorados tóxicos. Em virtude disso, e sendo esse método de tratamento o objeto do presente estudo, nas próximas páginas serão apresentados aspectos fundamentais para uma melhor compreensão das condições reacionais da hidrodesscloração catalítica, tais como os catalisadores mais adequados, o meio reacional e sua dinâmica, além da desativação dos catalisadores.

2.4.1 - OS CATALISADORES DE HIDRODESCLORAÇÃO

Diversos sistemas catalíticos têm sido empregados na execução da hidrodesscloração de compostos clorados tóxicos [16]. Toda essa diversidade tem sido possível graças à variada disponibilidade de suportes Al_2O_3 , MgO , CaCO_3 , $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$, carvão ativo [82,86,87] e metais Fe, Co, Ni, Ru, Pt, Pd [84a,88,89] que podem ser utilizados na preparação de catalisadores para esse fim.

2.4.1.1 - OS SUPORTES DE CATALISADORES DE HIDRODESCLORAÇÃO

Embora seja possível empregar suportes com diferentes propriedades físico-químicas para a preparação de catalisadores de hidrodesscloração, há um certo consenso de que o carvão ativo é um suporte adequado para essa finalidade [87,90,91], como pode ser ilustrado através dos resultados apresentados na Tabela 1, que dizem respeito à hidrodesscloração catalítica do 4-cloroanisola em solventes orgânicos, sob temperatura ambiente e empregando formiato de amônia como agente redutor. De acordo com KOVENKLIUGLU *et al.* [91], o melhor desempenho dos sistemas catalíticos que empregam carvão ativo como suporte, frente aos demais, diz respeito à natureza hidrofóbica do carvão. Essa característica é benéfica no sentido de que promove um aumento da concentração de substrato nas proximidades do sítio ativo, o que, conseqüentemente, aumenta a taxa de reação de maneira significativa. Porém, da mesma forma que a hidrofobicidade do carvão pode ser benéfica, uma outra propriedade do carvão, a capacidade de adsorção, pode ser motivo de problemas. O primeiro deles é o fato do carvão ativo reter quantidades relevantes de substrato/produtos no seu interior [92]. Isso resulta em sólidos contaminados, de difícil regeneração ao final da reação [93]. Essa

constatação gera uma grande contradição, uma vez que a função do catalisador é eliminar o caráter tóxico do composto clorado, preservando assim o meio ambiente. Esse problema de retenção de compostos orgânicos pelo carvão ativo, apesar de não ser abordado em trabalhos da área de catálise, não pode ser desconsiderado, uma vez que o carvão ativo é um dos adsorventes mais utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos de meios aquosos, como, por exemplo, na remoção de fenóis da água [94,95].

Tabela 1: Efeito da natureza do suporte sobre a hidrodesscloração do 4-cloroanisola [87].

Catalisadores	Fração molar de anisola(%)
5%Pd/C	100,0
5%Pd/Al ₂ O ₃	1,7
5%Pd/Kieselgur	< 0,1
5%Pd/BaSO ₄	< 0,2
5%Pd/CaCO ₃	0,0

Por sua vez, o segundo problema se refere ao efeito desativador, promovido pela fácil adsorção dos substratos orgânicos sobre o carvão ativo. Segundo YUAN e KEANE [92], a adsorção do 2,4-diclorofenol, bem como dos produtos oriundos da sua hidrodesscloração catalítica sobre o catalisador Pd/C, causaram-lhe apreciável desativação, quando comparado ao catalisador Pd/Al₂O₃. Além disso, a forte adsorção dos componentes do meio reacional sobre o catalisador Pd/C, provocou uma redução de cerca de 50% na sua área superficial específica, constatada depois do mesmo ter sido usado. De acordo com esses pesquisadores, a camada de orgânicos adsorvidos impediu a saída das moléculas de ácido clorídrico (HCl) formado nos poros do catalisador pela reação de hidrodesscloração. Isso teria ocasionado o envenenamento dos sítios metálicos pelos íons cloreto, o que explicaria a forte desativação do catalisador Pd/C.

Portanto, embora o uso do carvão ativo, como suporte de catalisadores para a hidrodesscloração catalítica, seja a escolha mais indicada, há que se pesar a forte adsorção que, em geral, os compostos orgânicos apresentam quando estão em contato com o carvão ativo. Assim, a escolha do tipo de carvão ativo a ser usado na preparação dos catalisadores

pode ser de fundamental importância. Para essa escolha, deve-se considerar a natureza complexa da química superficial dos carvões ativos [96] frente ao meio reacional como um todo. Uma alternativa, à problemática do carvão ativo, é empregar um óxido como suporte. O tipo de óxido a ser selecionado vai depender das características do meio reacional, como, por exemplo, do valor do pH [97]. Óxidos com diferentes propriedades físico-químicas vêm sendo empregados, como no caso da sílica, alumina, magnésia e titânia [98]. No caso da titânia, além da sua potencialidade como suporte para a preparação de catalisadores para a hidrodesscloração [99], ainda tem-se a vantagem de que a adsorção de compostos orgânicos clorados no interior de seus poros é desprezável, face àquela apresentada pelo carvão ativo [100].

2.4.1.2 - A FASE ATIVA DOS CATALISADORES DE HIDRODESCLORAÇÃO

De modo similar ao que tem ocorrido no caso dos suportes, para a preparação de catalisadores de hidrodesscloração catalítica, a utilização de metais como fase ativa tem sido diversificada, empregando-se tanto metais nobres [84a], quanto metais básicos [88]. Porém, assim como ocorreu no caso dos suportes, a escolha da fase ativa mais adequada para a preparação de catalisadores de hidrodesscloração também é de certa maneira consensual entre os pesquisadores e, normalmente, recai sobre o paládio [79,84a,88]. A título de exemplo, a Tabela 2 apresenta a influência da natureza de diversos metais sobre a hidrodesscloração do CCl_2F_2 e a seletividade de CH_2F_2 . Esta descloração foi realizada em fase gasosa, empregando temperatura numa faixa de $180\text{ }^\circ\text{C}$ - $267\text{ }^\circ\text{C}$, pressão total igual a 4 bar e uma razão $\text{H}_2/\text{CCl}_2\text{F}_2$ que variou de 1,5 a 6,0.

Tabela 2: Influência da natureza do metal sobre a conversão do CCl_2F_2 e a seletividade de CH_2F_2 [adaptada da referência 84a].

Catalisadores	Conversão (%)	Seletividade (%)
1%Pd/C	80	70
1%Rh/C	60	45
1%Pt/C	20	50
1%Ru/C	30	10
1%Ir/C	15	10

O emprego de catalisadores à base de paládio, para a hidrodesscloração de compostos orgânicos, é bastante abrangente, indo desde a descloração de compostos orgânicos com estrutura química simples, como os CFCs [101], passando pelas olefinas cloradas [102] e englobando os compostos clorados com estruturas químicas mais complexas, tais como os clorofenóis [103] e os bifenis policlorados [104]. Apesar de toda essa abrangência, ainda não há trabalhos publicados que expliquem, de forma clara, esse bom desempenho dos catalisadores à base de paládio frente aos demais. Isso, provavelmente, se deve ao fato de que o comportamento catalítico dos sólidos contendo paládio depende de muitas variáveis, tais como do tipo de suporte [105], de precursor metálico [106] e do pH do meio reacional [107].

Embora eficiente como fase ativa de catalisadores de hidrodesscloração, o paládio é um metal de custo elevado e, portanto, é importante considerar a relação desempenho catalítico/custo final no momento de decidir sobre o tipo de catalisador que será utilizado num determinado processo de cunho comercial. Diante disso, alguns estudos vêm sendo realizados no sentido de baratear o custo do catalisador. Esses estudos, de um modo geral, têm pesquisado a eficiência do níquel [108,109] e do cobalto [88,89], uma vez que estes representam os metais básicos mais promissores para a preparação de catalisadores ativos na hidrodesscloração de compostos clorados tóxicos. Embora esses metais básicos sejam ativos na reação de hidrodesscloração, a grande desvantagem é que sua atividade catalítica só se manifesta a temperaturas bem acima daquelas necessárias para realizar a hidrodesscloração com catalisadores à base de paládio, ou seja, temperaturas muito superiores à ambiente, da ordem de 300 °C [110]. Assim, perante esse inconveniente, alguns pesquisadores decidiram estudar uma alternativa intermediária, que trata de desenvolver catalisadores bimetálicos à base de paládio, tendo um metal básico como segundo elemento. Nessa empreitada, vários catalisadores foram estudados, dentre os quais destacam-se: Pd-Fe [111,112], Pd-Ni [113,114] e Pd-Co [89,115]. De acordo com MALINOWSKI *et al.* [116], a eficiência desse tipo de catalisador bimetálico depende, primariamente, da existência de uma forte interação entre o paládio e o segundo metal.

Portanto, o paládio aparece como o metal mais indicado para a preparação de catalisadores a serem empregados na hidrodesscloração de compostos clorados tóxicos. No entanto, considerando-se o elevado preço desse metal, as condições de reação e a conversão desejada, dentre outros fatores, pode-se recorrer a alternativas, teoricamente mais baratas,

como o uso de catalisadores à base de metais básicos, ou catalisadores bimetálicos contendo paládio, como ocorre no sistema Ru-Pd/TiO₂ [137].

2.4.2 - A REAÇÃO CATALÍTICA DE HIDRODESCLORAÇÃO

Antes de iniciar o estudo detalhado da hidrodesscloração catalítica, vale a pena ressaltar a importância de estudar esse tipo de reação em fase líquida ou em fase gasosa. Em geral, os resíduos tóxicos se apresentam na forma líquida, então o estudo da hidrodesscloração catalítica em fase líquida é de fundamental importância para os casos onde se pretende extrapolá-lo para aplicações práticas. Por sua vez, a hidrodesscloração catalítica em fase gasosa é importante para se obter, por exemplo, informações cinéticas, empregando para tal, reações modelo.

A hidrodesscloração catalítica de compostos clorados, conduzida em fase líquida, pode ser governada por vários outros fatores, além do catalisador propriamente. Dentre esses fatores, destacam-se: o tipo de solvente empregado no meio reacional [83a,87], a natureza química do substrato [117], a transferência dos reagentes e produtos entre as fases que compõem o meio reacional [118], além das variáveis de reação, como a, temperatura de reação e a pressão de hidrogênio no reator [91,119].

2.4.2.1 - O MEIO REACIONAL DE HIDRODESCLORAÇÃO

A desativação do catalisador metálico pelo ácido clorídrico, formado durante reação é um fato que deve ser considerado na escolha do solvente a ser usado no meio reacional [79]. Nessa escolha, também pesa a baixa solubilidade dos compostos organoclorados em água [14,120], em particular, no caso dos clorofenóis. Assim, vários solventes não aquosos têm sido empregados nos estudos realizados nos últimos anos [87,121,122]. No entanto, o uso desses solventes leva à obtenção de resultados com utilidade restrita ao estudo da hidrodesscloração de compostos clorados dissolvidos em solventes orgânicos. Porém, atualmente, a maior preocupação da sociedade é com relação à contaminação das águas por compostos organoclorados tóxicos, provenientes de fontes diversas [83a,123,124,125]. Desse modo, o uso da água, como solvente presente no meio reacional, é de fundamental importância, uma vez que permite uma avaliação técnica mais realista das propostas para a hidrodesscloração catalítica de organoclorados tóxicos. Contudo, antes de adotar a água como solvente, era necessário resolver o problema da baixa

solubilidade dos compostos clorados nesse solvente. Isso foi feito com base no conhecimento de que, em meio básico, os organoclorados são solúveis em água [126]. Assim sendo, o uso de uma base no meio reacional líquido passou a ser um procedimento convencional, sendo utilizados vários tipos de base [83a,122], apesar de não haver concordância com relação à mais adequada [79]. Dentre todas as opções de bases, o hidróxido de sódio (NaOH) tem se destacado como uma das mais utilizadas, embora existam divergências com relação a estabilidade química do paládio, quando em soluções aquosas da mesma [104,127]. A título de ilustração, a Tabela 3 apresenta o efeito do tipo de base sobre o catalisador 1%Pd/C, o qual foi empregado na hidrodescloração do 2,4-diclorofenol em fase líquida. Este efeito foi avaliado sob temperatura de 30 °C, fluxo de hidrogênio igual a 250 cm³. min⁻¹, velocidade de agitação igual a 1100 rpm, concentração de base igual a 0,025 M e concentração de 2,4-diclorofenol constante em todos os ensaios. No entanto, a possibilidade de corrosão do paládio pelo hidróxido de sódio não é um fenômeno comumente considerado na literatura especializada, restringindo-se apenas a alguns poucos estudos. Isso pode significar que, se houve corrosão em alguns casos, essa poderia estar associada às condições específicas de reação, que foram empregadas nesses estudos. Por exemplo, se o álcool foi utilizado como solvente e o hidróxido de sódio como base, pode haver formação do corrosivo alcóxido de sódio. Além disso, GREENWOOD e EARNSHAW [128] afirmam que o paládio mássico não é atacado pelas bases convencionais. Segundo os autores, esse ataque só acontece quando o metal é posto em contato com óxidos fundidos de metais alcalinos ou com peróxidos.

Tabela 3: Efeito do tipo de base sobre o catalisador 1%Pd/C, empregado na hidrodescloração do 2,4-diclorofenol [83b].

Bases	Atividade inicial (mmolCl.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)
nenhuma	0,9
LiOH	1,5
NaOH	1,7
KOH	1,0
RbOH	1,3
CsOH	1,2

Apesar de ainda não se conhecer, com exatidão, todas as possíveis funções que uma base exerce no meio reacional [79], ao menos duas delas têm sido universalmente aceitas. A primeira é a propriedade de aumentar a solubilidade dos compostos organoclorados em água [83a], e a segunda de servir como capturador de íons cloreto, função essa muito importante, uma vez que esses íons possuem uma grande capacidade de envenenamento dos sítios ativos de paládio [82,83a].

Além do problema da solubilidade dos compostos organoclorados tóxicos em água, e da formação do ácido clorídrico durante a hidrodessorção catalítica, existe também a complexa transferência de massa de reagentes e produtos, através do meio reacional líquido [118,129]. Operar sob condição de limitação à transferência de massa tem como principal desvantagem a redução da taxa de reação, causada pela sub-oferta de reagentes nos sítios ativos. Além dessa desvantagem, uma outra, não menos importante, é a dificuldade de obter dados cinéticos confiáveis, haja vista que sob restrição à transferência de massa, parâmetros importantes, como ordem de reação e energia de ativação, são fortemente influenciados [130]. Daí, surge a importância de considerar a possibilidade da existência ou não de restrições à transferência de massa no meio reacional, naquelas condições escolhidas para conduzir a reação. Tradicionalmente, essa verificação vem sendo feita empregando-se algumas das metodologias padrões [131,132,133]. A informação, assim obtida, pode ser analisada e, se o regime dominante for a restrição à transferência de matéria, é possível modificá-lo, conduzindo-o a operar sob controle da cinética. Para tal, basta manipular algumas variáveis de reação, tais como a taxa de agitação e a temperatura. Sob regime cinético, é então possível otimizar as variáveis de reação, de modo a operar, por exemplo, na melhor condição de atividade e seletividade.

Contudo, embora não reste dúvida sobre a importância dos testes que determinam o regime de operação, sob restrição física ou sob controle cinético, também é fato que existem algumas dificuldades relevantes para empregar esses testes tradicionais [133]. Por exemplo, eles dependem de várias propriedades físicas e fluidodinâmicas do sistema em estudo que, na maioria dos casos, nem sempre estão disponíveis. Isso obriga o pesquisador a recorrer a correlações de caráter geral, muitas vezes de confiabilidade restrita [130]. Assim, o desenvolvimento de metodologias mais simples e eficientes tem sido uma constante ao longo dos anos [132,133]. Neste sentido, o planejamento estatístico de experimentos [134,135] pode ser uma ferramenta de grande valia, particularmente, no

sentido de estabelecer o grau de importância que as variáveis do sistema em análise possuem.

2.4.2.2 - CINÉTICA QUÍMICA DA HIDRODESCLORAÇÃO

Conforme mencionado anteriormente, uma reação química quando catalisada e conduzida em fase líquida, tem como uma de suas principais características a formação de um meio reacional multifásico extremamente complexo. Assim, toda essa complexidade tem tornado o entendimento cinético da hidrodescloração catalítica de compostos organoclorados uma questão das mais importantes. Isso ocorre, principalmente, porque há uma carência muito grande de informações conclusivas a respeito desse tema [79,118].

Conforme já mencionado, a compreensão da cinética química envolvida nas reações de hidrodescloração catalítica depende de vários fatores, tais como: o tipo de catalisador [86,119], a estrutura química do substrato empregado [110,136], além daquelas variáveis ditas convencionais, como a temperatura de reação e a pressão de hidrogênio [137]. Apesar de poder parecer uma situação caótica, de um modo geral, os estudos publicados sobre esse assunto revelaram que existe uma certa concordância com relação a determinados pontos. De acordo com URBANO e MARINAS [79], no caso de compostos organoclorados do tipo aromático, a remoção de átomos de cloro é mais fácil do que naqueles compostos clorados de natureza alifática. Além disso, também se concorda que a facilidade de remoção do halogênio da molécula orgânica não depende somente da natureza química da mesma, mas também do tipo de halogênio a ser eliminado. Nesse caso, a ordem decrescente de facilidade de remoção é a seguinte: $R-I > R-Br > R-Cl \gg R-F$, onde "R" é um radical orgânico qualquer. Embora essa ordem de reatividade possua um paralelismo com a energia de dissociação da ligação carbono-halogênio (Tabela 4), ele nem sempre é válido, uma vez que a presença de grupos doadores de elétrons, próximos da ligação carbono-halogênio, beneficia a cisão dessa ligação, provocando alterações nessa ordem de reatividade [117] (Tabela 5).

Uma outra particularidade das reações de hidrodescloração catalítica é a dependência da taxa de reação com relação ao número e à posição dos átomos de halogênios na molécula do substrato (Figura 10). Segundo SHIN e KEANE [138], existem diferenças nas taxas de hidrodescloração de monoclorofenóis isoméricos, ou seja, no caso do orto, meta e para-clorofenol. Estudando esses clorofenóis, isoladamente ou misturados, os autores constataram que o orto-clorofenol apresentou uma taxa de hidrodescloração bem

inferior àquelas apresentada pelos demais isômeros. De acordo com esses pesquisadores, esse resultado mostra que o impedimento estérico, causado pela proximidade do átomo de cloro do grupo hidroxila, deve ser considerado quando se estuda esse tipo de reação.

Tabela 4: Energia de dissociação homolítica de algumas ligações químicas [79].

Ligações químicas	Energia de dissociação (KJ/mol)
CH ₃ -F	451
CH ₃ -Cl	349
CH ₃ -Br	293
CH ₃ -I	234
CH ₃ -H	439
CH ₃ -CH ₃	368

Além disso, esse estudo também revelou que o efeito indutor causado pelo grupo hidroxila é predominante, face ao efeito ressonante do benzênico. Prova disso, é o fato de que a taxa de descloração do meta-clorofenol foi superior àquela do para-clorofenol. Outra constatação feita por SHIN e KEANE é que quando os monoclorofenóis foram misturados, e essa mistura foi alimentada ao reator, a taxa de descloração do para-clorofenol sofreu um forte declínio ao longo do tempo, diferentemente do comportamento apresentado pelos isômeros orto-clorofenol e meta-clorofenol.

Tabela 5: Influência de grupos doadores de elétrons sobre a hidrodesscloração catalítica [117].

Composto químico	Atividade inicial (moles.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)
PhCH ₂ Cl	3,72 x 10 ⁻²
PhCl	1,60 x 10 ⁻²
ClCH ₂ COOH	1,50 x 10 ⁻⁴
C ₁₀ H ₂₁ Cl	< 10 ⁻⁵

Ph = C₆H₅OH

De acordo com esses pesquisadores, tal comportamento foi o resultado da menor força de interação do para-clorofenol com a superfície metálica, quando comparada às interações das demais formas isoméricas com a superfície.

SHIN e KEANE [110], estudaram a hidrodesscloração catalítica de vários diclorofenóis, além dos monoclorofenóis. Nesse estudo, os autores constataram que os resultados obtidos na hidrodesscloração dos monoclorofenóis também são válidos para o caso da hidrodesscloração dos diclorofenóis. Assim, todos os diclorofenóis que possuíam um dos átomos de cloro na posição orto, apresentaram taxas de descloração inferiores às daquelas dos demais diclorofenóis. No entanto, vale ressaltar que esses resultados foram obtidos com reações em fase gasosa, empregando-se catalisadores Ni/SiO₂ e, que quando as mesmas reações foram conduzidas em meio líquido, empregando-se catalisadores Pd/C, os resultados foram bem diferentes [78]. Além da comprovação do efeito estérico, causado pelo átomo de cloro na posição orto, esse estudo também mostrou que existe uma forma preferencial para a remoção dos átomos do anel aromático. Em geral, os átomos de cloro são removidos em etapas, conforme é ilustrado na Figura 10, porém, se esses átomos estiverem em posições adjacentes, podem ser eliminados de uma só vez. Esse é um resultado muito importante, pois revela que a hidrodesscloração catalítica pode ocorrer de modo direto e/ou por etapas. Diante dessa importante constatação, pesquisadores investigaram a validade dessas formas de remoção dos átomos de cloro empregando moléculas policloradas [109,139], como, por exemplo, o hexaclorobenzeno. Verificou-se que, mesmo diante de moléculas com muitos átomos de cloro, o caminho de remoção preferencial ainda continuava sendo aquele por etapas, particularmente quando os átomos de cloro estão relativamente afastados entre si. Contudo, também ocorre a remoção pelo caminho direto, ou seja, todos os átomos de cloro removidos de uma só vez, principalmente na fase inicial da descloração, quando se tem muitos átomos adjacentes.

O entendimento desses mecanismos de reação é fundamental para aprofundar o conhecimento a respeito da hidrodesscloração catalítica dos compostos organoclorados. No entanto, variáveis que apresentam comportamentos imprevisíveis, como a posição e o número de átomos de cloro presentes na molécula do composto clorado, são responsáveis pela inexistência de um mecanismo único para explicar a hidrodesscloração catalítica. Além dessa variável, pode-se também citar o tipo de substrato (alifático ou aromático) e o tipo de reação (fase líquida ou gasosa), dentre outros fatores [79], que também apresentam

comportamentos imprevisíveis, mas que são fundamentais no estudo cinético da hidrodesscloração. Em resumo, a obtenção de um mecanismo universal para esse tipo de reação ainda não foi possível, porém já se pode estabelecer mecanismos para alguns tipos de hidrodesscloração catalítica.

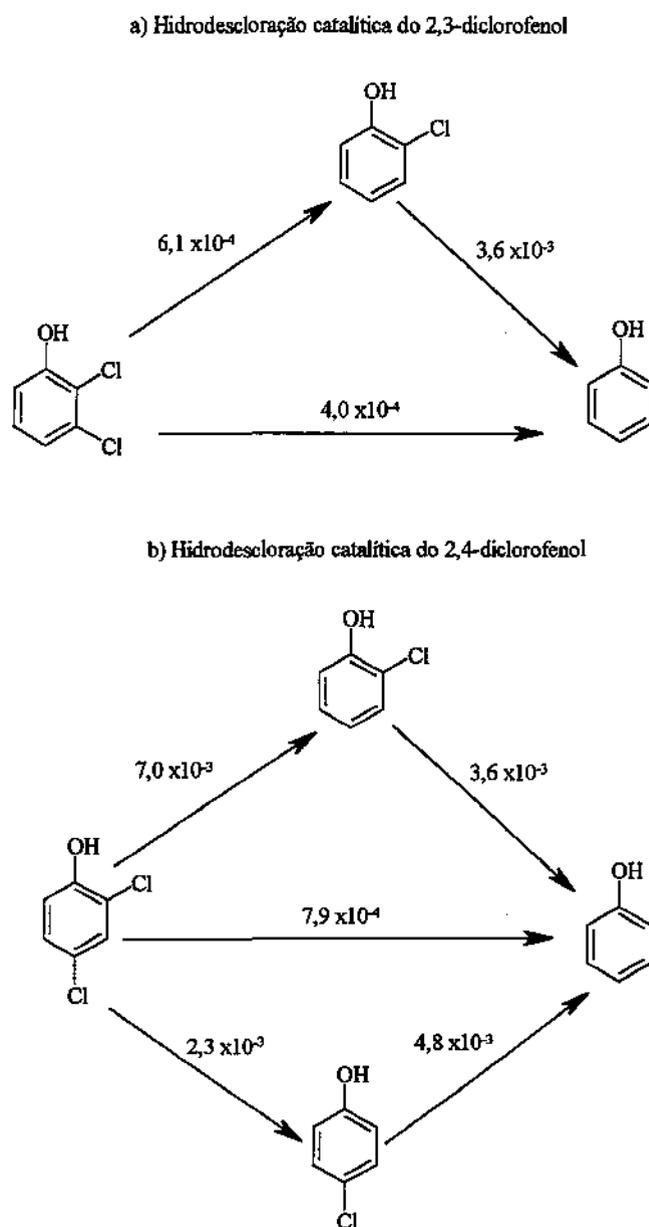


Figura 10: Rotas de hidrodesscloração do diclorofenol com as respectivas constantes da taxa ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) [110].

Desse modo, COQ *et al.* [86] verificaram que, para a hidrodesscloração de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, um mecanismo clássico (Figura 11) do tipo Langmuir-Hinshelwood, onde prevalece a adsorção competitiva dos reagentes pelos sítios ativos, funciona muito bem.

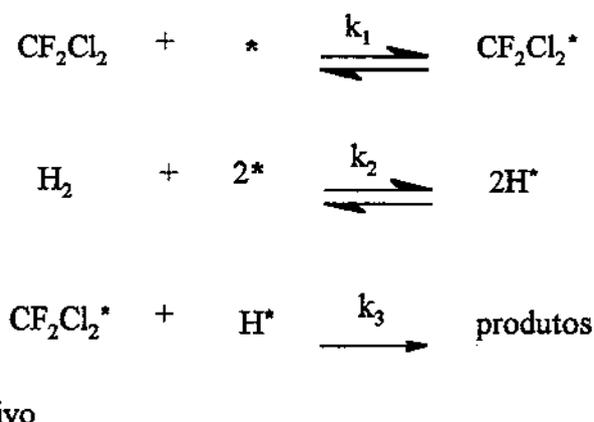


Figura 11: Mecanismo da hidrodesscloração catalítica do CF_2Cl_2 [86].

Além desse mecanismo, um outro que também é bem aceito [119], tanto para moléculas leves, quanto para as de elevado peso molecular, é baseado no mecanismo proposto por Mars e van Krevelen [140] para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos (Figura 12). Esse mecanismo é válido para reações em fase gasosa e é composto por duas etapas importantes: uma etapa de cloração da superfície metálica (etapas 1 e 2) e outra etapa de desscloração dessa mesma superfície (etapa 3). Em síntese, esse mecanismo trata de um processo de oxidação(sujar)/redução(limpar) dos átomos metálicos de superfície. Por esse mecanismo, fica claro que a hidrodesscloração e a desativação do catalisador, pelo ácido clorídrico formado, ocorrem simultaneamente. Porém, a desativação é favorecida pelo fato de que a formação do ácido clorídrico é mais rápida do que a limpeza da superfície metálica [141].

Como já foi dito, esses mecanismos de reação foram propostos para reações de hidrodesscloração conduzidas em fase gasosa e, portanto, não devem ser extrapolados, diretamente, para as reações realizadas em fase líquida. Isso porque há evidências claras de que a hidrodesscloração ocorre por rotas diferentes, a depender do estado físico do meio

reacional [78,110]. Portanto, mesmo com os vários estudos conduzidos em fase gasosa, os resultados obtidos não se estendem às reações em fase líquida. Com relação a essas últimas, embora vários tenham sido os estudos realizados, ainda não existe informações suficientes para explicar, de modo claro, qual é o mecanismo predominante nessas reações.

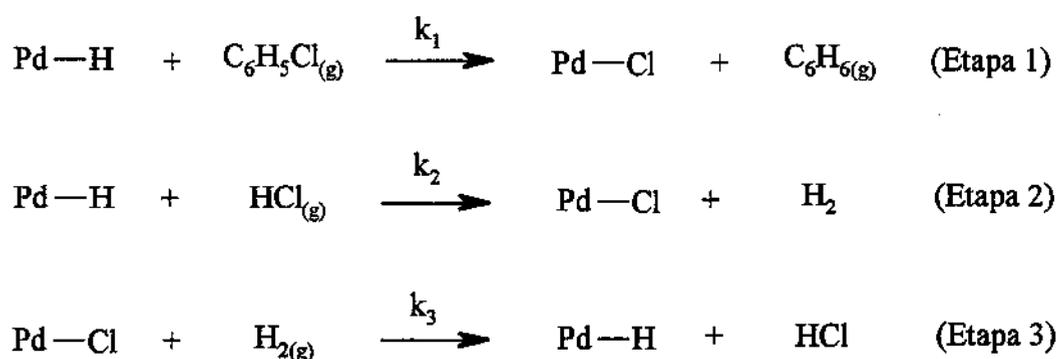


Figura 12: Mecanismo da hidrodesscloração catalítica do $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ [119].

Contudo, em geral, o fato do hidrogênio adsorver dissociativamente é bem documentado e aceito, inclusive quando se trata de reações de hidrodesscloração catalítica [108,119,138]. Por sua vez, com relação ao substrato clorado, esse consenso já não existe. No entanto, sabe-se que sua adsorção sobre a superfície metálica, de modo geral, ocorre através do átomo de cloro [109,136,138]. Além disso, no caso dos organoclorados aromáticos, a depender do sistema catalítico que esteja sendo empregado, há a possibilidade do anel benzênico não sofrer qualquer tipo de ataque, até a saída do último átomo de cloro do mesmo [139]. De acordo com WEISS e KRIEGER [136], compostos organoclorados, contendo insaturações, podem formar espécies químicas polarizadas, através da formação de ligações duplas carbono(-)-cloro(+), onde o átomo de cloro apresenta carga positiva. Assim, esse fato pode explicar a facilidade de remoção do halogênio, descrito anteriormente, que ocorre quando no anel aromático está presente um substituinte doador de elétrons [117]. Essa hipótese da dupla ligação carbono-cloro também pode ser a explicação para o fato da hidrodesscloração catalítica, na maioria das vezes, ocorrer segundo um mecanismo eletrofílico [109]. Portanto, a adsorção dos reagentes sobre a superfície do catalisador, em particular a do substrato clorado, é um dos fatores que dificultam a

compreensão do mecanismo das reações de hidrodesscloração catalítica em fase líquida. Além desse fator, pode-se também citar a força de adsorção do substrato sobre a superfície metálica [101], a natureza das espécies químicas presentes no meio reacional, bem como o pH desse meio, uma vez que tal parâmetro tem influência sobre o ponto isoeletrônico do suporte empregado [142]. No que diz respeito ao suporte, um dos pontos importantes é a capacidade de retenção residual dos reagentes no interior dos seus poros, conforme comentado anteriormente. Por exemplo, a titânia retém quantidades desprezáveis de compostos organoclorados, quando comparada ao carvão ativo [100].

2.4.2.3 - DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES DE HIDRODESCLORAÇÃO

A desativação catalítica é o principal problema levantado pelos críticos da hidrodesscloração catalítica de compostos organoclorados [47,79]. Em geral, essa desativação pode ocorrer pelo efeito nocivo do ácido halogenado, formado como subproduto de reação, sobre os sítios metálicos do catalisador [143,144,145,146]. Além disso, a desativação pode ocorrer pela formação de depósitos de carbono sobre os sítios ativos [147,148], bem como pela sinterização da fase ativa [99,149], ou ainda pela degradação do catalisador, devido à corrosividade do ácido formado [97,150]. Porém, dentre todas essas formas mencionadas, o maior responsável pelas desativações catalíticas é o envenenamento dos sítios ativos pelo ácido halogenado, o qual pode ser combatido pela utilização de uma base no meio reacional. Essa base serve para neutralizar o ácido halogenado formado, levando a um sal halogenado como produto, o qual é muito menos nocivo à fase ativa do catalisador. No entanto, esses sais também podem agir como inibidores da atividade catalítica, hipótese essa restrita a alguns poucos estudos [137,151].

A adsorção do cloro sobre metais é um fenômeno bastante conhecido, particularmente, para os metais de transição [79,152]. No caso das reações de hidrodesscloração catalítica, essa adsorção do cloro influencia e muito o desempenho dos catalisadores. De uma forma geral, o cloro desativa o catalisador pela forte adsorção sobre o sítio ativo, impedindo o mesmo de adsorver as moléculas dos reagentes [119,152]. Essa desativação também pode ocorrer pela reação dos íons cloreto com o metal superficial, originando cloretos metálicos voláteis [84a]. Tanto as reações conduzidas em fase gasosa [84a,86], quanto as reações conduzidas em fase líquida [78,107], podem sofrer desativação catalítica pelo cloro. No caso das reações em fase gasosa, a utilização de reatores de fluxo

contínuo pode amenizar o grau de desativação dos catalisadores [143,150]. A presença dos íons cloreto no meio reacional não afeta somente a atividade catalítica, mas também a seletividade da hidrodesscloração [84a,145]. A escolha adequada do tamanho das partículas metálicas, que devem compor um catalisador eficiente, é importante [86,119]. Em geral, essa escolha recai sobre as partículas grandes, dada a sua maior resistência a desativação pelo cloro.

Por sua vez, a desativação através do mecanismo de deposição de carbono sobre os sítios ativos, embora menos abrangente do que a desativação pelo cloro, também tem sua importância. Isto, principalmente no caso da hidrodesscloração de hidrocarbonetos, onde os depósitos de carbono são bastante comuns. Na maioria das vezes, tais depósitos são os responsáveis pelas mudanças significativas em parâmetros de reação importantes, tais como a atividade e a seletividade dos catalisadores [145,148]. Além desse mecanismo secundário de desativação catalítica, outros, de menor importância, são a sinterização da fase ativa do catalisador e a corrosão da mesma pelo ácido halogenado, formado durante a descloração. Em geral, a sinterização das partículas metálicas pode ser causada pelo ataque do suporte pelo ácido halogenado levando a mudanças estruturais e rearranjo das partículas metálicas no catalisador [99,149]. Esse comportamento depende principalmente das condições de reação empregadas, assim como do tipo de catalisador usado. Já a desativação dos catalisadores, em particular aqueles à base de paládio, pela corrosão da fase ativa metálica e/ou do suporte pelo ácido halogenado, não é um fato incomum [78,150,153]. WIERSMA *et al.* [84a] constataram um comportamento atípico de redispersão metálica, quando estudaram o desempenho de catalisadores de paládio na hidrodesscloração do diclorodifluormetano. Contudo, como já foi dito, esse não representa um problema significativo, uma vez que o uso de uma base no meio reacional ajuda a eliminar o fenômeno da corrosão [104,127].

2.5 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE COMPOSTOS FENÓLICOS CLORADOS

A natureza química dos compostos fenólicos é bastante diversificada, sendo que a classe dos clorofenóis é composta por vinte e um membros, que apresentam uma ampla variação nas suas propriedades físico-químicas. Uma dessas propriedades é a polaridade, que pode variar desde a condição polar (monoclorofenóis) até muito apolar

(pentaclorofenol) [154]. Assim, essa diversidade química torna bastante desafiadora a determinação desses compostos clorofenólicos, particularmente quando presentes em meio aquoso. Essa é uma das razões que tem despertado o interesse dos pesquisadores sobre a análise cromatográfica de clorofenóis em meio aquoso [155,156]. De um modo geral, a separação cromatográfica dos compostos fenólicos clorados é normalmente realizada por meio da cromatografia líquida ou gasosa. No entanto, nenhum método oficial para a análise de compostos fenólicos, ou seja, certificado por órgãos competentes como ASTM ou ISO, emprega a cromatografia líquida [157]. Isso ocorre porque os métodos oficiais são antigos, embora, nos últimos anos, esse comportamento vem sendo modificado. Atualmente, a utilização de métodos cromatográficos, fundamentados na cromatografia líquida, é uma realidade [154,158].

Os métodos de quantificação de clorofenóis, baseados na cromatografia gasosa, possuem características importantes, como a elevada sensibilidade, graças ao tipo de detectores empregados (FID, ECD e MS). Por outro lado, peca nos quesitos de complexidade e tempo de análise. Isso ocorre porque esses métodos requerem uma etapa de preparação prévia à análise das amostras [158]. Essa etapa prévia diz respeito à limpeza/concentração da amostra, uma vez que essa, em geral, está inserida numa matriz. Para isso, é muito comum a utilização de extrações líquido-líquido ou então líquido-sólido. Além disso, durante essa etapa prévia, também é feita a derivatização dos clorofenóis, de modo a facilitar a dessorção dos mesmos da fase estacionária da coluna cromatográfica [154]. Embora alguns pesquisadores [159,160] afirmem que é possível a injeção direta de amostras contendo clorofenóis, ou seja, sem que a mesma seja derivatizada, a derivatização é considerada pela maioria dos estudiosos do assunto como sendo fundamental [161,162,163,164]. A importância da derivatização se deve ao fato de que a elevada polaridade de alguns clorofenóis promove uma adsorção muito forte sobre a fase estacionária da coluna cromatográfica, o que dificulta a realização de análises quantitativas [154,165].

Existem várias metodologias para realizar a derivatização de clorofenóis [166]. No entanto, a metodologia mais comum é aquela que utiliza a reação de acetilação do clorofenol pelo anidrido acético, transformando-o num éster, que dessorve muito mais facilmente da fase estacionária da coluna cromatográfica do que a molécula polar do clorofenol [165,167].

Por sua vez, a quantificação de clorofenóis, com base na cromatografia líquida, vem sendo uma alternativa bastante requisitada [168,169,170]. Esse método de quantificação passou a ser mais utilizado pelo fato de ser mais adequado para análise de amostras aquosas, dispensando, vantajosamente, a derivatização das amostras. Além disso, o espectrômetro de massas, detector mais sensível quando se fala em cromatografia líquida, teve seu preço mais acessível nestes últimos anos [154].

As metodologias empregadas para as análises de clorofenóis relacionados às reações catalíticas, diferentemente de outras áreas da química, não são divulgadas com riquezas de detalhes, na maioria das vezes, o que dificulta a sua reprodução por outros pesquisadores. Além disso, embora os pesquisadores, que estudam a análise de clorofenóis em meio aquoso, recomendem fortemente a derivatização das amostras a serem analisadas por cromatografia gasosa, tal recomendação é raramente observada na área de catálise [103,147,171,172]. Muitos estudos que empregam catalisadores e monoclorofenóis como reagente, necessitam de analisar, não apenas o monoclorofenol, como também o fenol formado durante a reação química. Compostos químicos como esses são muito polares e, segundo KNUTSSON e JONSSON [154], são difíceis de analisar empregando a cromatografia gasosa, sem que antes se faça uma derivatização dos mesmos. Assim, o emprego dessas metodologias de análise de clorofenóis de forma tão diferenciada, é no mínimo contraditório.

2.6 - OS PLANEJAMENTOS DE EXPERIMENTOS E AS REAÇÕES CATALÍTICAS

O conteúdo que será apresentado neste item (1.6) foi escrito com base na referência [134] e tem por objetivo fornecer uma visão sucinta das técnicas de planejamento de experimentos. Elas são ferramentas extremamente úteis, para os casos onde se quer estudar muitas variáveis, de modo sistemático e com elevado grau de confiança. Essa é uma característica comum dos problemas abordados em catálise, particularmente, nos estudos cinéticos e de avaliação das condições operacionais, quando se tem um sistema reacional ainda pouco estudado. Desse modo, trabalhar com experimentos planejados pode ser de grande valia, notadamente determinadas situações que surgem, comumente, na área de catálise.

2.6.1 - INTRODUÇÃO

De acordo com Montgomery [173], o planejamento de experimentos é um teste ou uma série de testes, onde são feitas mudanças propositalmente nas variáveis de entrada de um determinado sistema, de tal modo a observar e identificar as razões para as mudanças nas variáveis de saída desse sistema (Figura 13). Os planejamentos experimentais são uma ferramenta que possibilita conhecer o comportamento de um determinado sistema, quando perturbado na sua entrada. Em outras palavras, escolhe-se uma variável de entrada, a qual é denominada de **fator** na linguagem dos planejamentos, e faz-se variá-la entre dois valores conhecidos, os quais são chamados de **níveis**. Na saída do sistema, mede-se o efeito dessa variação sobre a variável de saída, conhecida como **resposta**. Esse procedimento pode ser feito para mais de um fator e mais de uma resposta. Assim, com esse procedimento é possível estabelecer a relação matemática que possa existir entre os fatores e as respostas, dentro da faixa de variação empregada.

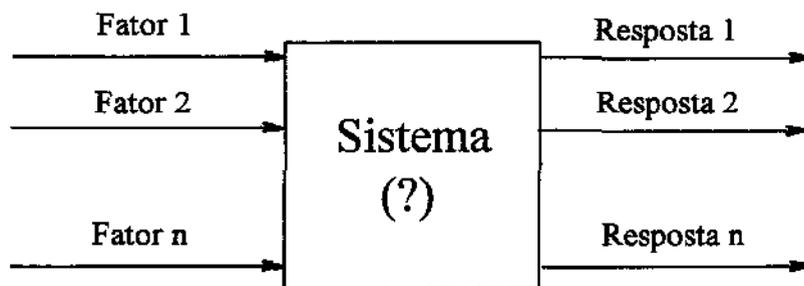


Figura 13: Esquema representativo da relação entre os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída) [adaptado da referência 134].

As técnicas de planejamento de experimentos têm um papel importante no desenvolvimento dos mais variados processos produtivos, bem como têm sido fundamentais para a otimização de processos já existentes. A aplicação dessas técnicas pode resultar em processos mais rentáveis, produtos em conformidade com os requerimentos do controle de qualidade e em redução no tempo de produção. Além disso, elas possuem metodologias simples, requerem um número mínimo de experimentos, conhecimentos matemáticos/estatísticos básicos e podem fornecer resultados com elevado

grau de confiabilidade. Contudo, como tudo na natureza, as desvantagens também existem. Por exemplo, deve-se ter bastante atenção, no momento de escolher o planejamento experimental mais adequado, pois agindo assim, pode-se evitar que a influência de fatores não considerados possa mascarar as respostas obtidas, o que poderia conduzir a interpretações equivocadas. Um outro ponto relevante, diz respeito à escolha dos níveis, dentro dos quais o fator vai variar. Essa faixa de variação não pode ser muito estreita, sob pena de não influenciar a resposta, mensuravelmente, nem muito ampla, sob risco de ocorrer um afastamento excessivo do ponto de interesse. Isso pode ser fundamental, notadamente, no caso de se querer otimizar a resposta.

A utilização das técnicas de planejamento de experimentos, de modo proveitoso, depende de conhecimentos básicos de álgebra, tais como vetores e matrizes, além de conhecimentos básicos de estatística, tais como média, desvio padrão, intervalos de confiança, análise de variância e análise de regressão. Dada a diversidade de situações, onde os planejamentos de experimentos podem ser empregados, não existe uma sequência fixa a ser seguida para planejar um experimento. No entanto, de um modo geral, inicia-se fazendo uma triagem dos fatores que se deseja estudar. Essa é uma etapa de muita importância, principalmente, quando se tem muitos fatores envolvidos, como é o caso dos estudos na área de catálise. Sempre há possibilidade de que nem todos esses fatores influenciem, de modo significativo, a resposta analisada. Isso significa dizer que é possível fazer economia de tempo e de reagentes, sendo que de uma maneira geral, economizar é o lema de quem usa as técnicas de planejamento de experimentos.

A mencionada triagem dos fatores pode ser feita empregando a técnica de planejamento mais simples, ou seja, planejamento fatorial fracionário, a qual é um caso particular da técnica de planejamento fatorial completo. Esse fatorial fracionário emprega, apenas, dois níveis para cada fator e investiga o sistema fazendo uso de somente uma fração dos experimentos que seriam necessários se fosse utilizado um fatorial completo. Daí, a razão pela qual esse tipo de planejamento é o mais adequado para ser utilizado nessa etapa de triagem. Na sequência, conhecidos os fatores que realmente têm efeito sobre a resposta, e descartados os demais, passa-se à etapa de avaliação da influência desses fatores selecionados, de modo mais detalhado. Para tal, emprega-se os planejamentos fatoriais completos. Nessa etapa, em geral, os experimentos são feitos em replicatas, de modo que se possa estimar o erro experimental envolvido nas medições. A última etapa é a modelagem

dos pontos experimentais, através da análise de regressão. Essa modelagem, nada mais é do que a construção de modelos matemáticos, seguida de uma avaliação comparativa desses modelos, face aos resultados experimentais. Para tal, as estimativas de erro, calculadas na etapa anterior, são muito importantes. Isso porque nessa avaliação dos modelos, uma ferramenta estatística fundamental é a análise de variância (ANOVA), a qual funciona com os dados experimentais e suas respectivas estimativas de erros. Mais uma vez, vale ressaltar que a sequência descrita acima é um caminho bem geral, que pode ser usado no planejamento de um experimento. Porém, em muitas situações, dependendo do objetivo do pesquisador, não há necessidade de se executar todas as etapas.

A descrição acima revela que os planejamentos de experimentos são feitos de forma sequencial, sendo essa uma das suas principais características. A execução em etapas é muito importante, pois permite que o pesquisador analise os dados obtidos e tome decisões sobre o que deve ser feito na próxima etapa. Isso traz à tona uma outra grande vantagem das técnicas de planejamento de experimentos: a flexibilidade. Assim, é possível fazer metade dos experimentos ou até menos, eliminar fatores não significativos, acrescentar novos fatores e deslocar o planejamento para uma região onde seja mais provável encontrar o ponto ótimo, no caso de uma otimização da resposta. A seguir, alguns termos mencionados nos últimos parágrafos, serão definidos e comentados.

2.6.2 - PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Os planejamentos fatoriais são os mais simples, pois o fator é variado somente em dois níveis, o que resulta em poucos experimentos a serem executados, quando comparado aos demais planejamentos. Como exemplo, suponha que um certo pesquisador queira saber como a temperatura e o tipo de catalisador (fatores) afetam o rendimento (resposta) de uma determinada reação química. Ele inicia o trabalho escolhendo os níveis para o fator temperatura (40 °C e 60 °C), bem como para o catalisador (tipo A e tipo B). Assim, para que esse estudo seja executado com base num planejamento fatorial completo, ele terá que fazer experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Isso significa dizer que ele terá que realizar os seguintes experimentos: (40 °C, A), (40 °C, B), (60 °C, A), (60 °C, B), ou seja, o pesquisador terá que realizar quatro experimentos. Portanto, pode-se concluir que se houverem dois fatores, cada qual a ser estudado em dois níveis, como no exemplo acima, serão necessários $2 \times 2 = 4$ experimentos diferentes, sendo esse

planejamento chamado de 2^2 . Essa notação significa que se estudou dois fatores, isso corresponde à base 2, na notação 2^2 e em dois níveis para cada fator, o que corresponde ao expoente 2, na citada notação. No caso geral, onde podem existir "k" fatores, cada um analisado em dois níveis, serão necessários $2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ experimentos diferentes. Assim, esse é um planejamento fatorial completo 2^k . De um modo geral, quando se emprega as técnicas de planejamento de experimentos é muito comum estimar o erro experimental, e isso é feito a partir de ensaios repetidos. Portanto, 2^k experimentos é o número mínimo de experimentos necessários, podendo ser um pouco maior, caso se deseje estimar o erro experimental.

Retornando ao planejamento fatorial 2^2 , citado anteriormente, imagine-se que o pesquisador já realizou todos os experimentos e os apresentou, organizadamente, de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6: Resultados de um planejamento fatorial 2^2 para estudar o efeito da temperatura e do tipo de catalisador sobre o rendimento de uma reação química [134].

Ensaio	Temperatura (°C)	Catalisador	Rendimento (%)		Média
1	40	A	57	61	59
2	60	A	92	88	90
3	40	B	55	53	54
4	60	B	66	70	68

A Tabela 6 apresenta a lista de todas as combinações possíveis dos níveis escolhidos para os fatores em questão. Na linguagem da área de planejamento de experimentos, essa é a forma que originará a **matriz de planejamento**, por exemplo, apresentada mais adiante na Tabela 8, para um outro caso. No que diz respeito ao tipo de fator que pode ser estudado, essa matriz revela uma característica importante das técnicas de planejamento de experimentos. Observa-se que a temperatura é um fator quantitativo, ao passo que o catalisador é um fator qualitativo. Portanto, os planejamentos experimentais possuem mais essa vantagem: eles podem ser empregados para estudar fatores quantitativos e também qualitativos, sem qualquer dificuldade extra.

2.6.2.1 - CÁLCULO DOS EFEITOS

Uma vez que os experimentos foram encerrados, é necessário saber, com base nos dados coletados, como a resposta mudou com a variação dos níveis dos fatores. Em resumo, necessita-se conhecer qual foi o efeito dos fatores sobre a resposta. No caso da Tabela 6, quando se usa o catalisador "A" e se eleva a temperatura de 40 °C para 60 °C (ensaios 1 e 2), o rendimento médio passa de 59% para 90%. Ocorre, portanto, um aumento de $90 - 59 = 31\%$. Quando o catalisador é do tipo "B" (ensaios 3 e 4), o rendimento sobe apenas de $68 - 54 = 14\%$. Isso mostra que o **efeito da temperatura**, ou seja, o que acontece com o rendimento da reação quando se eleva a temperatura de 40 °C para 60 °C, depende do nível em que está o catalisador. O efeito do catalisador, por sua vez, também depende do nível da temperatura. A 40 °C (ensaios 1 e 3) a mudança de catalisador diminui o rendimento médio em 5%. A 60 °C (ensaios 2 e 4), a redução passa a ser de 22%. Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, como neste caso, diz-se que as duas variáveis **interagem**, e, então, pode-se calcular o valor do **efeito de interação** entre elas, como será mostrado adiante.

O efeito principal da temperatura é, por definição, a média dos efeitos da temperatura nos dois níveis do catalisador. Usando a letra **T** para representar esse efeito, e sendo Y_i a resposta observada no i -ésimo ensaio, pode-se escrever:

$$T = \frac{(Y_2 - Y_1) + (Y_4 - Y_3)}{2} = 22,5\% \quad (2)$$

Este valor indica que o rendimento da reação sobe 22,5% , em média, quando a temperatura passa de seu nível inferior (40 °C) para o seu nível superior (60 °C). Esta conclusão, porém, está incompleta. Como foi visto, a temperatura e o catalisador interagem, e não se deve falar do efeito da temperatura sem dizer algo sobre o tipo de catalisador. Na verdade, é necessário interpretar os efeitos dos dois fatores, conjuntamente, para não deixar dúvidas sobre a interação que existe entre eles. Nos planejamentos de dois níveis, costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+) e (-), respectivamente. Usando essa notação, vemos que os ensaios 2 e 4 na Tabela 6 correspondem ao nível (+) da temperatura, enquanto que os ensaios 1 e 3 correspondem ao nível (-). A atribuição desses sinais também pode ser feita para os níveis dos fatores qualitativos. No exemplo em questão, será admitido que o nível (+) corresponde ao catalisador "B". Essa escolha é arbitrária e não afeta as conclusões. Partindo da equação 2, pode-se mostrar que o efeito

principal T é a diferença entre a resposta no nível superior e a resposta no nível inferior desse fator (Equação 3). Esta expressão vale para qualquer efeito principal num planejamento fatorial completo de dois níveis.

$$T = \bar{Y}_+ - \bar{Y}_- \quad (3)$$

Para o catalisador, de acordo com a escolha de sinais feita anteriormente, o nível superior corresponde aos ensaios 3 e 4, enquanto que o inferior aos ensaios 1 e 2. Portanto, o efeito principal do catalisador será, de acordo com a Equação 3, o seguinte:

$$C = \bar{Y}_+ - \bar{Y}_- = \frac{(Y_3 + Y_4)}{2} - \frac{(Y_1 + Y_2)}{2} = -13,5\% \quad (4)$$

Note-se que o efeito é negativo, ou seja, quando trocamos o catalisador "A" pelo catalisador "B" o rendimento *cai* 13,5% em média.

Se não houvesse interação, o efeito da temperatura deveria ser o mesmo com qualquer catalisador. Porém, já se sabe que a situação não é esta. O efeito da temperatura é +31% com o catalisador do tipo A, mas cai para +14% quando se usa o tipo B. Como na ausência de interação, esses dois valores deveriam ser idênticos (a menos do erro experimental), pode-se tomar a diferença entre eles como uma medida da interação entre os fatores T e C. Na verdade, por uma questão de consistência com a definição dos outros efeitos, a metade da diferença é que é, por definição, o **efeito de interação** entre os dois fatores. Usando TxC, ou simplesmente TC, para representar esse efeito, pode-se escrever:

$$TC = \frac{14 - 31}{2} = -8,5\% \quad (5)$$

Note-se que a diferença foi feita subtraindo o valor do efeito T, correspondente ao nível inferior do catalisador (que é o tipo "A", pela convenção de sinais adotada), do valor correspondente ao nível superior (tipo "B"), numa ordem análoga à da Equação 3. Identificando as respostas, de acordo com os ensaios em que foram obtidas, pode-se escrever:

$$TC = \frac{(Y_4 - Y_3)}{2} - \frac{(Y_2 - Y_1)}{2} = \frac{(Y_1 + Y_4)}{2} - \frac{(Y_2 + Y_3)}{2} \quad (6)$$

As Equações 2, 4 e 6 mostram que para calcular qualquer efeito, empregam-se todas as respostas observadas. Cada efeito é a diferença de duas médias. Metade das observações contribui para uma das médias, enquanto a metade restante aparece na outra média. Esta é uma importante característica dos planejamentos fatoriais de dois níveis, onde as respostas obtidas nunca ficam ociosas.

Expressar os efeitos observados na forma de gráficos é muito útil, seja porque facilita a interpretação dos efeitos significativos, seja para reportar os resultados com maior clareza, para pessoas que possuem pouco ou nenhum conhecimento de estatística. Para ilustrar o uso da forma gráfica, considere-se os planejamentos fatoriais 2^2 apresentados a seguir. Na Figura 14, tem-se um fatorial, no qual os fatores não interagem.

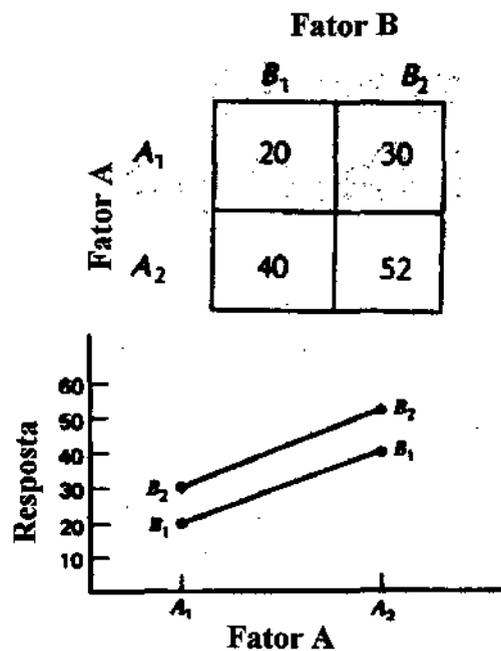


Figura 14: Exemplo de um experimento fatorial 2^2 onde não há interação entre os fatores [173].

Por sua vez, a Figura 15 mostra um caso onde há interação entre os fatores. A propósito, a possibilidade de existir interações entre as variáveis (fatores), as quais podem afetar o comportamento (respostas) de determinado sistema, é um fato desconsiderado quando se emprega o método de investigação univariado. Em outras palavras, enquanto uma variável sofre mudança, as demais são consideradas constantes, sendo que esse processo é repetido

para todas as variáveis que se deseja estudar. Esse método de investigação é o mais empregado nos estudos da área de catálise [174]. Esse método além de carecer de mais experimentos, comparado aos planejamentos experimentais (métodos multivariados), pode gerar resultados falhos, uma vez que não leva em conta os possíveis efeitos de interação entre os fatores, diferentemente das técnicas de planejamento experimentais.

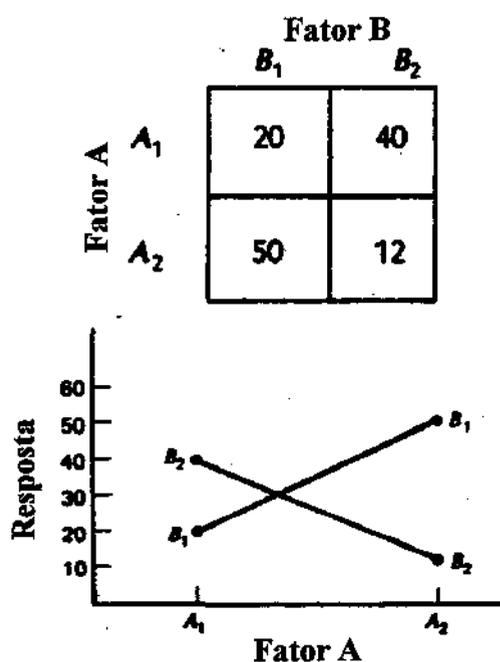


Figura 15: Exemplo de um experimento fatorial 2^2 onde há interação entre os fatores [173].

Conforme mostrado, o cálculo dos efeitos num planejamento de experimentos é uma etapa fundamental. Fazer esse cálculo para um planejamento fatorial com apenas dois fatores é relativamente simples. Contudo, quando se tem "n" fatores, esse cálculo pode se tornar extremamente complexo. A solução para tal dificuldade foi desenvolver um algoritmo, baseado em conhecimentos algébricos de matrizes e vetores, de tal modo que os efeitos pudessem ser calculados computacionalmente, tornando o número de fatores um fato irrelevante. As várias etapas empregadas no desenvolvimento desse algoritmo, para o cálculo dos efeitos, serão apresentadas a seguir. Para ilustrar tal cálculo, utilizou-se como exemplo aquele caso do pesquisador que estudou o efeito da temperatura e do tipo de catalisador sobre o rendimento de uma reação química, já comentado anteriormente.

Primeiramente, a matriz de planejamento (Tabela 6) foi reescrita de forma codificada, ou seja, usando os sinais (+) e (-), conforme convenção adotada anteriormente. Assim, obtém-se:

$$\begin{array}{cc} \text{T} & \text{C} \\ \left[\begin{array}{cc} 40 & A \\ 60 & A \\ 40 & B \\ 60 & B \end{array} \right] & = \begin{array}{cc} \text{T} & \text{C} \\ \left[\begin{array}{cc} - & - \\ + & - \\ - & + \\ + & + \end{array} \right] \end{array} \quad (7)$$

A matriz codificada é geralmente escrita numa **ordem padrão**, de uso tradicional no campo dos planejamentos de experimentos. Por exemplo, adotando a ordem padrão numa matriz de um planejamento fatorial 2^k , essa passa a ter suas colunas sinalizadas, de tal modo que todas elas começam com sinal negativo e estes vão se alternando na primeira coluna, um a um, com os sinais positivos. As demais colunas serão sinalizadas de modo que a última coluna tenha 2^{k-1} sinais negativos, seguidos de 2^{k-1} sinais positivos à matriz codificada. A próxima etapa é a de acrescentar uma primeira coluna com sinais positivos. Essa coluna será a responsável por fornecer a média de todas as respostas. Além dessa, uma outra coluna é adicionada, referente a interação TC. Os sinais dessa coluna são obtidos multiplicando-se, elemento a elemento, os sinais dos fatores envolvidos nessa interação, ou seja, TxC.

$$\begin{array}{cccc} & \text{T} & \text{C} & \text{TC} \\ \left[\begin{array}{cccc} + & - & - & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & + & + & + \end{array} \right] & = & \begin{array}{ccc} \text{T} & \text{C} & \text{TC} \\ \left[\begin{array}{ccc} +1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 \end{array} \right] \end{array} \quad (8)$$

Por fim, considerando Y como sendo o vetor que contém todas as respostas do planejamento experimental e X a matriz de planejamento codificada, pode-se calcular todos os efeitos com uma única equação matricial, ou seja:

$$\begin{bmatrix} 4M \\ 2T \\ 2C \\ 2TC \end{bmatrix} = X'Y \quad (9)$$

Na equação acima, X^t se refere à matriz transposta de X . Assim, aplicando a Equação 9 ao fatorial da Tabela 6, obtém-se:

$$\begin{bmatrix} 4M \\ 2T \\ 2C \\ 2TC \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 59 \\ 90 \\ 54 \\ 68 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 271 \\ 45 \\ -27 \\ -17 \end{bmatrix} \quad (9.1)$$

Os números que acompanham "M", "T", "C" e "TC" revelam que para obter a média global (M), há necessidade de se dividir o valor encontrado (4M) pelo número total de respostas (quatro). De forma semelhante, os demais números, que se referem aos efeitos, também necessitam de divisão, no caso, por dois. Desse modo, obtém-se:

$$\begin{bmatrix} M \\ T \\ C \\ TC \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 67,75 \\ 22,5 \\ -13,5 \\ -8,5 \end{bmatrix} \quad (9.2)$$

Esses resultados são iguais àqueles que foram obtidos quando se empregou as Equações 2, 4 e 6, mostradas anteriormente. Na prática, para calcular os efeitos, o divisor será sempre igual ao número de sinais positivos ou negativos presentes na coluna referente ao efeito a ser mensurado. Isso é bastante lógico, uma vez que efeitos nada mais são do que médias de respostas nos níveis considerados.

2.6.2.2 - PLANEJAMENTOS FATORIAIS FRACIONÁRIOS

Conforme mencionado, no caso de sistemas que tenham vários fatores a serem analisados, é recomendado fazer uma triagem de todos eles, de modo a selecionar somente aqueles que realmente têm efeito sobre a resposta, uma vez que, a depender do número de fatores, o número de efeitos pode ser elevado, conforme se verifica pela Tabela 7. Nesses casos, a técnica mais indicada é o planejamento fatorial fracionário, o qual é um caso particular do planejamento fatorial completo. A notação usada para os fatoriais fracionários é 2^{k-p} , onde "p" representa uma fração do total de experimentos que seriam realizados se fosse empregado um fatorial completo. Por exemplo, nos fatoriais 2^{3-1} e 2^{6-2} , obter-se-á: $2^3 = 8$ experimentos totais e $2^{3-1} = 2^3 \cdot 2^{-1} = 2^2 = 4$, portanto, metade dos experimentos totais. Por sua vez, $2^6 = 64$ experimentos totais e $2^{6-2} = 2^6 \cdot 2^{-2} = 2^4 = 16$, ou seja, um quarto dos

experimentos totais. Dessa maneira, faz todo sentido o uso da palavra fracionário na definição desse tipo de planejamento.

Tabela 7: Número de efeitos principais e de interações em função do número de fatores (k) [134].

k	Ordem						
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª
3	3	3	1	—	—	—	—
4	4	6	4	1	—	—	—
5	5	10	10	5	1	—	—
6	6	15	20	15	6	1	—
7	7	21	35	35	21	7	1

Obs: a ordem de uma interação é o número de fatores envolvidos na sua definição.

A filosofia por trás dos planejamentos fatoriais é a seguinte: estuda-se um número grande de fatores com um número reduzido de experimentos, economizando, assim, tempo e reagentes. Em princípio, isso parece ser muito vantajoso, como realmente o é, num determinado senso. A título de exemplo, um caso ilustrativo será apresentado, onde procurou-se maximizar um sinal analítico (resposta), proveniente da oxidação dos íons Γ pelo H_2O_2 , sob ação catalisadora da espécie $Mo(VI)$. Na realidade, esse planejamento fez parte de um estudo que pretendia desenvolver um método analítico para a determinação de traços de $Mo(VI)$ em plantas. Nesse estudo, variou-se as concentrações de H_2SO_4 , KI e H_2O_2 , além do tempo de reação, em dois níveis. Isso resultou na execução de 16 experimentos, ou seja, trata-se de um planejamento fatorial do tipo 2^4 , conforme mostra a Tabela 8. Os resultados finais, para o citado planejamento, estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 16. Uma análise desses resultados revela que somente os fatores 2, 3 e 4 afetam, significativamente, a resposta e que o efeito causado pelo fator 2 depende do nível em que se encontram os fatores 3 e 4, ou seja, as interações 23 e 24 também são significativas. Essas conclusões foram obtidas, principalmente, com base no gráfico normal, apresentado na Figura 20, o qual será comentado mais adiante.

Com intuítos comparativos, o planejamento empregado no exemplo também foi executado com base no fatorial 2^{4-1} (meia fração), ou seja, empregando somente oito dentre

os dezesseis experimentos utilizados anteriormente para estudar os mesmos quatro fatores. O planejamento fracionário 2^{4-1} , mostrado na Tabela 10, foi construído tomando-se os ensaios assinalados com o símbolo "✓" na Tabela 8, por razão que será apresentada posteriormente.

Tabela 8: Planejamento fatorial 2^4 completo para estudar a ação catalítica do Mo(VI) [134].

		Fator		-	+	
	1	[H ₂ SO ₄], mol L ⁻¹		0,16	0,32	
	2	[KI], mol L ⁻¹		0,015	0,030	
	3	[H ₂ O ₂], mol L ⁻¹		0,0020	0,0040	
	4	Tempo, s		90	130	
Ensaio	1	2	3	4	Resposta ^(a)	
✓ 1	-	-	-	-	52	
2	+	-	-	-	61	
3	-	+	-	-	124	
✓ 4	+	+	-	-	113	
5	-	-	+	-	85	
✓ 6	+	-	+	-	66	
✓ 7	-	+	+	-	185	
8	+	+	+	-	192	
9	-	-	-	+	98	
✓ 10	+	-	-	+	86	
✓ 11	-	+	-	+	201	
12	+	+	-	+	194	
✓ 13	-	-	+	+	122	
14	+	-	+	+	139	
15	-	+	+	+	289	
✓ 16	+	+	+	+	286	

^(a) Sinal analítico x 1.000

Num planejamento fatorial fracionário, o cálculo dos efeitos é realizado do mesmo modo que num fatorial completo. No entanto, como forma de diferenciar um tipo de planejamento

Tabela 9: Resultados do planejamento fatorial da Tabela 8 [134].

Média = 143,31	12 = - 1,13
1 = - 2,38	13 = 2,88
2 = 109,38	14 = 1,13
3 = 54,38	23 = 25,63
4 = 67,13	24 = 21,88
	34 = 9,88
123 = 2,63	
124 = - 2,63	1234 = - 8,88
134 = 5,38	
234 = 0,13	

Obs: os efeitos mais significativos estão sublinhados.

do outro, convencionou-se usar a letra "I" para os efeitos calculados num planejamento fatorial fracionário, conforme é mostrado na Tabela 10. Comparando-se os valores dos efeitos obtidos com o planejamento completo (Tabela 9) àqueles calculados somente com a

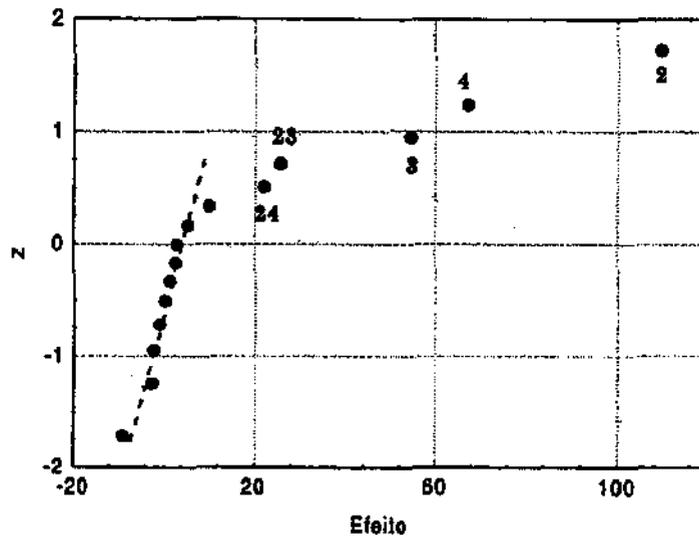


Figura 16: Gráfico normal dos valores dos efeitos calculados para o fatorial da Tabela 8 [134].

meia fração (Tabela 10), verifica-se que as estimativas da média e dos efeitos principais são muito parecidas nos dois casos. Isto significa que se pode estimar muito bem a média e os efeitos principais usando apenas oito ensaios, ou seja, com a metade do esforço necessário para fazer o planejamento completo. Os valores das interações significativas do fatorial completo também estão em boa concordância com os valores l_{123} e l_{124} calculados na meia fração.

Tabela 10: Análise de uma fração meia (2^{4-1}) do planejamento fatorial 2^4 mostrado na Tabela 8 [134].

Ensaio	I	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	Resp.
1	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	52
10	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	86
11	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	201
4	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	113
13	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	122
6	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	66
7	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	185
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	286

Média = 138,87	$l_{12} = 8,75$
$l_1 = -2,25$	$l_{13} = 24,75$
$l_2 = 114,75$	$l_{14} = 26,75$
$l_3 = 51,75$	$l_{23} = 26,75$
$l_4 = 69,75$	$l_{24} = 24,75$
	$l_{34} = 8,75$

Obs: Na matriz acima, os ensaios estão dispostos em ordem aleatória.

Por sua vez, as interações envolvendo o fator 1 estão muito superestimadas, conforme os valores de l_{12} , l_{13} e l_{14} obtidos. A explicação para tal discrepância é a seguinte: com os oito ensaios da meia fração só se pode estimar oito grandezas independentes. Depois do cálculo

da média e dos quatro efeitos principais, restam apenas três graus de liberdade. Esse número é insuficiente para fornecer estimativas independentes de todas as seis interações de dois fatores. Pode-se constatar que, na verdade, $l_{12} = l_{34}$, $l_{13} = l_{24}$ e $l_{14} = l_{23}$. Isto ocorre porque na Tabela 10 as colunas de sinais para as interações 12, 13 e 14 são idênticas às colunas correspondentes a 34, 24 e 23, respectivamente. Apesar disso, a situação ainda pode ser remediada, se for admitido que as interações envolvendo o fator 1 não são importantes (porque o seu efeito principal é desprezível) e, então, pode-se concluir que $l_{12} \cong l_{13} \cong l_{14} \cong 0$. Esses novos valores, juntamente com $l_{23} = 26,75$, $l_{24} = 24,75$ e $l_{34} = 8,75$, são estimativas muito boas das interações de dois fatores, calculadas com as respostas de todos os 16 ensaios.

A construção dos planejamentos fatoriais fracionários é feita de modo similar àquela empregada nos planejamentos fatoriais completos. Para exemplificar, considere-se o planejamento 2^{4-1} . Primeiramente, contrói-se um planejamento 2^3 completo para os fatores 1, 2, 3 e, em seguida, atribui-se ao fator 4 os sinais do produto das colunas 1, 2 e 3. Como consequência, l_{123} e l_4 se tornam idênticos, uma vez que serão determinados pelos mesmos sinais. Na terminologia estatística, diz-se que o emprego da meia fração (2^{4-1}) **confunde** o efeito principal 4 com a interação 123. Em outras palavras, o valor de l_4 (ou l_{123}) é na verdade uma estimativa da soma dos dois efeitos, ou seja, $l_4 = l_{123} = 4 + 123$. Essa sobreposição de valores dificulta o conhecimento de qual, dos dois efeitos, está realmente influenciando a resposta. Essa é a grande desvantagem de se usar fatoriais fracionários, embora existam situações onde é possível se valer de algumas informações, obtidas no próprio planejamento, que permitem superar essa desvantagem, como foi feito no final do parágrafo anterior.

No exemplo acima, a meia fração (2^{4-1}) foi obtida a partir da igualdade expressada pela Equação 10, sendo esse o motivo pelo qual foram escolhidos os ensaios assinalados na Tabela 8.

$$\text{efeito principal 4} = \text{interação 123} \quad (10)$$

A literatura costuma apresentar a relação acima na forma equivalente seguinte: $I = 1234$ (10.1), onde I é o elemento identidade, bastante comum em operações algébricas. Essa relação é obtida multiplicando-se os dois lados da equação 10 por quatro. Nessa forma, o elemento identidade aparece isolado e a expressão passa a ser conhecida com **geratriz** ou **relação geradora** do fatorial fracionário. Ela é suficiente para definir toda a meia fração,

porque permite obter todos os sinais da matriz de planejamento. Assim, cada possível fração de um planejamento completo sempre é definida por um certo número de relações geradoras. Por exemplo, 2^{4-1} é definido por uma geratriz, já o fatorial 2^{6-2} é definido por duas geratrizes, uma para definir o fator 5 e a outra para o fator 6. Um conceito muito importante, associado às relações geradoras, é o de **resolução** do fatorial fracionário. É a partir desse conceito de resolução que, por exemplo, se saberá com quem os efeitos principais se confundirão. Assim, num fatorial com resolução IV, os efeitos principais serão confundidos com interações de três fatores, que devem ser menos significativos do que as interações de dois fatores. Essa hipótese é análoga àquela que se usa quando se decide truncar uma série de potência no segundo termo. Por sua vez, num fatorial fracionário com resolução V, os efeitos principais se confundem com as interações de quatro fatores, muito menos significativas. Isso possibilita concluir que elas são desprezíveis frente aos efeitos principais. Essa conclusão serve, em muitas ocasiões, como solução para o problema do confundimento, comumente encontrado quando se trabalha com planejamentos fatoriais fracionários. Por definição, a resolução de um fatorial fracionário é determinada pelas suas relações geradoras, ou seja, o número de fatores que compõe a relação geradora mais curta será igual à resolução do planejamento em questão.

2.6.2.3 - A IMPORTÂNCIA DA ESTIMATIVA DO ERRO EXPERIMENTAL

Suponha-se que um certo analista químico titulou duas amostras de vinagre, provenientes de fabricantes diferentes e encontrou 3,80 % de ácido acético para a amostra "A" e 4,30 % para a amostra "B". De acordo com a legislação, a concentração química de ácido acético que deve estar presente em vinagres comerciais é 4,0 %. Então, isso quer dizer que o analista deve aprovar a amostra "B", por essa estar acima do limite legal, e reprovar a amostra "A", por essa conter menos ácido do que o mínimo necessário? Racionalmente, não se pode responder a essa questão sem ter uma estimativa da incerteza associada a esses valores. Isso porque cada uma das operações de laboratório, envolvidas na titulação das amostras, está sujeita a erros e esses irão se juntar para influenciar o resultado final e, portanto, as conclusões do analista. Normalmente, qualquer medida está sempre afetada por erros. Se esses erros forem pequenos, podem ser desprezados, se não, corre-se o risco de fazer inferências incorretas, a partir dos resultados experimentais, e possivelmente, chegar a uma resposta falsa para o problema em análise. Para evitar esse

problema é necessário saber como levar, na devida conta, os erros experimentais. Isso é importante não só na análise do resultado final, mas também, e principalmente, no próprio planejamento do experimento, pois não existe análise estatística que possa aproveitar um experimento mal planejado.

Os erros que geralmente acompanham as medidas experimentais são do tipo sistemático e/ou aleatório. Os erros sistemáticos são aqueles que afetam o resultado de forma regular. Felizmente, esses tipos de erros podem ser evitados, bastando um maior cuidado no sentido de manter os instrumentos em perfeito funcionamento e muita atenção na execução do procedimento experimental. Por sua vez, os erros aleatórios são aqueles que, como o próprio nome diz, ocorrem aleatoriamente, ou seja, não têm uma direção preferencial. Por exemplo, no caso da titulação do vinagre (Figura 17), a causa dos erros aleatórios pode ser devida a uma pequena variação no ângulo de leitura da bureta, ou a uma gota que fica na ponta da pipeta, ou ainda a uma tonalidade diferente no ponto de viragem.

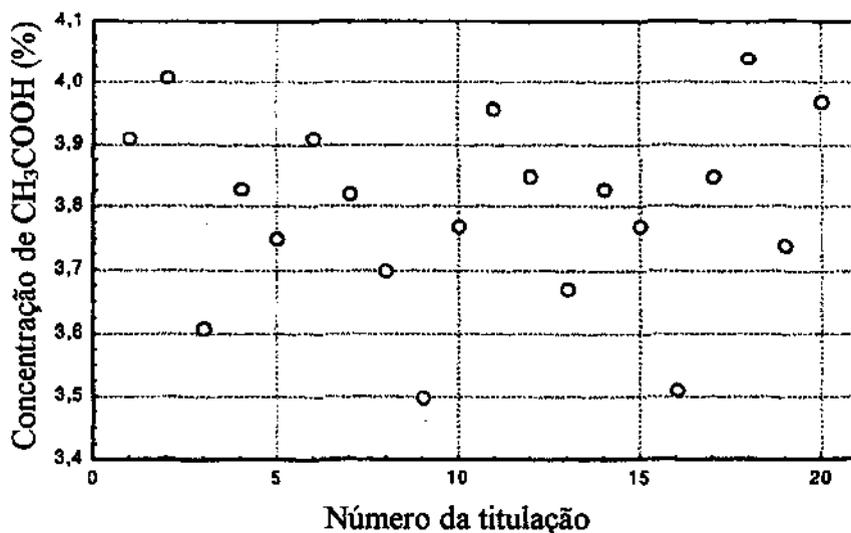


Figura 17: Resultados referentes a vinte titulações feitas numa mesma amostra de vinagre [134].

Portanto, tratam-se de variações que não se pode controlar. Assim, basta refletir um pouco para ver que é impossível controlar rigidamente todos os fatores envolvidos num experimento, por mais simples que seja. Conseqüentemente, qualquer determinação

experimental estará afetada, em maior ou menor grau, por erros aleatórios. Então, ao se desejar chegar a conclusões sensatas, esses erros precisam ser levados em conta, e é por isso que, dentre outros motivos, a estatística é importante. Assim, uma estimativa do erro experimental é fundamental para uma análise correta dos resultados. Uma vez que as técnicas de planejamento de experimentos podem ser utilizadas nos mais variados sistemas existentes, há que se ter bastante atenção, de modo que fatores alheios ao pesquisador não mascarem essa estimativa do erro experimental. Para evitar que isso venha a ocorrer, existem algumas ferramentas importantes que comumente são empregadas, quando se utiliza planejamento de experimentos.

A primeira ferramenta é a **repetição autêntica**, que deve ser realizada sempre que se queira uma estimativa do erro experimental, a partir de replicatas. A palavra "autêntica" significa que todas as etapas do ensaio devem ser repetidas por completo. Por exemplo, desde a limpeza da vidraria, até a separação e a análise do produto final. Isso é extremamente importante, porque se forem feitas repetições impróprias, ou seja, sem incluir a variabilidade total do sistema, os erros vão parecer menores do que o são na realidade. Isso talvez leve o pesquisador a enxergar efeitos significativos onde eles não existem. A segunda ferramenta é a **aleatorização** da ordem de realização dos experimentos. Essa é uma ferramenta que sempre deve ser usada quando se trabalha com planejamentos de experimentos. Ela é extremamente importante, pois ajuda a impedir que fatores indesejáveis, sobre os quais não se tem ciência, contaminem os efeitos que estejam sendo investigados. Por exemplo, suponha-se que uma determinada reação química catalisada possa ser influenciada pela luz e suponha-se também, que uma parte dos experimentos tenha que ser realizados à noite e a outra parte durante o dia. Se for escolhido usar um catalisador do tipo "A" durante o dia, e um catalisador do tipo "B" à noite, estar-se-á confundindo o efeito do catalisador com um possível efeito devido à luminosidade. Assim, se a ordem de realização dos experimentos for sorteada, a probabilidade de um desses fatores afetar uma resposta é a mesma para todas as respostas e, então, sua atuação ficará diluída.

A terceira ferramenta é a **blocagem**, que não é menos importante do que as anteriores. Antes de iniciar uma descrição mais detalhada da blocagem, é importante distingui-la da aleatorização. Na aleatorização, a preocupação é com os fatores que talvez possam influenciar a resposta, mas sobre os quais não se tem conhecimento. Já na

blocagem, sabe-se, desde o início, quais os fatores que podem influenciar a resposta, só que tais fatores não interessam ao pesquisador. Então, isso deve ser considerado no momento de definir o planejamento experimental, de modo a evitar ou minimizar os confundimentos. Depois desses esclarecimentos preliminares, a blocagem já pode ser detalhada e isso será feito, através de um exemplo ilustrativo. Imagine-se que se deseja realizar um planejamento fatorial 2^3 , mas não se tem matéria prima bastante para fazer todos os oito ensaios. Para completar o planejamento é necessário adquirir um novo lote de material, talvez até de um fornecedor diferente. Isto, é claro, introduz mais um possível fator de variação, que precisa ser levado em conta para que as conclusões da investigação não sejam distorcidas. Se o interesse estivesse no efeito da origem do material, seria possível incluí-la como um fator a mais e transformar o planejamento em um fatorial 2^4 , mas este não é o caso. Sabe-se que a origem da matéria prima talvez influencie os resultados, mas os fatores que interessam são os outros três. Como se deve fazer, então, para minimizar o efeito desse quarto fator indesejável?

A aleatorização de todos os ensaios não seria recomendável, porque poderia confundir os efeitos de interesse com o efeito da mudança de matéria prima, mas usando-se uma blocagem, tem-se condições de minimizar esse problema. Suponha-se que cada lote seja suficiente para realizar quatro ensaios, isto é, meio planejamento. Num planejamento 2^3 , o efeito menos importante na hierarquia é a interação 123. Já que a mudança de lote é inevitável, pode-se executar o planejamento de forma a confundí-la com o efeito 123, distribuindo-se as amostras dos dois lotes como, mostrado na Tabela 11. As quatro amostras de cada bloco são atribuídas aos ensaios de acordo com os sinais algébricos da interação 123, e a aleatorização é feita dentro dos blocos, e não no planejamento total. Assim, quando se calcular a interação de três fatores, saber-se-á que no resultado estará embutida uma contribuição devida à variação de um lote para o outro (que pode ou não ser significativa). Em compensação, os efeitos principais e as interações de dois fatores, que em princípio devem ser os mais importantes, estarão livres dessa contaminação. Pode-se entender como isso acontece, examinando o cálculo de um dos efeitos principais. Por exemplo, o efeito 1 é dado por:

$$1 = \frac{(Y_2 - Y_1) + (Y_4 - Y_3) + (Y_6 - Y_5) + (Y_8 - Y_7)}{4} \quad (11)$$

Identificando-se as respostas conforme o lote, pode-se reescrever a equação como:

$$1 = \frac{(B - A) + (A - B) + (A - B) + (B - A)}{4} \quad (11.1)$$

Existem duas diferenças associadas à variação de lote A \longrightarrow B, e outras duas correspondendo a B \longrightarrow A. Se houver alguma influência sistemática associada à mudança de lote, ela será anulada no cálculo final do efeito. A mesma coisa ocorre para os outros efeitos principais e para as interações de dois fatores, e isso vem da ortogonalidade que existe entre todas as colunas de sinais, e também do fato de se ter confundido, propositalmente, a interação 123 com o efeito do lote.

Tabela 11: Planejamento fatorial 2^3 em dois blocos de quatro ensaios [134].

Ensaio	1	2	3	123	Bloco	Lote	Ordem
1	-	-	-	-	I	A	2
2	+	-	-	+	II	B	4'
3	-	+	-	+	II	B	1'
4	+	+	-	-	I	A	1
5	-	-	+	+	II	B	3'
6	+	-	+	-	I	A	4
7	-	+	+	-	I	A	3
8	+	+	+	+	II	B	2'

Obs: os blocos foram escolhidos de acordo com os sinais da interação 123.

2.6.2.4 - ANÁLISE POR MEIO DE GRÁFICOS NORMAIS

Como já foi dito, quando se tem muitos fatores a serem estudados, o ideal é fazer uma triagem nos mesmos, de modo a selecionar apenas aqueles que são significativos. Para isso, o planejamento fatorial fracionário é a escolha mais adequada, no sentido de fazer menos experimentos e obter mais informação. Assim sendo, fazer experimentos em replicatas, para ter uma estimativa do erro experimental, está fora de cogitação. Primeiro, devido ao tempo que seria gasto e, segundo porque, sendo essa uma etapa de triagem, os

resultados obtidos ainda não são conclusivos. Por outro lado, para que se possa atestar a significância de um determinado efeito, com relação a um outro, tem que haver um critério científico eficiente. Tal critério é a **análise por meio de gráficos normais**, ferramenta bastante usada na área de planejamento de experimentos. Essa análise se baseia na noção de probabilidade cumulativa, sobre a qual se tratará a seguir.

Para tratar da probabilidade cumulativa é importante conhecer, inicialmente o que é uma distribuição estatística. Esse tipo de **distribuição** nada mais é do que uma função que descreve o comportamento de uma variável aleatória. Por sua vez, uma **variável aleatória** é uma grandeza que pode assumir qualquer valor, dentro do conjunto de valores possíveis para o sistema a que ela se refere. Nesse momento, é importante lembrar que os erros que realmente interessam, quando se trabalha com planejamento de experimentos, são os erros aleatórios e esses, por sua vez, nada mais são do que variáveis aleatórias. Portanto, podem ser descritos por uma distribuição estatística. A distribuição mais adequada para representar os erros experimentais é a distribuição normal ou Gaussiana, que é definida pela expressão seguinte:

$$f(x)dx = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \times EXP\left[\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx \quad (12)$$

onde:

$f(x)$ = densidade de probabilidade da variável aleatória x ;

μ = média populacional;

σ^2 = variância populacional

Porém, se " x " tiver média zero e a variância for igual a um, na linguagem estatística isso é representado por $x \approx N(0,1)$, e a equação acima tornar-se-á:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times EXP\left(\frac{-x^2}{2}\right) \quad (12.1)$$

Nessas condições, surge a conhecida distribuição em forma de sino, denominada distribuição normal padrão, mostrada na Figura 18.

De posse dessas informações, já se pode falar sobre a probabilidade cumulativa com mais proveito. Considere-se que a variável aleatória " x " tenha seu comportamento

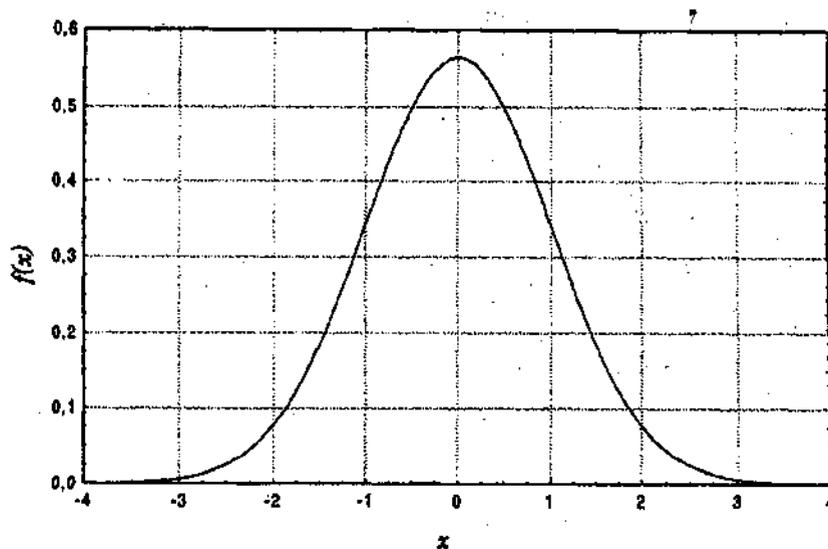


Figura 18: Gráfico da distribuição normal padrão ou curva de Gauss [134].

descrito por uma distribuição normal padrão. Considerando que " x_1 " é um valor numérico específico para a variável " x ", então, denomina-se de probabilidade cumulativa do valor " x_1 ", a área da cauda à sua esquerda (Figura 19).

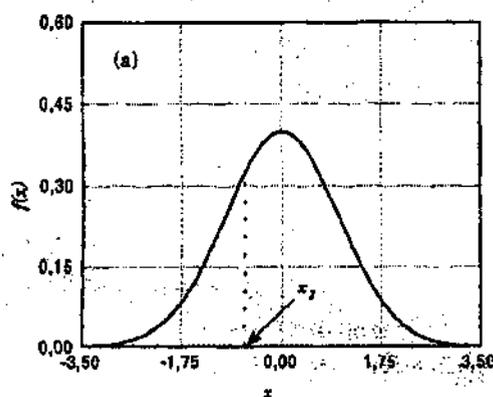


Figura 19: Gráfico de probabilidade numa distribuição normal padronizada [134].

Essa área, que corresponde à probabilidade de se observar um valor de "x" menor ou igual a " x_1 ", aumenta continuamente à medida que "x" se desloca para a direita, tendendo-se para um, que é o valor da área total sob a curva da Figura 19, quando "x" tende para $+\infty$. Um gráfico da probabilidade cumulativa numa distribuição normal é uma curva monotonicamente crescente, em forma de "S" que vai (de forma assintótica) de zero, à esquerda, para um, à direita, como mostrado na Figura 20.

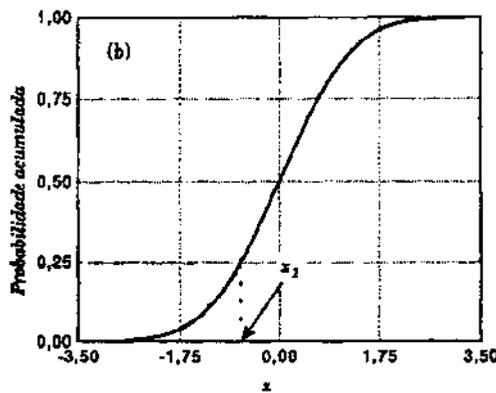


Figura 20: Gráfico da probabilidade acumulada na escala cartesiana usual [134].

A curva da Figura 20 pode ser transformada numa reta, por meio de uma modificação na escala do eixo das ordenadas. Essa modificação consiste em expandir a escala simetricamente em torno do ponto representando 0,5 (isto é, 50% de probabilidade acumulada), de modo a "esticar" as duas pontas do "S" (Figura 21).

O procedimento é semelhante ao que se usa num papel logarítmico. A função $y = \log x$, que num papel milimetrado comum é representada por uma curva, num papel logarítmico passa a ser representada por uma reta. Da mesma forma, se "x" se distribuir normalmente, o gráfico de suas probabilidades acumuladas será uma sigmóide, numa escala cartesiana comum, mas passará a ser uma reta, se a escala vertical for feita de modo a corresponder àquela da Figura 21.

Para facilitar a compreensão do uso de gráficos normais, para a determinação de efeitos significativos em planejamentos experimentais, será apresentado um exemplo

ilustrativo. Considere-se uma amostra aleatória de dez elementos, extraída de uma população normal. Para representar essa amostra num gráfico normal, a primeira coisa que se deve fazer é colocar seus elementos em ordem crescente. Assim, o primeiro elemento será o menor de todos, enquanto que o décimo será o maior. Usando um índice para indicar a ordem de cada elemento, o menor deles será chamado de " x_1 " e o maior de " x_{10} ".

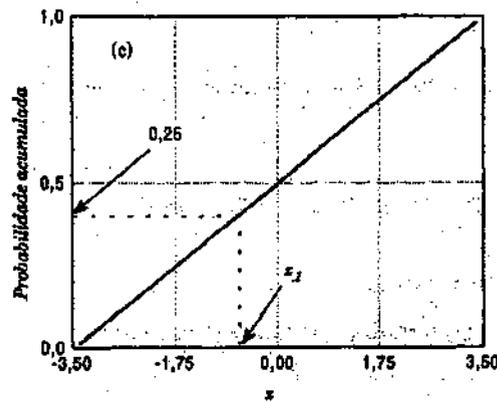


Figura 21: Gráfico da Figura 20 num eixo de probabilidade normal [134].

Como a amostragem foi aleatória, pode-se imaginar que cada um desses dez elementos seja o representante de uma fatia equivalente a 10% da área total da distribuição. O primeiro elemento, que é o menor, representaria os primeiros 10% de cauda à esquerda, o segundo representaria a região entre 10% e 20% e assim por diante. Ao décimo elemento, o maior de todos, caberia a cauda de 10% à direita, isto é, a região indo de 90% a 100% de probabilidade acumulada. Essa concepção está ilustrada, graficamente, na Figura 22. O próximo passo é associar, a cada ponto, a probabilidade acumulada do centro do intervalo que ele representa. Assim, " x_1 ", que está no intervalo que vai de 0 a 10%, corresponderia à probabilidade acumulada de 5%, " x_2 " corresponderia a 15%, x_3 a 25%, e assim sucessivamente, até que para " x_{10} " seria associado à probabilidade de 95%. Num gráfico dessas probabilidades contra os valores " x_1 ", ..., " x_{10} ", usando-se uma escala linear, os pontos devem cair, aproximadamente, sobre uma curva sigmóide, como mostrado na Figura 23a. Mudando-se o eixo para uma escala de probabilidade normal, espera-se que os pontos se ajustem razoavelmente a uma reta, conforme ilustrado pela Figura 23b. Se essas

expectativas não forem confirmadas, pode-se suspeitar que algo está errado com as suposições feitas.

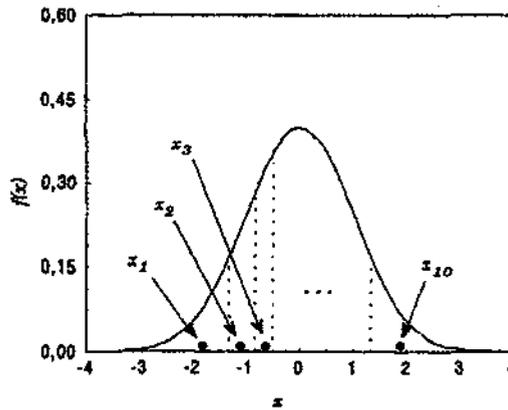


Figura 22: Amostragem aleatória de dez elementos numa distribuição normal padronizada [134]. Obs: Cada elemento representa uma região cuja área é igual a 1/10 da área total.

Essa é uma exposição geral sobre a construção de gráficos normais que, atualmente, podem ser facilmente gerados, através de programas de computador, como, por exemplo, o Statistica [175] e o Chemomatrix [176].

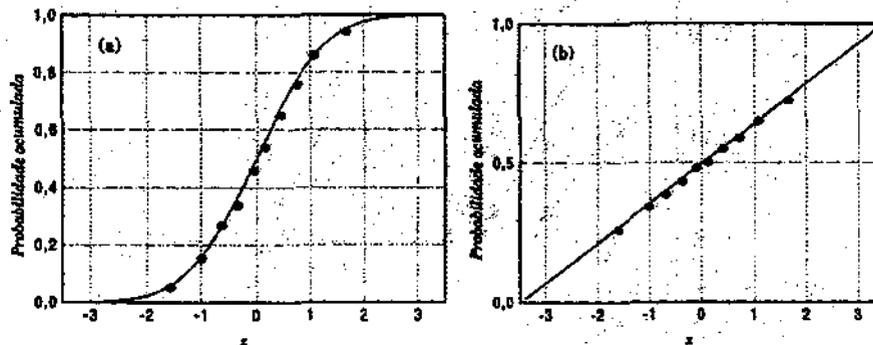


Figura 23: (a) Probabilidades acumuladas para uma amostra de dez elementos, extraídos aleatoriamente de uma população normal padronizada, numa escala cartesiana comum. (b) Os mesmos pontos do item (a), dispostos num gráfico de probabilidade normal [134].

De modo a integrar o exposto com os planejamentos experimentais, um exemplo ilustrativo onde se estudou a influência da temperatura, do tipo de catalisador, da concentração de reagente e do pH do meio reacional sobre o rendimento de uma determinada reação química será apresentado a seguir. Todos os efeitos referentes a esse fatorial estão apresentados na Tabela 12. Suponha-se a situação na qual nenhum dos quinze efeitos apresentados na Tabela 12 exista de fato, isto é, que o verdadeiro valor de cada um deles seja zero. Dentro dessa suposição, os valores numéricos que se obteve devem refletir apenas erros aleatórios do sistema em estudo. Portanto, pode-se considerá-los como uma amostra aleatória retirada de uma distribuição, aproximadamente normal e com média populacional zero. Procedendo-se como no exemplo anterior, dos dez pontos, pode-se traçar um gráfico normal dos quinze valores da Tabela 12 e usá-lo para testar a hipótese de que os efeitos não existem.

Tabela 12: Efeitos calculados para um planejamento fatorial 2^4 [134].

Média:		67,188	
Efeitos principais:			
1 (Temperatura)		22,875	
2 (Catalisador)		-14,125	
3 (Concentração)		8,875	
4 (pH)		0,875	
Interações de dois fatores:			
12	-8,625	13	-0,625
14	0,875	23	-0,625
24	0,875	34	0,375
Interações de três fatores:			
123	0,875	124	-0,125
134	-0,625	234	0,375
Interação de quatro fatores:			
1234	0,375		

O gráfico normal dos efeitos está mostrado na Figura 24, onde "Z" é igual à variável aleatória "x" na sua forma padronizada, ou seja:

$$Z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (13)$$

onde:

x = variável aleatória com distribuição $N(\mu, \sigma^2)$;

Z = variável aleatória com distribuição $N(0,1)$.

Verifica-se, imediatamente, que os pontos centrais se ajustam muito bem a uma reta, que cruza a probabilidade acumulada de 50%, praticamente, sobre o ponto zero do eixo das abscissas. Faz sentido, portanto, considerar que esses pontos vieram de uma população normal de média zero, ou seja, representam "efeitos" sem nenhum significado físico. O mesmo já não se pode dizer dos outros valores, que estão identificados na Figura 24 com os números dos efeitos que representam. Dificilmente se poderia pensar que esses pontos, tão afastados da reta, pertençam à mesma população que produziu os pontos centrais. Então, deve-se interpretá-los como efeitos realmente significativos, e tanto mais significativos, quanto mais afastados estiverem da região central, seja para a direita, seja para a esquerda. Assim, somente os efeitos principais 1, 2 e 3 e a interação 12 são significativos.

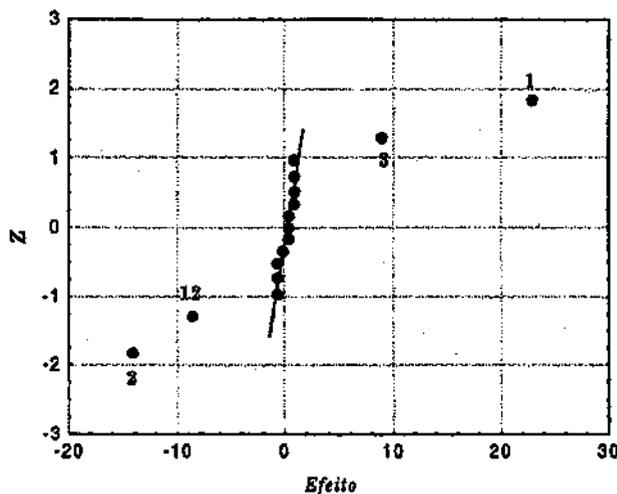


Figura 24: Gráfico normal dos valores da Tabela 12 [134].

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3.1 – CUIDADOS NA MANIPULAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOCLORADOS TÓXICOS

Antes de manipular qualquer reagente químico, em especial aqueles de elevada toxicidade, como os clorofenóis, é imprescindível adotar medidas de segurança básicas, de modo a evitar a autocontaminação, bem como das demais pessoas que trabalham no local. Para isso, é importante manipular os reagentes sempre dentro da capela, usar luvas adequadas [177], proteção para os olhos e o rosto e, principalmente, um respirador com filtro para vapores orgânicos. Além disso, e não menos importante, é que a execução das tarefas, que envolvam a manipulação de compostos organoclorados tóxicos, fora da capela, seja feita em ambientes com boa circulação de ar. Por último, é necessário segregar, adequadamente, os resíduos gerados, até a sua devida destinação final. Cabe ressaltar que a contaminação humana por clorofenóis pode comprometer o funcionamento de órgãos importantes do corpo, tais como, o fígado, os rins e os pulmões [178,179]. Portanto, além das medidas de segurança já citadas, também é importante fazer, anualmente, exames clínicos que comprovem o bom funcionamento dos rins e do fígado [177]. Nos casos de exposição contínua a esses compostos, por tempos prolongados, tem sido recomendado fazer exames mais específicos, como a dosagem urinária de pentaclorofenol [178]. No Estado de São Paulo, tais exames clínicos podem ser feitos no Instituto Adolfo Lutz [180].

3.2 – SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE PALÁDIO

Neste estudo, dois tipos de catalisadores foram empregados, ambos contendo um teor nominal de paládio de 5% em massa. A opção pelo paládio se deve à sua eficiência na descloração de compostos clorados [79]. Num dos catalisadores, o paládio foi suportado em carvão ativo (catalisador 5%Pd/C) e outro em titânia (catalisador 5%Pd/TiO₂). O catalisador 5%Pd/C foi gentilmente cedido pela empresa Degussa (tipo: E101 O/W, carga n^o E1123L), a qual o recomenda para reações de hidrogenólise. Por sua vez, o catalisador 5%Pd/TiO₂ foi preparado para este estudo, conforme procedimento detalhado posteriormente. A opção pelo sistema Pd/C, como catalisador para a hidrodesscloração do pentaclorofenol, foi motivada pelos bons resultados obtidos em diversos trabalhos com esse sistema, amplamente divulgados na literatura [79,84a,88]. Por sua vez, o sistema Pd/TiO₂ foi selecionado porque a titânia é um suporte já bastante estudado pelo nosso grupo de

pesquisa [181,182,183], mas, principalmente, por se tratar de um óxido resistente à corrosão, que o ácido clorídrico presente no meio reacional pode provocar [184,185].

Para preparar o catalisador 5%Pd/TiO₂, utilizou-se uma titânia comercial (Aldrich, 99%) com área superficial específica igual a 15 m²/g e fase cristalina anatase. A titânia adquirida foi peneirada, de modo a selecionar a fração granulométrica entre 37 µm e 88 µm. Essa faixa granulométrica foi escolhida com base na informação de que para partículas de catalisador maiores do que 100 µm, a resistência à transferência de massa interna é dominante [90]. A seguir, o sólido foi seco em estufa à temperatura de 120 °C por um período de 48 horas, de modo a eliminar a água absorvida do ambiente, antes do emprego na preparação do catalisador. O precursor de paládio empregado na preparação do sistema 5%Pd/TiO₂ foi o PdCl₂ (Aldrich, 99%). Tal escolha foi baseada no fato de que o uso de precursores clorados, dependendo do tipo de suporte empregado [82], pode promover a formação de partículas metálicas grandes, as quais são adequadas para as reações de hidrodesscloração. Antes da impregnação com PdCl₂, foi necessário dissolver o precursor metálico, de modo a obter uma solução do sal precursor. Para isso, fez-se uso da experiência descrita por Vogel [186], na dissolução de sais metálicos. Segundo ele, o Pd se dissolve prontamente em água régia, quando tanto íons Pd²⁺, quanto Pd⁴⁺, ou mais precisamente [PdCl₄]²⁻ e [PdCl₆]²⁻, são formados. Quando a solução obtida é evaporada até a secura, há perda de cloro e, tratando-se o resíduo com água bidestilada, obtém-se uma solução de íons Pd (II), que é a espécie mais estável. Portanto, a solução de cloreto de paládio (II) foi preparada por dissolução do PdCl₂ em água régia (volume mínimo necessário), seguida por evaporação, em banho maria, até a secura e solubilização do sólido obtido em água bidestilada.

O método de preparação escolhido foi o da impregnação sucessiva a seco ou incipiente. Essa opção se justifica pelo fato de que esse método permite que praticamente toda a fase ativa depositada no suporte seja retida pelo mesmo, possibilitando, assim, que o teor nominal de metal seja muito próximo ao do real. Além disso, a impregnação a seco é um método de preparação que promove a formação de partículas metálicas grandes, quando comparado a outros métodos [187], o que como já foi mencionado, é uma característica desejável para as reações de hidrodesscloração catalítica. O volume da solução aquosa de paládio adicionada à massa do suporte foi definido com base no volume de saturação da titânia (0,5 mL/g). Assim, volumes iguais da solução foram adicionados, sucessivamente, à

massa do suporte. Entre uma impregnação adição e outra, o seguinte procedimento foi adotado: o primeiro volume da solução aquosa de PdCl_2 foi adicionado ao suporte aos poucos, sob agitação suave e ininterrupta da massa sólida, até a obtenção de uma pasta com coloração homogênea. A seguir, a pasta obtida foi colocada na estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$, até a sua secagem total. Depois de resfriada até a temperatura ambiente, o aglomerado sólido obtido foi macerado em almofariz de ágata, de maneira a obter partículas pequenas do catalisador, sendo esse processo repetido pelo número de vezes necessário para que toda a solução aquosa de paládio tivesse sido adicionada ao suporte.

Depois da impregnação do suporte, o sólido foi submetido aos tratamentos térmicos detalhados a seguir. Primeiramente, o sólido foi submetido a um secagem, onde foi mantido em estufa à $120\text{ }^\circ\text{C}$, por 12 horas. Em seguida realizou-se uma calcinação, a qual consistiu em aquecer o sólido dentro de uma célula de vidro do tipo pyrex, sob fluxo de ar sintético (30 mL/min), desde a temperatura ambiente até $300\text{ }^\circ\text{C}$. Esse aquecimento foi realizado a uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ e uma vez alcançada a temperatura final de calcinação ($300\text{ }^\circ\text{C}$), o catalisador permaneceu por 3 horas nessa condição. Com esse procedimento, obteve-se o catalisador $5\%\text{Pd/TiO}_2$ no estado calcinado. De modo a verificar a existência de algum efeito do tratamento térmico sobre o desempenho do catalisador na hidrodescloração do pentaclorofenol, preparou-se também um catalisador $5\%\text{Pd/TiO}_2$ no estado reduzido (sem prévia calcinação). Esse sólido foi obtido de modo similar ao do catalisador calcinado, partindo-se do sólido $5\%\text{Pd/TiO}_2$ seco a $70\text{ }^\circ\text{C}$ e aquecendo-o uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C/min}$, desde a temperatura ambiente até $300\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de hidrogênio (30 mL/min). Por fim, o catalisador permaneceu por 3 horas à temperatura final de redução de $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Esses procedimentos de secagem, calcinação e redução, no que se refere às condições empregadas para os mesmos, foram definidos com base nos estudos de SALES [188] e de SILVA [152], sobre o sistema Pd/TiO_2 e o suporte TiO_2 , respectivamente.

3.3 - TESTES CATALÍTICOS NA HIDRODESCLORAÇÃO DO PENTACLOROFENOL

Neste estudo, todos os testes catalíticos foram feitos com base num planejamento de experimentos do tipo fatorial. Assim, antes de descrever o procedimento prático adotado na realização desses testes, os detalhes desse planejamento experimental empregado serão apresentados.

3.3.1 – O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para este planejamento, empregou-se o catalisador 5%Pd/TiO₂ calcinado, uma vez que este mostrou-se mais ativo do que os demais catalisadores, em testes catalíticos preliminares, conforme será exposto no próximo capítulo.

Um dos principais objetivos do presente estudo é a determinação das condições adequadas para a avaliação de catalisadores de hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida. Para executar essa tarefa de uma forma rápida, sistemática, reprodutível e com significância estatística, optou-se por utilizar as técnicas de planejamento de experimentos [134,135]. Para tal, em virtude do número de fatores a serem estudados, decidiu-se empregar o planejamento fatorial fracionário 2⁶⁻² com dois blocos (Tabela 13). Assim, pode-se avaliar quais dos fatores em análise, relacionados na Tabela 13, têm influência significativa sobre as respostas investigadas, ou seja, conversão do pentaclorofenol e rendimento de fenol. Na escolha dos fatores a serem avaliados, bem como de seus respectivos níveis, foram utilizadas informações da literatura sobre a hidrodesscloração catalítica de compostos clorados [16,79], juntamente com a experiência adquirida pelo nosso grupo de pesquisa, a respeito das reações catalíticas em fase líquida [181,183,189].

A opção pelos dois blocos do planejamento da Tabela 13, foi feita porque se usou catalisadores oriundos de duas repetições da preparação do catalisador 5%Pd/TiO₂ calcinado. Embora, teoricamente, se trate do mesmo catalisador, na prática, catalisadores obtidos de preparações repetidas, podem apresentar desempenhos diferentes. Isso pode ser particularmente importante neste estudo, onde o processo de preparação do catalisador 5%Pd/TiO₂ calcinado envolve algumas etapas. Assim, se de antemão, já se sabe da existência de um fator que pode ser importante, mas que não interessa estudá-lo, é importante isolá-lo (bloquear). Desse modo, evita-se que o seu efeito possa ser confundido com algum dos efeitos principais que se deseja determinar. No presente estudo, essa blocagem foi feita através do confundimento proposital, do possível efeito de bloco com uma interação de terceira ordem: 124 (Tabela 13). Isso se justifica pelo fato de que, normalmente, as interações de terceira ordem não têm muita importância. Assim, se for observado que a interação 124 é significativa, pode-se concluir que o efeito de bloco existe e deve ser considerado durante a análise dos resultados. Na construção da matriz de planejamento, apresentada na Tabela 13, foram usadas duas relações geradoras, as quais foram sugeridas por BOX *et al.* [135]. Isso assegura que o fatorial, aqui empregado, tenha

Tabela 13: Planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} com dois blocos para o estudo da hidrodessorção catalítica do pentaclorofenol.

Fator		-	+
1	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60	110
2	Pressão de H_2 (MPa)	0,5	2,0
3	Massa de catalisador (mg)	500	800
4	Velocidade de agitação (rpm)	200	1000
5	Concentração inicial de pentaclorofenol (mg/L)	500	1000
6	Tempo (h)	1	3

Efeito de bloco (tipo de catalisador)		1 ^a preparação	2 ^a preparação					
Ensaio	Ordem ^(a)	1	2	3	4	5 ^(b)	6 ^(c)	Efeito de bloco ^(d)
1	1 ^o	-	-	-	-	-	-	-
2	8 ^o	+	-	-	-	+	-	+
3	13 ^o	-	+	-	-	+	+	+
4	10 ^o	+	+	-	-	-	+	-
5	16 ^o	-	-	+	-	+	+	-
6	3 ^o	+	-	+	-	-	+	+
7	5 ^o	-	+	+	-	-	-	+
8	11 ^o	+	+	+	-	+	-	-
9	14 ^o	-	-	-	+	-	+	+
10	9 ^o	+	-	-	+	+	+	-
11	15 ^o	-	+	-	+	+	-	-
12	2 ^o	+	+	-	+	-	-	+
13	4 ^o	-	-	+	+	+	-	+
14	6 ^o	+	-	+	+	-	-	-
15	7 ^o	-	+	+	+	-	+	-
16	12 ^o	+	+	+	+	+	+	+

(a) ordem de realização dos ensaios, (b) $I_5 = 1235$; (c) $I_6 = 2346$; (d) $I_{\text{bloco}} = 124$.

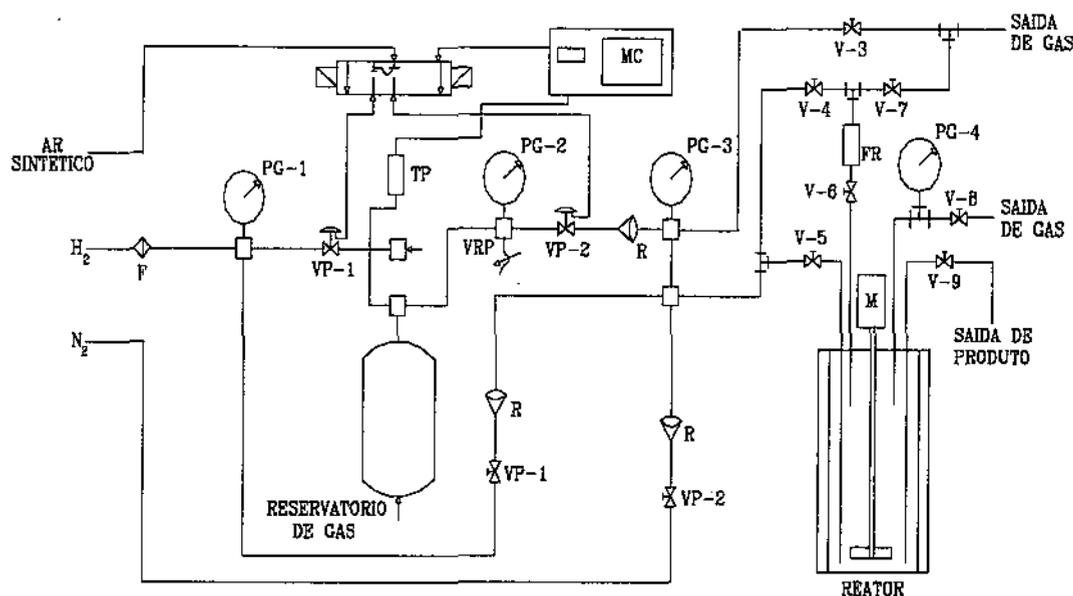
uma resolução IV. Tal resolução é importante, porque garante que os efeitos principais se confundirão com as interações de terceira ordem, o que facilita significativamente a análise final dos resultados.

Por fim, é importante ressaltar que toda a análise estatística realizada neste estudo foi conduzida utilizando o software CHEMOMATRIX, desenvolvido pela equipe do Prof. Dr. Roy Edward Bruns, do Instituto de Química da UNICAMP [176].

3.3.2 - CONJUNTO EXPERIMENTAL PARA OS TESTES CATALÍTICOS

A Figura 25 apresenta, esquematicamente, o conjunto experimental utilizado para a realização dos testes catalíticos de hidrodesscoloração do pentaclorofenol em fase líquida. Os testes foram conduzidos com o objetivo de avaliar o desempenho (conversão e rendimento) dos catalisadores empregados na reação. A montagem experimental é basicamente composta por um reator, um reservatório de gás e seu controlador de pressão, um módulo para controle da temperatura e da agitação, além de um frasco para a introdução de reagentes líquidos no reator. O reator empregado, com capacidade para 300 mL, foi construído em aço inoxidável (AISI 316) e adquirido junto à Parr Instruments Co. O módulo de controle de temperatura e agitação utilizado foi o modelo 4842 do mesmo fabricante. Já o controlador de pressão do reservatório de gás foi o modelo BRGDS da Autoclave Engineers. Por sua vez, o frasco para reagentes líquidos foi construído em aço inoxidável e tem capacidade para 30 mL.

O funcionamento do sistema ocorre fundamentalmente da forma seguinte: o gás de interesse (reagente hidrogênio, neste caso) é alimentado ao reservatório de gás a partir de um cilindro comercial, onde é armazenado a uma pressão que pode ir até 9 MPa. Na seqüência, o gás é enviado para o reator, o qual opera a uma pressão constante, menor do que a do reservatório, de acordo com o valor de pressão desejado. Durante a reação, o reservatório de gás e o reator ficam em comunicação, já que a reação ocorre a uma pressão controlada e constante, sendo o consumo de gás monitorado através da queda de pressão no reservatório de gás.



Legenda

PG-1 a PG-4 = manômetros
 V-1 a V-9 = válvulas-agulha
 MC = controlador do reservatório de gás
 VP-1 e VP-2 = válvulas pneumáticas
 R = válvula de retenção
 RG = reservatório de gás

VRP = válvula reguladora de pressão
 FR = frasco para reagentes
 TP = transdutor de pressão
 M = agitador
 F = filtro de gases

Figura 25: Conjunto experimental para a realização dos testes catalíticos de hidrodescloração do pentaclorofenol.

3.3.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OS TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram feitos de acordo com o procedimento descrito detalhadamente a seguir. Num béquer de teflon[®], pesou-se a massa desejada de pentaclorofenol (Aldrich, 98%). Em seguida, o pentaclorofenol foi dissolvido numa solução aquosa básica 0,35 M de NaOH (Merck, 99%) adicionada ao béquer. Na sequência, todo o conteúdo do béquer foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, que teve o seu volume completado com a solução 0,35 M de NaOH. A seguir, o conteúdo do balão foi transferido para o copo de aço do reator e a esse foi adicionado o catalisador. Por fim, o reator foi hermeticamente fechado e purgado, primeiramente com nitrogênio e, depois, com hidrogênio. Após a temperatura de reação ter sido estabilizada, o reator foi pressurizado

com hidrogênio grau analítico 5.0 (99,999%) e a agitação foi ajustada para o valor desejado, sendo este momento considerado como o início da reação. A cada hora, uma amostra do meio reacional foi coletada, além daquela coletada antes da reação ter sido iniciada. Estas amostras foram analisadas empregando o método analítico descrito a seguir.

3.3.4 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO MEIO REACIONAL

As amostras do meio reacional, coletadas ao longo da reação, foram analisadas por meio de cromatografia gasosa. Para tal, foi empregado um cromatógrafo modelo 5890, Series II da Hewlett-Packard, equipado com detector do tipo FID e coluna capilar OV-1701 (14% cianopropilfenil-86%dimetilsiloxano, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). O cromatógrafo foi operado tendo-se as temperaturas do detector e do injetor ambas iguais a 250 $^{\circ}$ C. A programação de temperatura utilizada no forno das colunas foi a seguinte: início a 100 $^{\circ}$ C, permanecendo a essa temperatura por 0,5 minutos, seguindo-se uma rampa de aquecimento a uma taxa de 16 $^{\circ}$ C/min, até se atingir uma temperatura final de análise igual a 250 $^{\circ}$ C, mantida por 0,7 minutos.

O método analítico, empregado para a análise dos produtos da hidrodescloração do pentaclorofenol, foi desenvolvido durante a realização do presente estudo. Isso porque não foi encontrado, na literatura da área de catálise, nenhum método analítico que fosse adequado à análise de clorofenóis resultantes da reação de hidrodescloração catalítica do pentaclorofenol em fase aquosa. A seguir, o procedimento do método de análise desenvolvido será descrito de modo sucinto. Posteriormente, os detalhes envolvidos na sua concepção, bem como sua avaliação como ferramenta de análise quantitativa serão apresentados e discutidos.

Basicamente, o método analítico emprega uma curva de calibração com padronização interna, construída a partir de seis pontos experimentais. Para a obtenção de tal curva, utilizou-se pentaclorofenol (98%), 2,4,6-triclorofenol (98%), 2,4-diclorofenol (99%), 2-clorofenol (99%), fenol (99%), sendo que todos esses compostos foram adquiridos junto à Aldrich. Além desses padrões cromatográficos, usou-se também o cicloexanol (Riedel-de Haen, 99%), possível produto de reação, o 2-naftol (Vetec, 99%), empregado como padrão interno na análise cromatográfica. Antes de serem injetadas no cromatógrafo, as amostras, a serem analisadas, foram derivatizadas através da acetilação

dos fenóis pelo anidrido acético (Merck, 98,5%). Os ésteres fenólicos, obtidos por meio da acetilação, foram extraídos da fase aquosa com hexano (Merck, 98%). A derivatização dos clorofenóis foi realizada num tubo de ensaio de vidro, com capacidade para 20 mL, dentro do qual foram colocados 0,5 mL da amostra coletada do meio reacional, 4,5 mL de uma solução tampão (NaHCO_3 - 0,8 M/ NaOH - 1,6 M), a qual mantém o pH entre 9-10, 1 mL de hexano, além do padrão interno 2-naftol. Em seguida, o tubo de ensaio foi agitado por 3 minutos e por fim, usando-se uma microseringa com capacidade para 1 μL , retirou-se a quantidade de fase orgânica necessária para a injeção no cromatógrafo.

3.3.5 - DESEMPENHO CATALÍTICO

A partir dos valores das concentrações determinadas para os diferentes componentes presentes no meio reacional, obtidos por intermédio da cromatografia gasosa, calculou-se a conversão de pentaclorofenol (X) e o rendimento de fenol (R). A conversão é uma medida de fácil compreensão, da atividade catalítica, enquanto o rendimento expressa a seletividade do catalisador para a obtenção do produto desejado. As expressões adotadas nos referidos cálculos foram as seguintes:

$$X(\%) = \frac{[\text{PCF}]_0 - [\text{PCF}]_t}{[\text{PCF}]_0} \times 100 \quad (14)$$

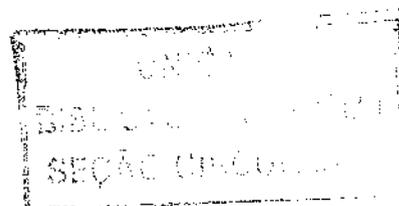
$$R(\%) = \frac{[\text{FOH}]_t}{[\text{PCF}]_0 - [\text{PCF}]_t} \times 100 \quad (15)$$

onde:

$[\text{PCF}]_0$ é a concentração de pentaclorofenol no início da reação (tempo zero), e $[\text{PCF}]_t$ e $[\text{FOH}]_t$ são, respectivamente, as concentrações de pentaclorofenol e fenol para um dado tempo de reação.

Capítulo 4

Resultados e Discussão



4.1 – DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE CLOROFENÓIS

Nos estudos envolvendo reações catalíticas, uma boa análise quantitativa do meio reacional é de fundamental importância para avaliar o desempenho dos catalisadores em questão. Portanto, buscou-se, na literatura específica sobre catalisadores heterogêneos, um método analítico cromatográfico, descrito com clareza, específico para a análise de clorofenóis. Nos estudos reportados na literatura, a técnica analítica dominante, quando se trata da hidrodesscloração de clorofenóis, tem sido a cromatografia gasosa com as amostras do meio reacional sendo injetadas diretamente no cromatógrafo, sem qualquer tratamento prévio [103,147,171,172]. Essas informações foram inicialmente a base para a definição do procedimento analítico a ser empregado na quantificação dos clorofenóis e demais substâncias químicas envolvidas neste estudo catalítico. Então, diante desses fatos, e considerando-se a infraestrutura analítica disponível, concluiu-se que, em princípio, não haveria nenhum problema para analisar as amostras coletadas durante a hidrodesscloração catalítica do pentaclorofenol em fase líquida.

Assim, procedeu-se da maneira tradicionalmente adotada em cromatografia gasosa, ou seja, a injeção dos padrões cromatográficos, seguida de ajustes da temperatura do forno e da pressão do gás de arraste, visando obter uma boa separação dos componentes. Por fim, construiu-se uma curva de calibração, padronizada internamente. Porém, quando foram analisadas amostras padrão contendo os possíveis componentes do meio reacional, com o intuito de verificar a confiabilidade da curva de calibração, constatou-se que havia diferenças significativas entre as concentrações reais e aquelas obtidas através da cromatografia. Diante desse resultado, a curva de calibração, juntamente com o teste quantitativo de verificação, foram repetidos por mais duas vezes, tendo-se constatado o mesmo problema em todas as repetições. Portanto, os resultados obtidos atestaram a ineficácia do método analítico que se estava empregando.

Com o intuito de solucionar o problema analítico em questão, consultou-se a literatura na busca de informações a respeito das propriedades físico-químicas dos clorofenóis. Então, verificou-se que esses compostos têm, como características, uma elevada polaridade e baixa pressão de vapor [154,162,164]. Tais características são a principal causa das dificuldades analíticas inicialmente observadas, uma vez que a elevada polaridade dos clorofenóis faz com que seja forte a sua adsorção na fase estacionária da

coluna cromatográfica. Além disso, a baixa volatilidade desses compostos também contribui para retê-los em tal fase. Desse modo, houve a necessidade de buscar uma solução para esse problema da retenção dos componentes pela coluna. Primeiramente, decidiu-se discutir essa questão com o Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, docente e pesquisador do IQ/UNICAMP, tendo em conta a sua grande experiência na análise de compostos organoclorados dispersos em água. Além disso, consultou-se novamente a literatura, com o objetivo de localizar métodos cromatográficos de análise para compostos fenólicos em ambientes marítimos e/ou fluviais [154,158,167], visto que se trata de uma área de pesquisa abrangente e diversificada, no que se refere às técnicas analíticas.

De acordo com o Prof. Jardim, compostos dessa natureza apresentam uma forte tendência a serem retidos pela coluna cromatográfica, porém segundo o mesmo, esse problema de retenção poderia ser resolvido com a derivatização prévia das amostras a serem analisadas. Com efeito, a literatura consultada revelou a existência de vários estudos, onde os clorofenóis foram analisados empregando-se uma combinação de cromatografia gasosa com a derivatização das amostras [163,167,190,191]. Então, selecionou-se um método de análise cromatográfica, dentre os disponíveis, o qual foi adaptado ao caso do presente estudo. Nesse processo de seleção, um fator considerado importante foi o tempo gasto com o procedimento da derivatização, uma vez que, normalmente, trata-se de um processo muito demorado. Assim, o método de análise cromatográfica escolhido foi aquele empregado por ABRAHAMSSON e XIE [167], para a determinação de clorofenóis em águas. Além da questão do tempo de execução, outros fatores tais como simplicidade, eficiência e infraestrutura disponível, também foram considerados para essa escolha.

A adaptação do referido método de análise ao presente estudo, em princípio, pareceu ser relativamente simples, mas finalmente acabou se revelando relativamente complexa. Dentre os motivos para tal complexidade, deve-se citar, a dificuldade em controlar o pH da reação de derivatização dentro da faixa adequada, bem como as incertezas com relação à quantidade de agente derivador (anidrido acético) e o tempo de agitação que deveria ser observado na etapa de acetilação. Em razão disso, numerosas análises cromatográficas tiveram que ser realizadas, o que consumiu parte significativa do tempo utilizado nos trabalhos do presente estudo.

A seguir, o método de análise cromatográfica desenvolvido será descrito em detalhes. O método de análise desenvolvido envolve basicamente a derivatização

(acetilação) dos clorofenóis pelo emprego do anidrido acético, em meio aquoso básico tamponado. A acetilação tem que ser realizada em pH quase constante, na faixa 9-10, de modo a assegurar a formação dos ânions clorofenolatos [167]. Os experimentos mostraram que um tempo de agitação igual a 3 minutos foi suficiente para completar a acetilação, seguida da extração, com hexano, dos ésteres fenólicos formado. A reação de acetilação, representada na Figura 26 para o caso do fenol, permite a transformação dos compostos fenólicos em ésteres, os quais possuem maior volatilidade e menor polaridade do que os compostos não acetilados. Assim, esses ésteres podem ser qualificados e quantificados de forma mais confiável.

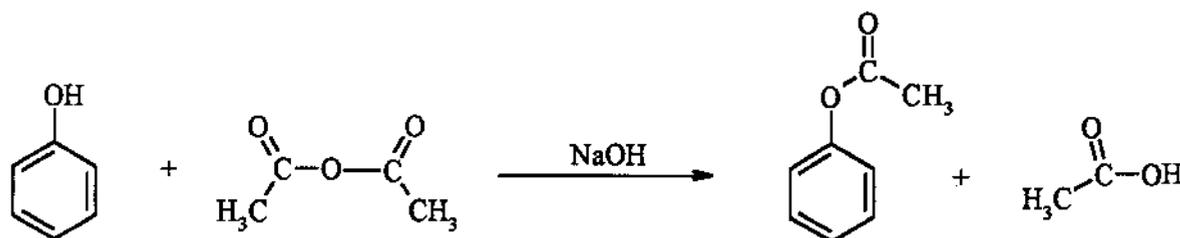


Figura 26: Reação de derivatização (acetilação) do fenol

Embora a derivatização representasse a solução para o problema da retenção dos clorofenóis pela coluna cromatográfica, tal procedimento também trouxe algumas dificuldades importantes para a sua implementação. A primeira delas foi a manutenção do pH da acetilação na faixa adequada (entre 9 e 10), considerada ideal para que a reação ocorra. De fato, essa condição é de fundamental importância, porque, em meio básico, há a ocorrência simultânea de duas reações: a acetilação dos fenóis (reação desejada) e a formação indesejada de ácido acético, via reação de hidrólise do anidrido acético, mostrada na Figura 27.

Como consequência disso, a quantidade de anidrido acético, a ser utilizada, também passou a ser uma variável muito importante. Em virtude da quantidade ótima de anidrido acético não poder ser conhecida de imediato, visto que ela varia muito, a depender das condições de análise empregadas [163,165], procedeu-se à determinação da mesma.

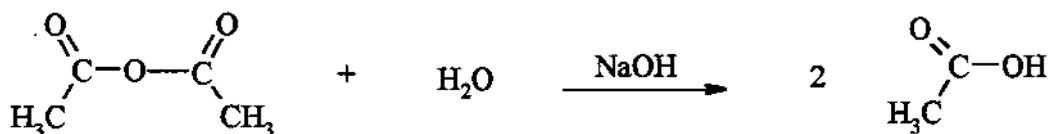


Figura 27: Hidrólise do anidrido acético.

Os resultados obtidos nessa determinação estão apresentados na Figura 28. Essa figura revela que, embora o anidrido acético deva ser usado em excesso, no meio reacional [163], sua quantidade não pode ser muito elevada, sob risco de se promover uma maior formação de ácido acético, o que diminui o pH do meio e, conseqüentemente, favorece a reação de hidrólise, em detrimento da reação de acetilação. Com relação à Figura 28, é importante ressaltar que o gráfico, nela contido, foi construído para um único composto químico, visto que, os demais componentes da hidrodesscloração catalítica do pentaclorofenol apresentaram comportamento similar.

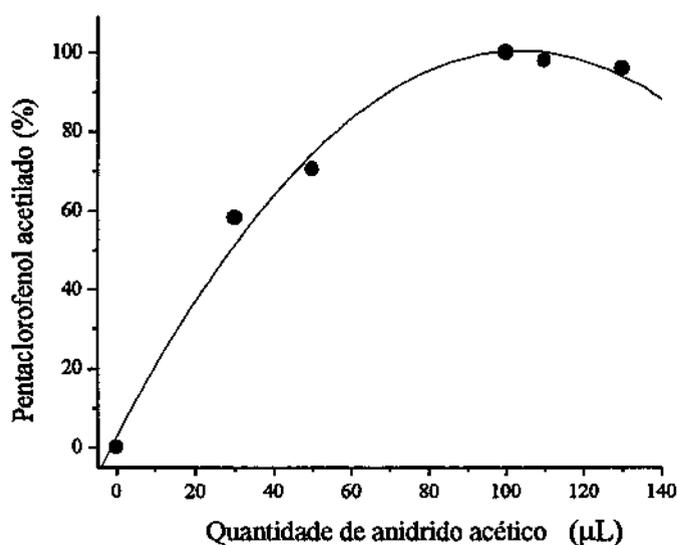


Figura 28: Acetilação do pentaclorofenol em função da quantidade de anidrido acético.

Neste momento, é importante dizer que a solução tampão NaHCO_3 - 0,8 M/ NaOH - 1,6 M [192], empregada neste trabalho para a estabilização do pH da reação de acetilação, foi escolhida pelo fato de sua composição química se assemelhar àquela do meio reacional da hidrodesscloração do pentaclorofenol. Uma outra informação, não menos relevante é o fato de que o padrão interno, usado na cromatografia (2-naftol), foi incorporado à referida solução tampão. Isso foi necessário porque, primeiramente, o 2-naftol pode ser hidrogenado quando em contato com hidrogênio e catalisador de paládio. Portanto, esse padrão interno não poderia ser colocado no meio reacional da hidrodesscloração catalítica do pentaclorofenol. Segundo, porque a baixa solubilidade do 2-naftol em meio aquoso impediu que ele fosse adicionado diretamente à amostra coletada do meio reacional da hidrodesscloração do pentaclorofenol. Diante dessas dificuldades, foram feitos alguns testes de solubilidade com o 2-naftol empregando em meios aquosos com diferentes concentrações de hidróxido de sódio. Esses testes revelaram que o 2-naftol é solúvel em meio aquoso fortemente básico (NaOH - 1,6 M). Assim sendo, decidiu-se dissolver a massa desejada de 2-naftol no volume de NaOH - 1,6 M que seria usado na preparação da solução tampão. Desse modo, quando adicionou-se 4,5 mL da solução tampão NaHCO_3 - 0,8 M/ NaOH - 1,6 M à amostra a ser derivatizada, esse volume continha, exatamente, a mesma concentração de 2-naftol que foi usada na obtenção da curva de calibração cromatográfica (1.000 mg/L). Apesar do uso do padrão interno fora do reator não ser o procedimento convencional, ele se revelou bastante útil, permitindo que se verificasse, com muita clareza, a retenção de quantidades significativas do pentaclorofenol, e dos seus derivados, pelo catalisador 5%Pd/C, durante a reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol, fenômeno que será detalhado e discutido adiante.

Por fim, o tempo de agitação que deveria ser usado para que todo o conteúdo da amostra coletada do meio reacional fosse acetilada, também foi estabelecido. Assim como no caso da determinação da quantidade ideal de anidrido acético, o tempo de agitação da mistura a ser derivatizada também apresenta uma ampla variação, dependendo dos clorofenóis que estão sendo analisados [167,191]. Desse modo, foi necessário avaliar o efeito do tempo de agitação sobre a quantidade de clorofenóis acetilados. Os resultados dessa avaliação são mostrados na Figura 29. Essa Figura revela que tempos de agitação superiores a 3 minutos não mais afetam a acetilação do pentaclorofenol, sendo o tempo de agitação igual a 3 minutos ideal para alcançar a acetilação de todo o pentaclorofenol. É

importante chamar a atenção para o fato de que o comportamento dos demais componentes do meio reacional da hidrodesscloração do pentaclorofenol foi semelhante àquele revelado pela Figura 29.

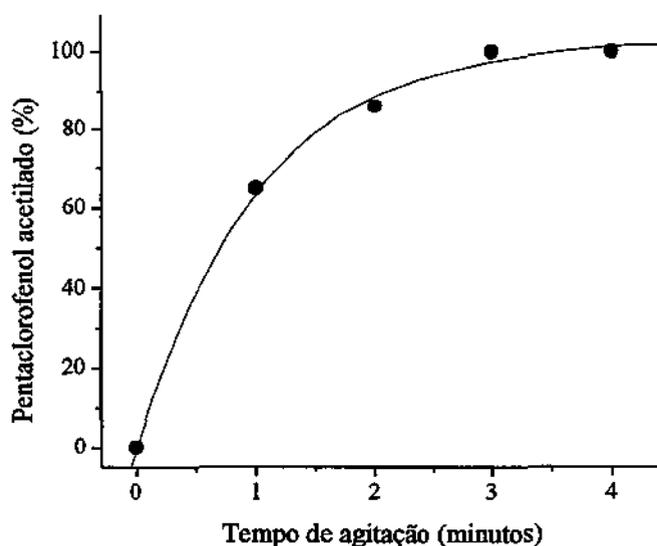


Figura 29: Influência do tempo de agitação sobre a quantidade de pentaclorofenol acetilada.

4.2 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO

Avaliar as condições experimentais para a hidrodesscloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio, observando sua influência sobre a conversão e o rendimento dos catalisadores, é o objetivo do presente estudo. Para tal, investigar a estabilidade fisico-química dos componentes de reação, bem como realizar ensaios catalíticos exploratórios para melhor planejar os experimentos a serem executados, é de fundamental importância para que o objetivo traçado seja alcançado. Assim, nos próximos parágrafos serão apresentados os resultados bem como, as respectivas discussões, a respeito de tais estudos preliminares.

4.2.1 – ESTABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA DOS COMPONENTES DE REAÇÃO

Antes da realização de quaisquer testes catalíticos, realizaram-se alguns ensaios para verificar a possibilidade da ocorrência de reações entre os componentes de reação, induzidas pela ação do calor ou ainda pela simples afinidade química entre os mesmos. Esses ensaios consistiram em simular testes catalíticos, com cada um dos compostos presentes no meio reacional, inicialmente de forma isolada e, depois, em conjunto.

Os testes foram conduzidos na ausência de catalisador, à temperatura de 110 °C, pressão de hidrogênio de 2,0 MPa, taxa de agitação de 1.000 rpm, concentração inicial de pentaclorofenol igual a 1.000 mg/L e tempo total de contato de 3 horas. Esses valores foram escolhidos porque representam valores máximos para cada uma das variáveis (fatores) estudadas, por meio do planejamento de experimentos apresentado adiante. Os resultados desses ensaios de estabilidade revelaram que não existe decomposição térmica dos componentes do meio reacional, assim como não ocorre qualquer reação química entre os compostos, induzida pela coexistência dos mesmos no meio reacional. Esses resultados têm relevância, à medida que garantem que qualquer produto identificado no meio reacional é originado pela hidrodescloração catalítica do pentaclorofenol.

4.2.2 – ENSAIOS CATALÍTICOS EXPLORATÓRIOS COM O CATALISADOR 5%Pd/C

Os primeiros testes catalíticos exploratórios foram realizados com o catalisador comercial 5%Pd/C. Tais ensaios visaram avaliar, de um modo global, o comportamento desse sistema catalítico frente a hidrodescloração do pentaclorofenol. Em particular, esses ensaios exploratórios serviram para estimar a capacidade de hidrodescloração do catalisador, a gama de produtos formados na reação e, também, o rendimento do catalisador com relação aos produtos isentos de cloro. Além disso, esses ensaios também serviram para testar a eficiência do método de análise cromatográfica desenvolvido.

Para esses testes catalíticos exploratórios as condições de reação empregadas foram as mesmas que aquelas empregadas nos testes de estabilidade térmica, ou seja: temperatura de reação de 110^o C, pressão de hidrogênio no reator de 2,0 MPa, massa de catalisador igual a 800 mg, taxa de agitação de 1.000 rpm, concentração inicial de pentaclorofenol igual a 1.000 mg/L e o tempo total de reação de 3 horas. A escolha dessas

condições de reação foi feita considerando-se o fato de que todos os reagentes se mostraram estáveis em tais condições e, assim, seria possível observar somente o efeito do catalisador empregado.

De um modo geral, o paládio metálico é considerado a fase ativa nas reações de hidrodesscloração [82,84a,86,90]. Sendo assim, antes do início da reação, o catalisador foi ativado no próprio reator. Essa ativação *in situ* foi feita sob atmosfera de hidrogênio e nas condições de reação já mencionadas, porém na ausência do reagente pentaclorofenol. Esse tratamento de ativação foi realizado por um período de uma hora, que, de acordo com SALES [188], é tempo suficiente para reduzir a camada óxida superficial que, geralmente, acompanha os catalisadores metálicos que foram expostos ao ar [152].

O primeiro teste catalítico exploratório, realizado com o catalisador 5%Pd/C ativado *in situ*, revelou que as quantidades dos produtos da hidrodesscloração do pentaclorofenol eram insignificantes, não tendo sido constatado qualquer traço de algum produto totalmente desclorado, antes que o catalisador desativasse por completo. Com o intuito de confirmar esse resultado, o mesmo teste catalítico foi repetido por mais duas vezes, sendo que os resultados obtidos foram iguais àqueles do primeiro ensaio. Esse foi um resultado surpreendente, visto que havia sido usado o catalisador Pd/C, sistema catalítico mais indicado para a hidrodesscloração [79,91], juntamente com a fase ativa de paládio no estado metálico [188]. Contudo, neste caso, não se deve esquecer que a desativação dos catalisadores metálicos pelos íons cloreto, provenientes do ácido clorídrico formado durante a hidrodesscloração, é bastante comum [143,144,145,146]. De acordo com COQ *et al.* [86], a hidrodesscloração catalítica pode ocorrer segundo um mecanismo de halogenação/desalogenação, conforme esquema representado na Figura 30. Nesse mecanismo, a etapa 1 se refere à halogenação da superfície do paládio, a qual é revertida pelo hidrogênio molecular na etapa 2 (desalogenação). No entanto, o problema dessa reversão é a formação do ácido clorídrico. Uma vez formado, esse ácido disponibilizará íons cloreto no meio reacional, os quais passarão a competir com o substrato pelos sítios metálicos. Assim, essa etapa de desalogenação que, num primeiro momento, parecia ser vantajosa, na realidade, é extremamente prejudicial ao desempenho do catalisador. Segundo CHEN *et al.* [141], essa etapa de desalogenação pode ser cerca de 400 vezes mais rápida do que a etapa de halogenação. Desse modo, sendo o pentaclorofenol uma molécula com muitos átomos de cloro adjacentes, é possível que ocorra a eliminação de vários desses

átomos de uma só vez [139]. A consequência disso é a formação de várias moléculas de ácido clorídrico, a partir de uma única molécula de pentaclorofenol que reagiu. Então, mesmo que a taxa de reação do pentaclorofenol seja baixa, relativamente à taxa de desalogenação da superfície do paládio, poderia haver uma maior quantidade de ácido clorídrico, comparativamente àquela do pentaclorofenol, disponível para competir com esse substrato, pelos sítios metálicos de paládio. Portanto, como a ativação *in situ* promoveu a redução dos cátions de paládio ao estado metálico, é possível que a causa da baixa quantidade de produtos formados com o catalisador 5%Pd/C, durante a hidrodessalocloração do pentaclorofenol, se deva à desativação do catalisador pelos íons cloreto formados durante a reação.

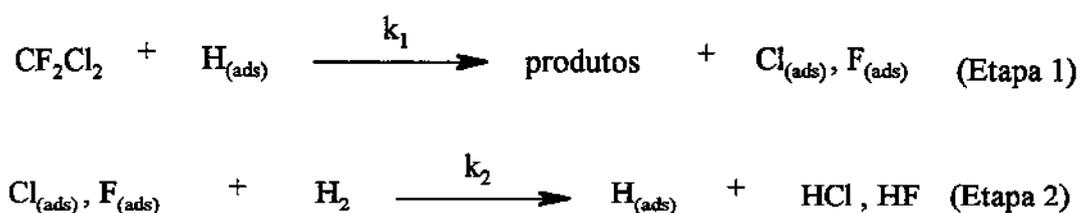


Figura 30: Esquema do mecanismo de halogenação/desalogenação da superfície do paládio metálico [86].

Embora essa hipótese possa parecer contraditória, visto que o meio reacional contém a base hidróxido de sódio, deve-se ter em conta que os íons cloreto são formados na superfície do catalisador, tendo que desorver para poderem reagir com a base que se encontra na fase líquida. Então, há toda uma etapa de transferência de massa que precisa ser cumprida, onde a grande disponibilidade de átomos de paládio metálico pode ter favorecido o “spillover” dos íons cloreto para outros átomos de paládio metálico adjacentes. Esse fenômeno é bastante comum em sistemas catalíticos associados a compostos clorados, podendo até mesmo afetar o desempenho de técnicas de caracterização físico-química de catalisadores metálicos, como por exemplo, quimissorção de hidrogênio no caso de catalisadores à base de rutênio [193]. Em alguns casos, íons cloreto de superfície podem até se difundir para dentro da estrutura cristalina das partículas de paládio metálico [86].

Portanto, mesmo para as reações de hidrodesscloração conduzidas na presença de hidróxido de sódio no meio reacional, a desativação pelos íons cloreto é o parâmetro que define a vida útil do catalisador [82,86]. Assim, o uso de hidróxido de sódio no meio reacional é uma medida que auxilia no prolongamento da vida útil do catalisador, mas definitivamente, não impede totalmente a desativação.

Assim, diante dos resultados obtidos para o catalisador 5%Pd/C ativado *in situ*, decidiu-se fazer um teste catalítico sem qualquer ativação prévia desse catalisador. O intuito desse ensaio foi o de verificar se o fenômeno da desativação, provavelmente existente no caso do catalisador 5%Pd/C ativado *in situ* se repetiria, sem a ativação prévia do catalisador. Esse teste catalítico foi realizado empregando as mesmas condições anteriores, inclusive com relação às duas repetições, que foram feitas para confirmar os resultados obtidos. Ao final desse ensaio catalítico exploratório, o único produto de reação foi o cicloexanol. Esse resultado indica que o catalisador 5%Pd/C não ativado, além da hidrogenólise das ligações C-Cl, também é capaz de realizar a hidrogenação do anel benzênico do pentaclorofenol. Assim, a provável existência de partículas de óxido de paládio no catalisador 5%Pd/C não ativado, durante a reação, pode ter reduzido a desativação desse catalisador pelos íons cloreto do ácido clorídrico, permitindo que a hidrodesscloração do pentaclorofenol pudesse ocorrer nesse caso.

Uma hipótese que pode explicar esse resultado é o fato de que, a baixa solubilidade do hidrogênio em água, impede que esse reagente esteja em abundância na superfície do catalisador, como consequência, a formação de átomos de paládio metálico seria reduzida. Com isso, não haveria um excesso de átomos de paládio metálico disponíveis para o ataque dos íons cloreto formados. Assim, preferencialmente, os íons cloreto formariam ácido clorídrico, o qual seria neutralizado pelo hidróxido de sódio. Desse modo, o melhor desempenho do catalisador 5%Pd/C não ativado, frente ao catalisador ativado, fez com que o primeiro fosse escolhido como o catalisador a ser empregado para a continuidade do presente estudo. Neste momento, vale observar que a mesma influência da ativação *in situ*, sobre a suposta desativação catalítica pelos íons cloreto, também foi verificada nos ensaios catalíticos exploratórios com o catalisador 5%Pd/TiO₂, sobre o qual, se falará mais adiante.

Com o intuito de verificar a eficiência do método de análise cromatográfica desenvolvido, o catalisador 5%Pd/C não ativado foi empregado em testes preliminares,

para os quais um balanço de massa para o pentaclorofenol foi realizado. Para tal, foram utilizados os valores de concentrações obtidos através da análise quantitativa por cromatografia gasosa. O balanço de massa permitiu verificar que cerca de 40% do pentaclorofenol alimentado ao reator, no início do teste catalítico, havia "desaparecido" do meio líquido, ou seja, não estava presente no meio reacional e nem havia sido transformado em qualquer produto de reação. Conforme procedimento habitual, esses testes catalíticos foram repetidos por mais duas vezes e, em todas as repetições, o balanço de massa também não fechou. Decidiu-se, então, que a curva de calibração cromatográfica deveria passar por uma nova verificação e, além disso, que o carvão ativo empregado como suporte do catalisador 5%Pd/C deveria ter sua capacidade de retenção avaliada, com relação ao pentaclorofenol e aos demais produtos da reação. Isso porque embora, em geral, os suportes catalíticos não retenham quantidades significativas dos componentes do meio reacional, isso pode ocorrer no caso do carvão ativo, uma vez que existe uma enorme diversidade de tipos desse sólido [96].

No tocante à curva de calibração, verificou-se não haver qualquer problema, ou seja, a quantificação de uma mistura dos padrões cromatográficos, obtidas por meio da curva de calibração, concordou muito bem com os valores reais. Portanto, o problema do não fechamento do balanço de massa, muito provavelmente, estaria relacionado ao emprego do carvão ativo como suporte. Então, a capacidade de retenção dos componentes do meio reacional pelo carvão ativo foi avaliada, a partir da obtenção de uma isoterma de adsorção do pentaclorofenol. Essa isoterma foi construída com três pontos experimentais: 200 mg, 500 mg e 1.000 mg de carvão ativo, igual ao empregado na preparação do catalisador 5%Pd/C, o qual também nos foi cedido pela empresa Degussa. Esse sólido foi colocado em contato com uma solução de pentaclorofenol com concentração igual a 1.000 mg/L, por um período de três horas. Nesse procedimento, a escolha do tempo de contato, bem como da concentração de pentaclorofenol, foi feita de modo a ter condições experimentais próximas às dos testes catalíticos exploratórios realizados com o catalisador 5%Pd/C. Assim, o procedimento adotado foi o seguinte: 100 mL da solução aquosa 0,35 M de NaOH, contendo pentaclorofenol, foram colocados no copo de aço do reator e mantidos à temperatura de 110 °C, sob agitação de 1.000 rpm, na presença do carvão ativo, por 3 horas. Depois desse período de tempo, a concentração de pentaclorofenol no reator foi determinada por meio de U.V. – visível, empregando-se um aparelho Varian, modelo Cary

1G. Através de uma curva de calibração previamente construída, as concentrações de pentaclorofenol foram determinadas, no modo de absorbância, utilizando-se um comprimento de onda igual a 320 nm.

Os resultados obtidos, apresentados na Figura 31, mostram haver uma relação linear entre a concentração de pentaclorofenol no reator, ao final de um tempo de contato de 3 horas, e a massa do carvão ativo empregada.

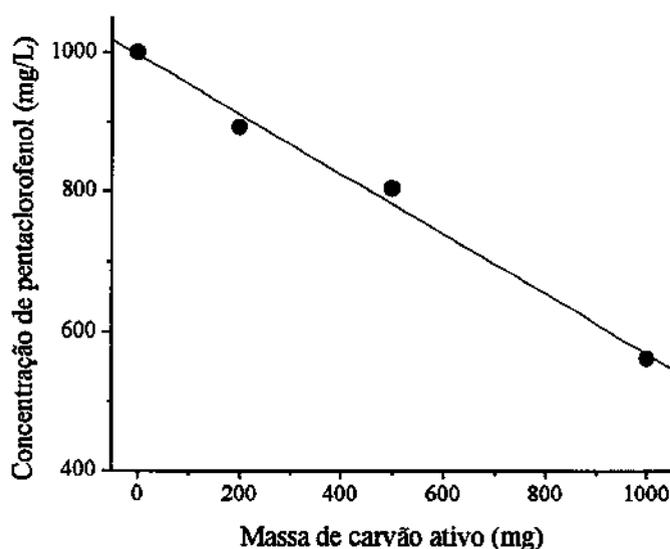


Figura 31: Retenção do pentaclorofenol pelo carvão ativo.

De acordo com o gráfico da Figura 31, considerando-se uma massa do catalisador 5%Pd/C igual à que foi usada nos testes catalíticos (800 mg), conclui-se que cerca de 38% do pentaclorofenol alimentado ao reator seria retido pelo catalisador. Esse valor é muito próximo à estimativa de 40% de retenção do pentaclorofenol feita durante os testes catalíticos com o catalisador 5%Pd/C não ativado. Portanto, a retenção do pentaclorofenol pelo carvão ativo, empregado como suporte no catalisador 5%Pd/C, provavelmente foi a causa do não fechamento do balanço de massa.

Além da isoterma para o pentaclorofenol, também foi construída uma isoterma para o 2-naftol (padrão interno) de modo similar. A opção por estudar a retenção do 2-naftol foi feita por se tratar do **padrão interno** cromatográfico, e considerando-se que os

demais clorofenóis, provavelmente, apresentariam retenção similar àquela observada para o pentaclorofenol. Os resultados obtidos para o 2-naftol foram muito semelhantes àqueles já relatados para a retenção do pentaclorofenol sobre o carvão ativo. Assim, muito provavelmente, a retenção verificada para o carvão ativo, empregado na preparação do catalisador 5%Pd/C, não se restringiu somente ao pentaclorofenol e ao 2-naftol, mas também a todos os produtos da reação de hidrodesscloração catalítica do pentaclorofenol. Embora a retenção de quantidades significativas dos componentes do meio reacional, por parte dos catalisadores Pd/C, não seja uma regra geral [194], sabe-se que esta pode ocorrer em vários tipos de carvões ativos [94,95].

Na maioria dos estudos, que utilizam catalisadores sólidos, é bastante comum empregar a cromatografia gasosa com padronização interna, como ferramenta de análise quantitativa da composição do meio reacional. Esse padrão interno, usualmente, é posto dentro do reator, juntamente com os demais reagentes. Então, no caso do suporte reter os compostos do meio reacional, mais ou menos na mesma proporção, essa retenção poderá passar despercebida, visto que a razão entre as quantidades retidas dos compostos presentes no meio reacional, e a do padrão interno serão proporcionais. Essa é uma questão importante, especialmente no caso do emprego de catalisadores voltados para o tratamento de compostos tóxicos, como no presente estudo. Isso porque se ocorrer retenção, a hidrodesscloração catalítica de substâncias tóxicas poderá acontecer, competitivamente, com o acúmulo dos compostos tóxicos no catalisador.

Tal retenção pode resultar num sério problema de contaminação ambiental, em virtude do descarte, regeneração ou destruição desse catalisador usado. Assim, os resultados obtidos sugerem que no processo de escolha de um suporte, para a preparação de um determinado catalisador de hidrodesscloração é muito importante que se avalie, antecipadamente, a capacidade de retenção que tal sólido apresenta, com relação aos componentes do meio reacional.

Portanto, os resultados obtidos com o catalisador 5% Pd/C revelaram que esse sólido não é adequado como sólido modelo para a avaliação das condições para a hidrodesscloração do pentaclorofenol, devido à sua elevada capacidade de reter o pentaclorofenol. Assim, diante desse problema, a idéia inicial de empregar o sistema 5%Pd/C foi abandonada. Então, a solução adotada foi a de identificar um outro suporte

catalítico, que fosse capaz de gerar um catalisador ativo e seletivo na hidrodesscloração do pentaclorofenol, sem, contudo, reter esse substrato na sua estrutura porosa.

4.2.3 – ENSAIOS CATALÍTICOS EXPLORATÓRIOS COM O CATALISADOR 5%Pd/TiO₂

O catalisador 5%Pd/TiO₂ foi escolhido para solucionar o problema da retenção dos componentes do meio reacional apresentado pelo catalisador 5%Pd/C. Nessa escolha, considerou-se que a titânia é um suporte capaz de gerar catalisadores ativos nas reações de hidrodesscloração [99,137]. Além disso, a titânia é estável em meio básico [184,185], sendo também hidrofílica, característica essa muito importante, visto que os clorofenóis são solúveis em meio aquoso básico [83a,83b]. Além dessas razões, uma outra característica muito importante é o fato da titânia praticamente não reter compostos fenólicos, quando dispersos em água, dentro da sua estrutura porosa [100]. Assim, com o objetivo de confirmar tal propriedade, foram obtidas as isotermas de adsorção do pentaclorofenol e do 2-naftol sobre a titânia. O procedimento de obtenção dessas isotermas foi exatamente igual àquele empregado anteriormente para o catalisador 5%Pd/C. Os resultados obtidos mostraram que as quantidades de pentaclorofenol e de 2-naftol, retidas pela titânia, ficaram abaixo de 2%, sendo portanto, desprezáveis.

Em virtude da significativa diferença de desempenho entre o catalisador 5%Pd/C ativado *in situ* e o sem ativação, relatada anteriormente, decidiu-se testar o catalisador 5%Pd/TiO₂ sob duas formas: uma calcinada, denominada 5%Pd/TiO₂C, e a outra reduzida, sem prévia calcinação, denominada 5%Pd/TiO₂R. Então os ensaios exploratórios catalíticos, realizados com esses sólidos, seguiram o mesmo procedimento adotado para testar o catalisador 5%Pd/C.

Os resultados dos ensaios catalíticos, empregando-se o catalisador 5%Pd/TiO₂R, foram similares àqueles apresentados pelo catalisador 5%Pd/C ativado, ou seja, verificou-se que a atividade catalítica foi baixa e que a quantidade de produtos desclorados formada foi desprezível. Por outro lado, os resultados dos testes catalíticos, realizados com o catalisador 5%Pd/TiO₂C, mostraram que esse catalisador teve um bom desempenho na hidrodesscloração do pentaclorofenol. Além disso, diferentemente ao catalisador 5%Pd/C não ativado, que foi seletivo a cicloexanol, o catalisador 5%Pd/TiO₂C foi seletivo para a

obtenção de fenol. Portanto, pode-se verificar que a natureza do suporte pode ter influência sobre o tipo de composto desclorado obtido.

No caso do sistema 5%Pd/TiO₂R, as mesmas considerações apresentadas no caso do sistema 5%Pd/C ativado podem ser empregadas para explicar o fraco desempenho catalítico observado, ou seja, a desativação do catalisador de paládio pelos íons cloreto provenientes do ácido clorídrico, formado durante a hidrodesscloração do pentaclorofenol. Já a seletividade a fenol, apresentada pelo catalisador 5%Pd/TiO₂C, pode ser uma característica interessante, haja vista que o fenol é uma molécula altamente reativa, por ser rica em duplas ligações. Em princípio, isso torna o fenol mais interessante para a indústria química do que o cicloexanol, dada a sua importância na síntese de diversos compostos químicos [195]. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) [196], no ano de 2002, foram produzidas no Brasil 131.831 toneladas de fenol contra apenas 37.961 toneladas de cicloexanol.

4.2.3.1 – TESTES CATALÍTICOS DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Com base nos resultados apresentados anteriormente, aplicou-se as técnicas de planejamento de experimentos para a avaliação das condições de reação mais adequadas para a hidrodesscloração do pentaclorofenol, utilizando o catalisador 5%Pd/TiO₂C. Os resultados obtidos do planejamento fatorial 2⁶⁻² empregado estão apresentados na Tabela 14.

Pode-se verificar que os ensaios 6, 9, 10, 14, 15 e 16 conduziram às condições para as quais a hidrodesscloração do pentaclorofenol ocorreu com o máximo aproveitamento. Vale salientar que a ocorrência dos valores máximos para as respostas, (100 % de conversão e rendimento) é a comprovação de que os valores definidos para os níveis de cada fator foi acertada. Esse fato facilitará, em muito, a interpretação dos resultados desse planejamento experimental, visto que, se isso não tivesse ocorrido, seria necessário realizar mais alguns experimentos, visando localizar um ponto de máxima conversão e de máximo rendimento. Contudo, antes de definir qual dos seis ensaios citados anteriormente, reúne as condições de reação mais adequadas, é preciso verificar quais dentre os fatores estudados têm, realmente, alguma influência sobre as respostas. Essa verificação foi feita empregando-se a análise por meio gráficos normais [134].

Tabela 14: Resultados do planejamento fracionário 2^{6-2} com dois blocos para a hidrodessoração catalítica do pentaclorofenol com o catalisador 5%Pd/TiO₂C.

Fator		-	+
1	Temperatura (°C)	60	110
2	Pressão de H ₂ (MPa)	0,5	2,0
3	Massa de catalisador (mg)	500	800
4	Taxa de agitação (rpm)	200	1.000
5	Concentração inicial de pentaclorofenol (mg/L)	500	1.000
6	Tempo (h)	1	3

Efeito de bloco (tipo de catalisador)		1ª preparação	2ª preparação							
Ensaio	Ordem^(a)	1	2	3	4	5^(b)	6^(c)	Efeito de bloco^(d)	X (%)	R (%)
1	1 ^o	-	-	-	-	-	-	-	40	0
2	8 ^o	+	-	-	-	+	-	+	70	100
3	13 ^o	-	+	-	-	+	+	+	77	81
4	10 ^o	+	+	-	-	-	+	-	78	56
5	16 ^o	-	-	+	-	+	+	-	87	100
6	3 ^o	+	-	+	-	-	+	+	100	100
7	5 ^o	-	+	+	-	-	-	+	60	76
8	11 ^o	+	+	+	-	+	-	-	62	62
9	14 ^o	-	-	-	+	-	+	+	100	100
10	9 ^o	+	-	-	+	+	+	-	100	100
11	15 ^o	-	+	-	+	+	-	-	74	86
12	2 ^o	+	+	-	+	-	-	+	78	87
13	4 ^o	-	-	+	+	+	-	+	95	100
14	6 ^o	+	-	+	+	-	-	-	100	100
15	7 ^o	-	+	+	+	-	+	-	100	100
16	12 ^o	+	+	+	+	+	+	+	100	100

(a) ordem de realização dos ensaios, (b) $I_5 = 1235$; (c) $I_6 = 2346$; (d) $I_{\text{bloco}} = 124$.

Os dados da Figura 32 e da Tabela 15 permitem constatar a intensidade com a qual os fatores, listados na Tabela 14, afetaram a conversão do pentaclorofenol. No gráfico normal das estimativas (Figura 32), nota-se que apenas os fatores 1 (temperatura de reação), 2 (pressão de hidrogênio), 3 (massa de catalisador), 4 (taxa de agitação), 6 (tempo total de reação) e o efeito de bloco (124) possuem alguma influência sobre a conversão de pentaclorofenol.

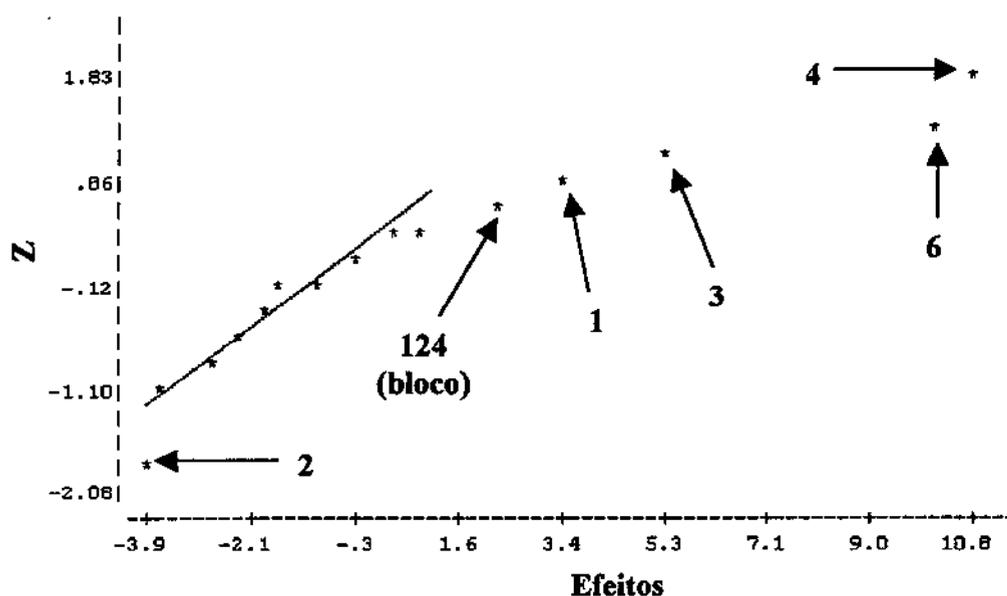


Figura 32: Gráfico normal dos efeitos dos fatores sobre a conversão de pentaclorofenol com o catalisador 5%Pd/TiO₂C.

Isso significa dizer que a concentração inicial de pentaclorofenol (fator 5) não tem influência sobre tal conversão, ou seja, não há diferença significativa se forem usadas soluções de pentaclorofenol com concentração de 500 mg/L ou 1.000 mg/L. Esse resultado indica que, provavelmente, há abundância de pentaclorofenol na superfície do catalisador [86], independentemente das demais condições de reação empregadas neste estudo.

Dentre os fatores que influenciam a conversão, o único que está associado a um efeito negativo é o fator 2 (Tabela 15). Isso indica que ao variar a pressão de hidrogênio de 0,5 MPa para 2,0 MPa, houve uma redução na conversão de pentaclorofenol. Logo, o valor

que deve ser escolhido é aquele associado ao nível mais baixo, ou seja, pressão de hidrogênio igual a 0,5 MPa. Por sua vez, os demais fatores estão associados a efeitos positivos, o que significa dizer que quando se deslocou do nível (-) para o nível (+), aumentou-se a conversão de pentaclorofenol. Neste ponto é importante ressaltar que o efeito de bloco (124), relacionado à preparação do catalisador 5%Pd/TiO₂C, embora apresente sinal positivo, apresenta o menor valor dentre todos os efeitos relacionados na Tabela 15. Portanto, do ponto de vista prático, esse efeito relacionado à preparação dos catalisadores 5%Pd/TiO₂ pode ser desprezado, sem qualquer prejuízo à análise dos resultados. Essa afirmação pode ser confirmada, analisando-se os sinais da coluna referente ao efeito de bloco (Tabela 14). Nela, observa-se que foi possível obter valores máximos para a conversão empregando o catalisador obtido na 1ª preparação (sinal negativo nos ensaios 10, 14 e 15). Esse resultado revela que se o efeito de bloco, o qual é responsável por revelar a existência de alguma influência do método de preparação dos catalisadores 5%Pd/TiO₂, fosse realmente importante, esse fato só teria sido possível utilizando o catalisador obtido na 2ª preparação (nível: +). Isso porque para um efeito significativo positivo, o valor do nível (+) é imprescindível para obter um valor máximo para a resposta.

Tabela 15: Efeitos dos fatores sobre a conversão do pentaclorofenol com o catalisador 5%Pd/TiO₂C.

EFEITO	VALOR
1	3,44
2	-3,94
3	5,44
4	10,8
124 (efeito de bloco)	2,44
6	10,2

Uma primeira análise dos resultados obtidos através do planejamento experimental, com relação à conversão de pentaclorofenol, revela que as condições de reação mais adequadas para a hidrodessorção catalítica do pentaclorofenol são as

seguintes: temperatura de reação igual a 110 °C, pressão de hidrogênio igual a 0,5 MPa, massa de catalisador igual a 800 mg, taxa de agitação igual a 1.000 rpm, concentração inicial de pentaclorofenol igual a 500 mg/L e tempo total de reação igual a 3 horas. Essa conclusão foi obtida com base na informação de que os fatores 1, 2, 3, 4, 6 e 124 podem ter alguma influência sobre a conversão de pentaclorofenol (Figura 32) e também na informação dada pela Tabela 15, no que se refere aos sinais dos efeitos. Portanto, com exceção da pressão de hidrogênio (fator 2), que está associada a um efeito negativo, para os demais fatores citados, os valores indicados para compor as condições de reação mais adequadas são aqueles referentes ao nível (+) do planejamento experimental da Tabela 14. Já no caso da concentração inicial de pentaclorofenol, como esse fator não foi significativo, optou-se pela menor concentração, por razões de custos financeiros. Embora essas sejam condições de reação onde a hidrodessorção do pentaclorofenol pode ser realizada com sucesso, não se deve tomá-las como definitivas, visto que é necessário avaliar como os mesmos fatores da Tabela 14, agem sobre a outra resposta, ou seja, o rendimento de fenol. Isso é muito importante, visto que as condições de reação mais adequadas devem satisfazer ao duplo critério de máxima conversão de pentaclorofenol e máximo rendimento de fenol.

A Figura 33 mostra como os fatores afetam o rendimento de fenol do catalisador 5%Pd/TiO₂C. Percebe-se que o comportamento dos pontos experimentais pode ser descrito por uma reta, o que significa que nenhum dos fatores estudados tem influência significativa sobre o rendimento. Esse resultado indica que o catalisador 5%Pd/TiO₂C é naturalmente seletivo para fenol, ou seja, a variação dos níveis dos fatores não interfere, de modo significativo, nessa resposta. Experimentalmente, essa característica pode ser verificada através do exame da coluna relativa ao rendimento na Tabela 14. Verifica-se que, dentre os dezesseis experimentos realizados, apenas quatro deles conduziram a um rendimento de fenol abaixo de 80% (ensaios 1, 4, 7, e 8). Além disso, dentre os ensaios que restaram (ensaios 2, 3, 5, 6, 9-16), em nove deles o rendimento foi igual a 100% (2, 5, 6, 9, 10, 13-16). Esses resultados revelam que o catalisador 5%Pd/TiO₂C permitiu a dessorção do fenol formado, sendo menos hidrogenante comparado ao catalisador 5%Pd/C não ativado, seletivo para a obtenção do cicloexanol.

Assim, uma vez que a variação dos níveis dos fatores não afetou, praticamente, o rendimento do catalisador 5%Pd/TiO₂C, pôde-se definir as condições de reação mais

adequadas. Essa definição foi feita em função, apenas, da influência dos fatores sobre a conversão de pentaclorofenol, os quais estão listados na Tabela 14.

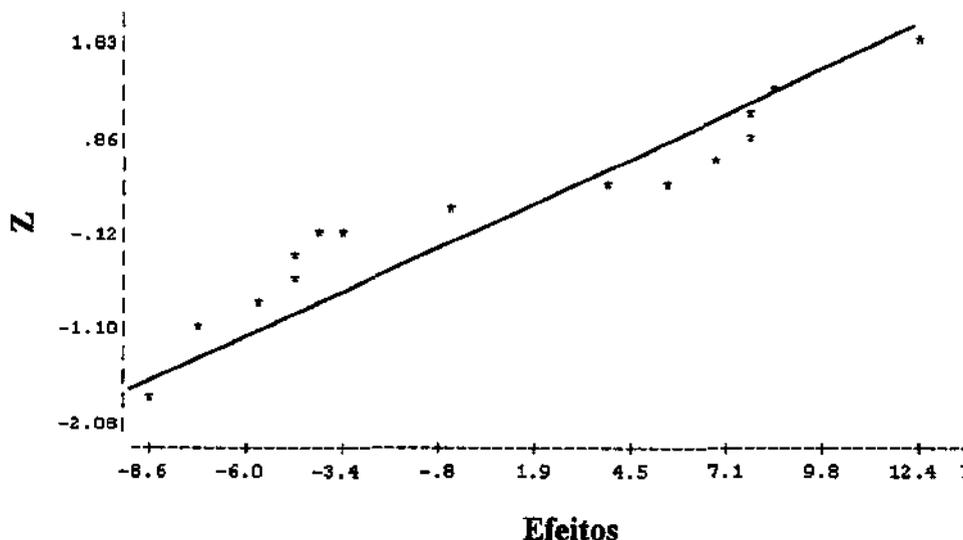


Figura 33: Gráfico normal dos efeitos dos fatores sobre o rendimento de fenol para o catalisador 5%Pd/TiO₂C.

Em princípio, as condições de reação, listadas anteriormente, seriam as escolhidas. Porém, como foi possível obter valores máximos para a conversão de pentaclorofenol e para o rendimento de fenol, em seis ensaios diferentes (ensaios 6, 9, 10, 14, 15, 16 da Tabela 14), as condições de reação podem ser otimizadas, tendo-se em conta critérios de custos financeiros. Assim, considerando-se tais critérios, se deveria privilegiar as condições de ensaio que levassem, basicamente, a uma economia de catalisador. Um exame da Tabela 14 revela que, dentre os dezesseis ensaios realizados, apenas os ensaios de número 9 e 10 foram executados com a menor massa de catalisador avaliada (500 mg). Dentre estes dois, o ensaio de número 9 aparece como sendo a opção mais interessante, uma vez que a reação foi conduzida a 60 °C, temperatura bem abaixo dos 110 °C empregados na execução do ensaio de número 10. Portanto, as melhores condições para realizar a hidrodesscoloração do pentaclorofenol empregando o catalisador 5%Pd/TiO₂C estão reunidas na Tabela 16:

Tabela 16: Condições de reação mais adequadas para a hidrodesscloração do pentaclorofenol com o catalisador 5%Pd/TiO₂C.

Temperatura de reação (°C)	60
Pressão de hidrogênio (MPa)	0,5
Massa de catalisador (mg)	500
Taxa de agitação (rpm)	1.000
Concentração inicial de pentaclorofenol (mg/L)	500
Tempo total de reação (h)	3

Conforme foi mencionado, a análise por meio de gráficos normais é uma ferramenta de grande valor para uma interpretação rápida dos resultados de um planejamento fatorial. Porém, é importante lembrar que embora seja rápida, esse tipo de análise apresenta limitações. Por exemplo, essa ferramenta permitiu verificar que os efeitos associados aos fatores 1, 2, 3, 4, 6 e 124 são significativos, no que diz respeito às suas influências sobre a conversão de pentaclorofenol. No entanto, tal ferramenta não permite saber o quão intensa é essa influência. Na Figura 32, certamente, os fatores 4 (taxa de agitação) e 6 (tempo de reação) são muito significativos e, portanto, não podem ser desprezados de forma alguma. Por sua vez, não se pode afirmar o mesmo com relação aos fatores 1, 2, 3 e 124 que, comparativamente aos anteriores, são muito menos significativos, principalmente o 124, que está mais próximo da reta do gráfico dessa Figura. Assim, as conclusões a respeito das melhores condições de reação são feitas numa base qualitativa e, dessa forma, são perfeitamente passíveis de mudanças, particularmente, quando se tem vários pontos de máximo na matriz de planejamento (Tabela 14). Apesar de tudo isso, não se pode afirmar que essa ferramenta estatística seja limitada, uma vez que a principal finalidade da análise por meio de gráficos normais não é estabelecer uma melhor condição de reação, mas tão somente identificar aqueles fatores que não influenciam significativamente as respostas.

Outra limitação dos gráficos normais está relacionada com o fato de que, no presente estudo, a interpretação dos resultados do planejamento experimental foi feita considerando-se que a relação matemática existente entre os fatores e as respostas é do tipo linear. Porém, em muitas situações essa relação matemática não é válida e como

conseqüência, a reta do gráfico normal, que contém os pontos vindos de uma mesma população estatística, não passa pela origem do gráfico (ponto 0,0). Isso explica o fato das retas presentes nas Figuras 32 e 33 não terem passado pela origem. Porém, isso não traz qualquer prejuízo às conclusões aqui estabelecidas, mas revela que os fatores significativos não possuem uma relação matemática linear, nem com a conversão de pentaclorofenol nem com o rendimento de fenol.

Até o momento, toda a discussão, a respeito das condições de reação, foi feita utilizando a linguagem dos planejamentos de experimentos. Embora essa linguagem permita que se faça uma discussão objetiva, não é a melhor escolha para discutir o comportamento catalítico em si. Desse modo, os resultados dos testes catalíticos serão discutidos a seguir, com base nos conhecimentos específicos da área da catálise.

A interpretação física dos resultados obtidos, com o auxílio dos planejamentos de experimentos, é muito importante, para uma melhor análise dos parâmetros envolvidos. Segundo os resultados do planejamento experimental, as variáveis avaliadas podem ser basicamente divididas em dois grupos. Num primeiro grupo, ficariam a temperatura de reação, a pressão de hidrogênio no reator, a massa de catalisador e a concentração inicial de pentaclorofenol. De acordo com os resultados do planejamento experimental, as variáveis desse grupo exerceram pouca ou nenhuma influência sobre a conversão de pentaclorofenol. Por sua vez, num segundo grupo ficariam a taxa de agitação e o tempo total de reação. Essas variáveis exerceram forte influência sobre a conversão de pentaclorofenol. A influência marcante da taxa de agitação pode ser uma indicação de que para uma taxa de 200 rpm, a hidrodessorção do pentaclorofenol está limitada pela transferência de massa do hidrogênio, desde a fase gasosa para a fase líquida [129]. Essa hipótese é reforçada pela ausência do efeito da temperatura de reação e da massa de catalisador sobre a conversão de pentaclorofenol. Caso a reação estivesse operando sob regime cinético nessa condição, essas duas variáveis certamente teriam influência significativa sobre a conversão final. Apesar da existência de tal restrição para uma taxa de agitação de 200 rpm, foi possível alcançar a conversão máxima, mas isso não significa que não há limitação à transferência de massa. Para uma taxa de agitação igual ou superior a 1.000 rpm, provavelmente, diminui-se ou elimina-se a limitação do transporte de hidrogênio, mas deve-se considerar a possibilidade de que, com uma maior disponibilidade de hidrogênio na superfície do catalisador, a desativação do mesmo pelos íons cloreto pode ser intensificada.

Por outro lado, embora as variáveis pressão de hidrogênio no reator e concentração inicial de pentaclorofenol tenham pequena influência, de acordo com o planejamento de experimento, tal resultado é revelador do ponto de vista da catálise. Isso porque uma baixa pressão de hidrogênio dentro do reator facilita a operação do sistema de testes. Além disso, o fato da conversão de pentaclorofenol não ter sofrido influência significativa quando a pressão de hidrogênio foi variada, reforça a hipótese de que há limitação à transferência de massa externa com relação ao hidrogênio no sistema reacional aqui estudado. Por sua vez, o fato da concentração inicial de pentaclorofenol não ter influência sobre a sua conversão pode ser uma indicação de que esse substrato está em abundância na superfície do catalisador.

Conclusões e Sugestões

CONCLUSÕES

Ao final deste estudo, os resultados obtidos permitem concluir que:

A análise cromatográfica das amostras oriundas da hidrodesscloração catalítica do pentaclorofenol em fase líquida não pode ser realizada, sem que antes se faça a derivatização (acetilação) das mesmas;

O método de análise cromatográfica desenvolvido durante este trabalho e empregado para a quantificação dos produtos resultantes da hidrodesscloração catalítica do pentaclorofenol é eficiente e confiável;

Os resultados dos ensaios de estabilidade físico-química dos componentes de reação revelaram que não existe decomposição térmica dos componentes do meio reacional, assim como não ocorre qualquer reação química entre os compostos, induzida pela coexistência dos mesmos no meio reacional;

A ausência do padrão interno de cromatografia dentro do reator permite detectar se houve retenção dos componentes do meio reacional sobre o catalisador. No presente estudo, tal retenção foi comprovada para o catalisador 5%Pd/C. Diante disso, uma avaliação prévia da capacidade de retenção do suporte a ser usado na preparação do catalisador, torna-se fundamental;

Os catalisadores 5%Pd/C e 5%Pd/TiO₂ reduzidos não foram ativos para a hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida. Por outro lado, esses mesmos catalisadores, na sua forma oxidada, não foram desativados durante o tempo de reação em que foram avaliados;

Os testes catalíticos revelaram que o catalisador 5%Pd/C não ativado é seletivo a cicloexanol, enquanto que o catalisador 5%Pd/TiO₂ calcinado é seletivo a fenol. Esse resultado indica uma provável influência da natureza do suporte sobre a seletividade catalítica do paládio;

O planejamento fatorial fracionário 2⁶⁻², empregado neste estudo, revela que das seis variáveis de reação avaliadas, ou seja, temperatura de reação, pressão de hidrogênio, massa de catalisador, taxa de agitação, concentração inicial de pentaclorofenol e tempo

total de reação, apenas a taxa de agitação e o tempo total de reação tiveram real influência sobre a conversão de pentaclorofenol pelo catalisador 5%Pd/TiO₂ calcinado. Por sua vez, nenhuma dessas seis variáveis analisadas tem qualquer influência sobre o rendimento de fenol do catalisador 5%Pd/TiO₂ calcinado;

Com base nos resultados do planejamento de experimentos e obedecendo as faixas de valores estudados (níveis do planejamento), as condições de reação mais adequadas para se realizar a hidrodesscloração catalítica do pentaclorofenol são: temperatura de reação igual a 60 °C, pressão de hidrogênio no reator igual a 0,5 MPa, massa do catalisador 5%Pd/TiO₂ calcinado igual a 500 mg, velocidade de agitação igual a 1000 rpm, concentração inicial do pentaclorofenol no reator igual a 500 mg/L e tempo total de reação igual a 3 horas;

O presente estudo foi precursor de uma nova linha de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos da UNICAMP. Apesar das numerosas dificuldades encontradas no decorrer dos trabalhos, os objetivos fixados foram alcançados de forma satisfatória, criando assim as bases técnico-científicas que servirão para o desenvolvimento de novos trabalhos focados na área da catálise ambiental.

SUGESTÕES

Embora os objetivos traçados para este estudo tenham sido alcançados de forma satisfatória, trata-se de um estudo preliminar sobre o vasto tema da hidrodesscloração catalítica, que certamente necessitará ser aprofundado através de estudos sequenciais. Para tal, algumas sugestões, que poderão ser consideradas para tais trabalhos futuros, são apresentadas e discutidas a seguir.

Um estudo mais profundo sobre a preparação de catalisadores Pd/TiO₂ permitiria entender melhor a influência dos tratamentos térmicos, bem como a da carga metálica, sobre o desempenho desses catalisadores na hidrodesscloração de compostos organoclorados. Além disso, seria interessante investigar também a resistência desses catalisadores frente à desativação pelos íons cloreto;

Estudar catalisadores bimetálicos compostos por paládio e um outro metal, notadamente o níquel (metal não nobre). Isso poderá levar a uma significativa redução no

custo do catalisador, uma vez que o paládio tem preço elevado. Contudo, devido ao desempenho do sistema Pd-Ni depender de temperaturas elevadas [88], pode-se estudar a viabilidade do sistema Pd-Ru. Tal sistema vem sendo empregado com sucesso para a hidrodesscloração catalítica [137]. Além disso, o rutênio é mais ativo do que o níquel para reações de hidrodesscloração [83a,88];

Preparar e testar catalisadores suportados em carvões ativados, de diferentes tipos, seria importante para encontrar um suporte adequado à preparação de catalisadores para a hidrodesscloração do pentaclorofenol. Isso é importante, visto que o carvão ativo possui características favoráveis para tal fim. Uma das mais interessantes é a sua hidrofobicidade, que em meios líquidos contendo traços de pentaclorofenol é muito importante, pois permite concentrar o substrato dentro da estrutura porosa do catalisador, facilitando sua adsorção sobre os sítios ativos [91]. Nesse processo de seleção do carvão ativo mais adequado, uma ferramenta preliminar e que pode ser bastante útil é a obtenção da isoterma de adsorção do substrato que será utilizado na reação catalítica. Desse modo pode-se estimar a capacidade de adsorção do sólido a ser selecionado.

Referências bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - JANSSENS, I., TANGHE, T., VERSTRAETE, W. *Micropollutants: A bottleneck in sustainable wastewater treatment*. **Wat. Sci. Tech.**, v.35, n.10, p.13-26, 1997;
- 2 - ALEXANDER, M. *How toxic are toxic chemicals in soil*. **Environ. Sci. Tech.**, v.29, n.11, p.2713-2717, Nov. 1995;
- 3 - RHODERICK, G.C., DORKO, W. D. *Standards development of global warming gas species: Methane, nitrous oxide, trichlorofluoromethane, and dichlorodifluoromethane*. **Environ. Sci. Tech.**, v.38, n.9, p.2685-2692, Mai. 2004;
- 4 - SHARPE, R. M., SKAKKEBAEK, N. E. *Are oestrogens involved in failing sperm counts and disorders of the male reproductive tract*. **The Lancet**, v.341, n.8857, p.1392-1396, Mai. 1993;
- 5 - KELCE, W. R., STONE, C. R., LAWS, S. C., GRAY, L. E., KEMPPAINEN, J. A., WILSON, E. M. *Persistent DDT metabolite p,p'- DDE is a potent androgen receptor antagonist*. **Nature**, v.375, n.6532, p.581-585, Jun. 1995;
- 6 - TUNDO, P., ANASTAS, P., BACK, D. S., BREEN, J., COLLINS, T., MEMOLI, S., MYAMOTO, J., POLYAKOFF, M., TUMAS, W. *Synthetic pathways and process in green chemistry*. **Pure Appl. Chem.**, v.72, n.7, p.1207-1228, 2000;
- 7 - UNITED STATES' ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 8 - EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (EEA). <<http://www.eea.eu.int/>>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 9 - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE (IBAMA). <<http://www.ibama.gov.br/>>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 10 - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). <<http://www.unep.org/>>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 11 - KIRKWOOD, R. C., LONGLEY, A. J. (Ed.). *Clean Technology and Environment*. London: Blackie Academic and Professional, 1995. 350p.;

- 12 - WINTERTON, N. *Chlorine: the only green element – towards a wider acceptance of its role in natural cycles*. **Green Chem.**, v.2, n.5, p.173–225, Out. 2000;
- 13 - AZEVEDO, E. B. *Poluição vs. Tratamento de água: duas faces da mesma moeda*. **Química nova na Escola**, v.10, p.21-25, Nov. 1999;
- 14 - CROSBY, D. G. *Environmental Chemistry of Pentachlorophenol*. **Pure Appl. Chem.**, v.53, n.5, p.1051-1080, Mai. 1981;
- 15 - SUPERINTENDÊNCIA DE CONTROLE DE ENDEMIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (SUCEN). *Segurança em controle químico de vetores - Capítulo I, parte I: Praguicidas*. Disponível em:
<http://www.sucen.sp.gov.br/docs_tec/seguranca/cap1lpra.pdf>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 16 - ALONSO, F., BELETSKAYA, I. P., YUS, M. *Metal-Mediated Reductive Hydrodehalogenation of Organic Halides*. **Chem. Rev.**, v.102, n.11, p.4009-4091, Nov. 2002;
- 17 - METCALF, R. L. *A centaur of DDT*. **J. Agr. Food Chem.**, v.21, n.4, p.511-519, Jul./Ago. 1973;
- 18 - RODRÍGUEZ, S. M., GÁLVEZ, J. B., GASCA, C. A. E., BANDALA, E. R. *Degradación de Plaguicidas*. BLESA, M. A. (Ed.). In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semicondutores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. La Plata, Argentina: CYTED, 2001. Cap. 12;
- 19 - NICHOLAS, D. D. (Ed.). *Wood Deterioration and Its Prevention by Preservative Treatments*. Syracuse: Syracuse University Press, 1973. 300p.;
- 20 - RODRÍGUEZ, S. M., GÁLVEZ, J. B., GASCA, C. A. E., BANDALA, E. R. *Tratamiento de Residuos Líquidos de la Industria de Celulosa y Textil*. BLESA, M. A. (Ed.). In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semicondutores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. La Plata, Argentina: CYTED, 2001. Cap. 13;
- 21 - SILVA, A. S. *Contaminação ambiental e exposição ocupacional e urbana ao hexaclorobenzeno na Baixada Santista, SP, Brasil*. In: United Nations Environment Programme - Seminário de Puerto Iguazu, 1998, Argentina. Disponível em:

<<http://www.geocities.com/RainForest/Wetlands/8552/POPs.htm>>. Acesso em: 16 Set. 2004;

22 - BRASIL. Portaria Interministerial nº 019, de 29 de Janeiro de 1981. *Proíbe a implantação de processos que tenham como finalidade a produção de PCBs; proíbe o uso e comercialização de PCBs. Proíbe o uso de organoclorados destinados à agropecuária.* Ministérios do Interior, da Indústria e do Comércio e das Minas e energia, Brasília, DF;

23 - BRASIL. Portaria nº 329, de 02 de Setembro de 1985. *Proibiu a comercialização de inseticidas organoclorados no país, com exceção de iscas para formigas (Aldrin) e em campanha de saúde pública (DDT e BHC).* Ministério da Agricultura, Brasília, DF;

24 - ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUDE (OMS). *Investigacion en salud y Ambiente.* In: XXXIII Reunión de Comité Asesor de Investigaciones en Salud de la Organización Panamericana de Salude, OPS/CAIS/98.05, 1998, Caracas, Venezuela;

25a - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA A DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG). *Dados gerais.* Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/new/setor/interna.php?cod=1>>. Acesso em: 16 Set. 2004;

25b - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA A DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG). *Produtos em Linha de Comercialização - Dezembro/03.* Disponível em: <http://www.sindag.com.br/new/upload/inforsetor/produtos_em_linha_de_comercializacao_dezembro_03.xls>. Acesso em: 16 Set. 2004;

25c - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA A DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG). *Manifesto do SINDAG a pleito formulado pelo Ministério da Agricultura e do Abastecimento para redução das alíquotas da TEC incidentes sobre produtos formulados - Circular SECEX nº 14.* Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/new/upload/inforsetor/manifestacao.doc>>. Acesso em: 16 Set. 2004;

25d - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA A DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG). *Clipping.* Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/new/clipping/index.php>>. Acesso em: 16 Set. 2004;

26 - GELMINI, G. A., PELEGRINETTI, J. R., CASTANHEIRA, L. C. *Agrotóxicos e Afins coletânea da legislação.* Campinas: Coordenadoria de Defesa Agropecuária (CDA), 2002. Tomo IV. 126p.;

- 27 - TOLIN, C. D. S. (Ed.). *The Pesticide Manual: a World Compendium*. 12. ed. Surrey, UK: British Crop Protection Council, 2000, 1250p.;
- 28 - INSTITUTO NACIONAL DE PROCESSAMENTO DE EMBALAGENS VAZIAS (INPEV). <<http://www.inpev.org.br/2003/meioambiente.asp>>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 29 - SOS MATA ATLÂNTICA. <<http://www.sosmatatlantica.org.br>>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 30 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRESERVADORES DE MADEIRAS (ABPM). *Relação dos associados*. Disponível em: <<http://www.abpm.com.br/associad.htm>>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 31 - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (Ed.). *Manual de preservação de madeiras*. São Paulo: IPT, 2 v., 1986. 708p;
- 32 - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Proc. 02/0011/6: *Licença de funcionamento para a Rhodia Indústrias Químicas e Têxteis operar fábrica de pentaclorofenol e pentaclorofenato de sódio*. Parecer técnico 0012/77-URST. Cubatão, 25 jun. 1977;
- 33 - NASCIMENTO, N. R., NICOLA, S. M. C., REZENDE, M. O. O., OLIVEIRA, T. A., OBERG, G. *Pollution by hexachlorobenzene and pentachlorophenol in the coastal plain of São Paulo state, Brazil*. *Geoderma*, v.121, n.3-4, p.221-232, Ago. 2004;
- 34 - JIMO QUÍMICA INDUSTRIAL LTDA. *Linha de fungicidas e cupinídeos industriais*. Disponível em: <http://www.jimo.com.br/produto_detalhe.asp?produto=02_03&idioma=br>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 35a - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). *Desempenho do setor ebm 2003*. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/Bracelpa-Br/informes_anuais/Desempenho%20do%20Setor2003.pdf>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 35b - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). *Evolução Histórica da Produção de Celulose*. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/Bracelpa-Br/Estatisticas/pasta/historico_celulose.htm>. Acesso em: 16 Set. 2004;

- 36 - BERTAZZOLI, R., PELEGINI, R. *Descloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico*. **Química Nova**, v.25, n.3, p.477-482, Mai. 2002;
- 37 - SOLOMON, K. R. *Chlorine in the Bleaching of Pulp and Paper*. **Pure Appl. Chem.**, v.68, n.9, p.1721-1730, Set. 1996;
- 38 - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Casos de sucesso em P+L - Caso 7: implantação de tecnologias limpas na indústria de celulose e papel, Julho 2002*. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ambiente/prevencao_poluicao/download/casos2002/caso07.pdf>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 39 - DEMIRBAS, G., GOCÇAY, C. F., DILEK, F. B. *Treatment of Organic Chlorine in Pulping Effluents by Activated Sludge*. **Wat. Sci. Technol.**, v.40, n.1, p.275-279, 1999;
- 40 - SUPRANAT, N., NUNNO, T., KRAVETT, M., BRETON, M. *Halogenated Organic Containing Wastes: treatment technologies*. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corp., 1988. 407p.;
- 41 - KIM, D., ALLEN, D. T. *Catalytic Hydrogenation of Chlorinated Olefins*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, n.8, p.3019-3026, Ago. 1997;
- 42 - LINGAIAH, N., UDDIN, M. A., MUTO, A., SAKATA, Y., IMAI, T., MURATA, K. *Catalytic dechlorination of chloroorganic compounds from PVC-containing mixed palstic-derived oil*. **Appl. Catal. A**, v.207, n.1-2, p.79-84, Fev. 2001;
- 43a - COOKSON, J. T. *Bioremediation Engineering*. New York: Mcgraw-Hill, 1995. p.391;
- 43b - ABRAMOWICZ, D. A., OLSON, D. R. *Accelerated biodregadation of PCBs*. **Chemtech**, v.25, n.7, p.36-41, Jul. 1995;
- 44 - SUASSUNA, K. *Contaminação em Paulínia por aldrin, dieldrin e outros compostos tóxicos produzidos e descartados pela Shell do Brasil S. A.*. São Paulo: Greenpeace, 2001. Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/relatorio_shell_gp1.doc>. Acesso em: 16 Set. 2004;

- 45 - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo*, Outubro de 2003. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. Acesso em 16 Set. 2004;
- 46 - HICHTMAN, M. L., SPACKMAN, R. A., ROSS, N. C., AGRA, C. *Disposal methods for chlorinated aromatic waste*. **Chem. Soc. Rev.**, v.24, n.6, p.423-430, 1995;
- 47 - COSTNER, P., LUSCOMBE, D., SIMPSON, M. *Technical criteria for the destruction of stockpiled persistent organic pollutants*. Greenpeace International Science Unit, 1998. ISBN: 90-73361-47-8. Disponível em: <<http://archive.greenpeace.org/toxics/reports/alttech2.pdf>>. Acesso em: 16 Set. 2004;
- 48 - MENINI, M., PARK, C., SHIN, E., TAVOULARIS, G., KEANE, M. A. *Catalytic hydrodehalogenation as a detoxification methodology*. **Catal. Today**, v.62, n.4, p.355-366, Dez. 2000;
- 49 - BRACEWELL, J., HEPBUR, A., THOMSON, C. *Levels and distribution of polychlorinated biphenyls on the Scottish land mass*. **Chemosphere**, v.27, n.9, p.1657-1667, Nov. 1993;
- 50 - DIEPENDAAL, M., KLEIN, A., OUDE BOERRIGTER, P., van der MIJ, J., de WALLE, F. *Long-term effectiveness of isolation technique for chlorinated soils*. **Waste Manag. Res.**, v.11, n.6, p.481-492, Dez. 1993;
- 51 - LEE, G. F., JONES-LEE, A. In: *Proc. of CISA '93 IV International Landfill Symposium*. CISA-Environmental Sanitary Engineering Centre: Cagliari, Sardinia, Italy, 1993; pp. 1787-1796;
- 52 - WATANABE, S., LAOVOKUL, W., BOONYATHUMANONDH, R., TABUCANON, M., OHGAKI, S. *Concentrations and composition of PCB congeners in the air around stored used capacitors containing PCB insulator oil in a suburb of Bangkok, Thailand*. **Environ. Pollution**, v.92, n.3, p.289-297, 1996;
- 53 - HALSALL, C., STERN, G., BAILEY, R., BARRIER, L., MUIR, D., FELLIN, P., ROSENBERG, B., GRIFT, N. *Polychlorinated biphenyls (PBCs) and organochlorine pesticides (OCs) in the arctic atmosphere*. **Organohalogen Compounds.**, v.33, p.225, 1997;

54 – STOWE, R. *The Use of Hazardous Waste as an Alternative Fuel in Cement Kilns: A Working Document*. Copenhagen, Denmark: Danish Environmental Protection Agency, 1997;

55 – HAGH, B., ALLEN, D. *Catalytic Hydrodechlorination*. FREEMAN, H. (Ed.). In: *Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series: Physical/Chemical Process*. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1990. v.2;

56 - UNITED STATES' ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). REGION IV. *Engineering Evaluation/Cost Analysis Addendum: Vertac superfund site, Jacksonville, Arkansas*. 1996;

57 – BRADY, B. O., KAO, C. P. C., DOOLEY, K. M., KNOPF, F. C., GRAMBRELL, R. P. *Supercritical Extraction of Toxic Organics from Soils*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.26, n.2, p.261-268, Fev. 1987;

58 – JANDA, V., BARTLE, K. D., CLIFFORD, A. A. *Supercritical Fluid Extraction in Environmental Analysis*. *J. Chromatogr. A*, v.642, n.1-2, p.283-289, Jul. 1993;

59 – MUTO, H., SAITO, K., SHINADA, M., TAKIZAWA, Y. *Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chemical manufactures and waste disposal facilities*. *Environ. Research.*, v.54, p.170, 1991;

60 – SCHINKENDORF, W., McFEE, F., DEVARAKONDA, M., NENNINGER, L., FADULLON, F., DONALDSON, T., DICKERSON, K. *Alternatives to Incineration: Technical Area States Report*. In: *Mixed Waste Integrated Program of the U. S. Department of Energy*. Washington, D. C.: USDOE - Office of Technology Development, 1995;

61 – *Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes*. In: Review Report number 4. Canberra, Australia: Environment Australia, 1997;

62 – COUTURE, E. C., RUSLING, J. F., ZHANG, S. *Mediated electrolytic dechlorination of pollutants in water using surfactants*. *Process. Saf. Environ. Protec.*, v.70, n. B3, P.153-157, Ago. 1992;

63 – COMMINELLIS, C. *Electrochemical Oxidation of Phenol for Waste-water treatment using SnO₂ Anodes*. *J. Appl. Electrochem.*, v.23, n.2, p.108-112, Fev.1993;

- 64 – SCHMAL, D., van ERKEL, J., de JONG, A. M. C., van DUIN, P. J. *Electrochemical treatment of organohalogen in process wastewaters*. In: Environmental Technology Series, v.103. Dordrecht, Holanda: Kluwers Academic Publishing group, 1987;
- 65 – ARMOR, J. N. *Striving for catalytically green process in the 21st century*. **Appl. Catal. A: Gen.**, v.189, n.2, p.153-162, Dez. 1999;
- 66 – COMMINELLIS, C., PULGARIN, C. *Anodic-oxidation of Phenol for Waste-water Treatment*. **J. Appl. Electrochem.**, v.21, n.8, p.703-708, Ago. 1991;
- 67 – BATEY, W., JARVIES, I., SOILLEUX, R., WARREN, N. *The Application of the Dounreay Electrochemical Silver(II) Process to the Demilitarisation of Chemical Munitions*. In: Proceedings of the Workshop on Advances in Alternative Demilitarisation Technologies. Reston, Virginia, 1995;
- 68 – PELEGRINI, R., FREIRE, R.S., DURAN, N, BERTAZZOLI, R. *Photoassisted Electrochemical Degradation of Organic Pollutants on a DSA Type Oxide Electrode: Process Test for a Phenol Synthetic Solution and Its Application for the E1 Bleach Kraft Mill Effluent*. **Environ. Sci. Technol.**, v.35, n.13, p.2849-2843, Jul. 2001;
- 69 – U. S. NACIONAL RESEARCH COUNCIL. *Alternatives Technologies for the Destruction of Chemical Agents and Munitions*. Washington, D. C.: National Academy of Sciences, 1993;
- 70 – U. S. ARMY ENVIRONMENTAL CENTER. *Report nº SFIM-AEC-ET-CR-97053*. In: Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. 3. ed., 1997;
- 71 - AMEND, L. J., LEDERMAN, P. B. *Critical Evaluation of PCB Remediation Technologies*. **Environ. Prog.**, v.11, n.3, p.173-177, Ago. 1992;
- 72 – *Draft Applications Analysis Report for the Soiltech Anaerobic Thermal Processor at the Wide Beach Development and Waukegan Harbor Superfund Sites*. U. S. EPA Risk Redution Engineers Laboratory. Cincinnati, Ohio, 1993;
- 73 – PERA-TITUS, M., GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M. A., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. *Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Process: A General Review*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.47, n.4, p.219-256, Fev. 2004;

74 – FREIRE, R. S., PELEGINI, R., KUBOTA, L. T., DURÁN, N. *Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas*. **Química Nova**, v.23, n.4, p.504-511, Jul./Ago. 2000;

75 – MASTEN, S. J., DAVIES, H. R. *The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters*. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, n.4, p.A180-A185, Abr. 1994;

76 – HOFFMAN, M. R., MARTINS, S. T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. **Chem. Rev.**, v.95, n.1, p.69-96, Jan. 1995;

77 - RYLANDER, P. N. *Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals*. New York: Academic Press, 1967. p.405-411;

78 - HOKE, J. B., GRAMICCIONI, G. A., BALBO, E. N. *Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.1, n.4, p.285-296, Dez. 1992;

79 – URBANO, F. J., MARINAS, J. M. *Hydrogenolysis of Organohalogen Compounds Over Palladium Supported Catalysts*. **J. Mol. Catal. A:Chem.**, v.173, n.1-2, p.329-345, Set. 2001;

80 – KALNES, T. N., JAMES, R. B. *Catalytic Hydrogenation and Recycle of Organic Waste Streams*. **Environ. Prog.**, v.7, n.3, p.185-191, Ago. 1988;

81 – MARTINO, M., ROSAL, R., SASTRE, H., DÍEZ, F. V. *Hydrodechlorination of dichloromethane, trichloromethane, trichloroethylene and tetrachloroethylene over a sulfided Ni/Mo- γ -alumina catalyst*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.20, n.4, p.301-307, Abr. 1999;

82 – ARAMENDÍA, M. A., BORÁU, V., GARCÍA, I. M., JIMÉNEZ, C. F., MARINAS, J. M., URBANO, F. J. *Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodebromination of bromobenzene over palladium-supported catalysts: activity and deactivation*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.20, n.2, p.101-110, Fev. 1999;

83a – FELIS, V., de BELLEFON, C., FOUILLUOX, P., SCHWICH, D. *Hydrodechlorination and hydrodearomatization of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water deppolution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.20, n.2, p.91-100, Fev. 1999;

- 83b - YUAN, G., KEANE, M. A. *Role of base Addition in the Liquid-phase Hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C.* **J. Catal.**, v.225, n.2, p.510-522, Jul. 2004;
- 84a - WIERSMA, A., van de SANDT, E. J. A. X., den HOLLANDER, M. A., van BEKKUN, H., MAKKEE, M., MOULIJN, J. A. *Comparison of the performance of activated carbon-supported noble metal catalysts in the hydrogenolysis of CCl₂F₂.* **J. Catal.**, v.177, n.1, p.29-39, Jul. 1998;
- 84b - MOULIJN, J. A., MAKKEE, M., WIERSMA, A., van de SANDT, E. J. A. X. *Selective Hydrogenolysis of CCl₂F₂ into CH₂F₂ over Palladium on Activated Carbon: Kinetic Mechanism and Process Design.* **Catal. Today**, v.59, n.3-4, p.221-230, Jun. 2000;
- 85 - DUFFY, G., FOOKES, C. *Development of a catalytic process for the regeneration of transformer oils and the destruction of chlorinated hydrocarbons.* In: I&EC Special Symposium American Chemical Society. Pittsburg, Pennsylvania, 1997;
- 86 - COQ, B., COGNION, J. M., FIGUÉRAS, F., TOURNIGANT, D. *Conversion Under Hydrogen of Dichlorodifluoromethane Over Supported Palladium Catalysts.* **J. Catal.**, v.141, n.1, p.21-33, Mai. 1993;
- 87 - ANWER, M. K., SHERMAN, D. B., RONEY, J. G., SPATOLA, A. F. *Applications of Ammonium Formate Catalytic Transfer Hydrogenation. 6. Analysis of Catalyst, Donor Quantity and Solvent Effects upon the Efficacy of Dechlorination.* **J. Org. Chem.**, v.54, n.6, p.1284-1289, Mar. 1989;
- 88 - FRIMMEL, J., ZDRAZIL, M. *Comparative Study of Activity and Selectivity of Transition Metal Sulfides in Parallel Hydrodechlorination of Dichlorobenzene and Hydrodesulfurization of Methylthiophene.* **J. Catal.**, v.167, n.1, p.286-295, Abr. 1997.
- 89 - ANJU, Y., MOCHIDA, I., YAMAMOTO, H., KATO, A., SEIYAMA, T. *The Dehalogenation of Haloalkanes on SiO₂-Supported Metals.* **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v.45, n.8, p.2319-2323, 1972;
- 90 - SHINDLER, Y., MALATOV-MEYAL, Y., SHEINTUCH, M. *Wet Hydrodechlorination of p-Chlorophenol Using Pd Supported on an Activated Carbon Cloth.* **Ind. Eng. Chem. Res.** v.40, n.15, p.3301-3308, Jul. 2001;
- 91 - KOVENKLIOGLU, S., CAO, Z., SHAH, D., FARRAUTO, R. J., BALKO, E. N. *Direct Catalytic Hydrodechlorination of Toxic Organics in Wastewater.* **AIChE J.**, v.38, n.7, p.1003-1012, Jul. 1992;

- 92 - YUAN, G., KEANE, M. A. *Catalyst Deactivation During the Liquid Phase Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol Over Supported Pd: Influence of the Support*. **Catal. Today**, v.88, n.1-2, p.27-36, Dez. 2003;
- 93 - GOTO, M., HAYASHI, N., GOTO, S. *Adsorption and Desorption of Phenol on Anion-exchange Resin and Activated Carbon*. **Environ. Sci. Technol.**, v.20, n.5, p.463-467, Mai. 1986;
- 94 - STREAT, M., PATRICK, J. W., CAMPORRO PEREZ, M. J. *Sorption of Phenol and p-Chlorophenol from Water Using Conventional and Novel Activated Carbons*. **Wat. Res.**, v.29, n.2, p.467-472, Fvb. 1995;
- 95 - LÁSLÓ, K., TOMBÁCZ, E., KEREPESI, P. *Surface Chemistry of Nanoporous Carbon and the Effect of pH on Adsorption from Aqueous Phenol and 2,3,4-Trichlorophenol Solutions*. **Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspec.**, v.230, n.1-3, p.13-22, Dez. 2004;
- 96 - BANSAL, R. C., DONNET, J. B., STOECKLI, F. *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker, 1988. 482p.;
- 97 - CHOI, H. C., CHOI, S. H., YANG, O. B., LEE, J. S., LEE, K. H., KIM, Y. G., *Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride Over Pt/MgO*. **J. Catal.**, v.161, n.2, p.790-797, Jul. 1996;
- 98 - KIM, S. Y., CHOI, H. C., YANG, O. B., LEE, K. H., LEE, J. S., KIM, Y. G. *Hydrodechlorination of Tetrachloromethane Over Supported Pt Catalysts*. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v.21, p.2169-2170, 1995;
- 99 - MOON, D. J., CHUNG, M. J., PARK, K. Y., HONG, S. I. *Deactivation of Pd Catalysts in the Hydrodechlorination of Chloropentafluoroethane*. **Appl. Catal. A: Gen.**, v.168, n.1, p.159-170, Mar.1998;
- 100 - MATOS, J., LAINE, J., HERRMAN, J. M. *Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-irradiated Titania*. **J. Catal.**, v.200, n.1, p.10-20, Mai. 2001;
- 101 - IMMARAPORN, B., YE, P., GELLMAN, A. J. *Chlorofluorocarbon Dechlorination on Pd (111): Effect of Chlorine Stoichiometry*. **J. Catal.**, v.223, n.1, p.98-103, Abr. 2004;

- 102 - KIM, D. I., ALLEN, D. T. *Catalytic Hydroprocessing of Chlorinated Olefins*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, n.8 p.3019-3029, Ago. 1997;
- 103 - YUAN, G., KEANE, M. A. *Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols at 273 K*. **Catal. Commun.**, v.4, n.4, p.195-201, Abr. 2003;
- 104 - BALKO, E. N., PRZYBYLSKI, E., von TRENTINI, F. *Exhaustive Liquid-phase Catalytic Hydrodehalogenation of Chlorobenzenes*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.2, n.1, p.1-8, Mar. 1993;
- 105 - GOLUBINA, E. V., LOKTEVA, E. S., LUNIN, V. V., TURAKULOVA, A. O., SIMAGINA, V. I., STOYANOVA, I. V. *Modification of the Supported Palladium Catalysts Surface during Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride*. **Appl. Catal. A: Gen.**, v.241, n.1-2, p.123-132, Fev. 2003;
- 106 - KRISHNANKUTTY, J. L., VANNICE, M. A. *The Effect of Pd Precursor and Pretreatment on the Adsorption and Absorption Behavior of Supported Pd Catalysts*. **Appl. Catal. A: Gen.**, v.173, n.2, p.137-144, Out. 1998;
- 107 - ARAMENDÍA, M. A., BORÁU, V., GARCÍA, I. M., JIMÉNEZ, C., LAFONT, F., MARINAS, A., MARINAS, J. M., URBANO, F. J. *Liquid-phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over Palladium-supported Catalysts: Influence of HCl Formation and NaOH Addition*. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v.184, n.1-2, p.237-245, Jun. 2002;
- 108 - ESTELLÉ, J., RUZ, J., CESTEROS, Y., FERNÁNDEZ, R., SALAGRE, P., MEDINA, F., SUEIRAS, J. *Surface Structure of Bulk Nickel Catalysts, Active in the Gas-phase Hydrodechlorination Reaction of Aromatics*. **J. Chem. Soc. Far. Trans.**, v.92, n.15, p.2811-2816, Ago. 1996;
- 109 - KEANE, M. A., PINA, G., TAVOULARIS, G. *The Catalytic Hydrodechlorination of mono-, di-, and trichlorobenzenes Over Supported Nickel*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.48, n.4, p.275-286, Abr. 2004;
- 110 - SHIN, E., KEANE, M. A. *Detoxification of Dichlorophenols by Catalytic Hydrodechlorination using a Nickel/Silica Catalyst*. **Chem. Eng. Sci.**, v.54, n.8, p.1109-1120, Abr.1999;
- 111 - ZHANG, W. X., WANG, C. B., LIEN, H. L. *Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles*. **Catal. Today**, v.40, n.4, p.387-395, Mai. 1998;

- 112 - BERRY, F. J., SMART, L. E., SAI PRASAD, P. S., LINGAIAH, N., KANTARAO, P. *Microwave Heating during Catalyst Preparation: Influence on the Hydrodechlorination Activity of Alumina-supported Palladium-iron Bimetallic Catalysts.* **Appl. Catal. A: Gen.**, v.204, n.2, p.191-201, Dez. 2000;
- 113 - RENOUPREZ, A., FAUDON, J. F., MASSARDIER, J., ROUSSET, R. R., DELICHERE, P., BERGERET, G. *Properties of Supported Pd-Ni Catalysts Prepared by Coexchange and Organometallic Chemistry.* **J. Catal.**, v.170. n.1, p.181-190, Ago. 1997;
- 114 - SIMAGINA, V., LIKHOLOBOV, V., BERGERET, G., GIMENEZ, M. T., RENOUPREZ, A. *Catalytic Hydrodechlorination of Hexachlorobenzene on Carbon Supported Pd-Ni Bimetallic Catalysts.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.40, n.4, p.293-304, Fev. 2003;
- 115 - COQ, B., HUB, S., FIGUÉRAS, F., TOURNIGANT, D. *Conversion under Hydrogen of Dichlorodifluoromethane over Bimetallic Palladium Catalysts.* **Appl. Catal. A: Gen.**, v.101, n.1, p.41-50, Jul. 1993;
- 116 - MALINOWSKI, A., JUSZCZYK, W., PIELASZEK, J., BONAROWSKA, M., WOJCIECHOWSKA, M., ZARPINSKI, Z. *Magnesium Fluoride as a Catalytic Support in Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12).* **Chem. Commun.**, v.8, p.685-686, Abr. 1999;
- 117 - SIMAKOVA, I. L., SEMIKOLENOV, V. A. *Study of the Principles of Liquid-phase Hydrodechlorination of Organochlorine Compounds on a Pd/C Catalyst.* **Kinet. Catal.**, v.32, n.4, p.892-895, Jul/Ago. 1991;
- 118 - YUAN, G., KEANE, M.A. *Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol Over Carbon Supported Palladium: An Evaluation of Transport Limitations.* **Chem. Eng. Sci.**, v.58, n.2, p.257-267, Jan. 2003;
- 119 - COQ, B., FERRAT, G., FIGUÉRAS, F. *Conversion of Chlorobenzene Over Palladium and Rhodium Catalysts of Widely Varying Dispersion.* **J. Catal.**, v.101, n.2, p.434-445, Out. 1986;
- 120 - VERSCHUEREN, K. *Handbook of Environmental Data.* 3. ed. New York: van Nostrand Reinhold, 1996. 2051p.;
- 121 - RODRÍGUEZ, J. G., LAFUENTE, A. *A New Advanced Method for Heterogeneous Catalysed Dechlorination of 1,2,3-, 1,2,4-, and 1,3,5-trichlorobenzenes in Hydrocarbon Solvent.* **Tetrah. Lett.**, v.43, n.52, p.9645-9647, Dez. 2002;

- 122 - SAJIKI, H., KUME, A., HATTORI, K., HIROTA, K. *Mild and General procedure for Pd/C-catalysed Hydrodechlorination of Aromatics Chlorides*. **Tetrah. Lett.**, v.43, n.40, p.7247-7250, Set. 2002;
- 123 - SCHREIER, C. G., REINHARD, M. *Hydrodehalogenation of Chlorinated Ethylenes using Palladium and Hydrogen for the Treatment of Contaminated Water*. **Chemosphere**, v.31, n.6, p.3475-3487, Set. 1995;
- 124 - KAHKONEN, M. A., SUOMINEN, K. P., MANNINEN, P. K.G., SALKINOJA-SALONEN, M. S. *100 years of Sediment Accumulation History of Organic Halogens and Heavy Metals in Recipient and nonrecipient Lakes of Pulping Industry in Finland*. **Environ. Sci. Technol.**, v.32, n.12, p.1741-1746, Jun. 1998;
- 125 - MATATOV-MEYAL, Y., SHEINTUCH, M. *Hydrotreating Process for Catalytic Abatement of Water Pollutants*. **Catal. Today**, v.75, n.1-4, p.63-67, Jul. 2002;
- 126 - MORRISSON, R. T., BOYD, R. N. *Organic Chemistry*. 6. ed. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall International, 1992. p.893-900;
- 127 - ZHANG, Y. P., LIAO, S. J., XU, Y. *Highly Active Polymer Anchored Palladium Catalyst for the Hydrodehalogenation of Organic Halides under Mild Conditions*. **Tetrah. Lett.**, v.35, n.26, p.4599-4602, Jun. 1994;
- 128 - GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2. ed. Oxford: Butterworth & Heineman, 1997. p.1144-1172;
- 129 - ROBERTS, G. W. *The Influence of Mass and Heat Transfer on the Performance of Heterogeneous Catalysts in Gas/Liquid/Solid Systems*. In: *Catalysis in Organic Synthesis*. RYLANDER, P. N., GREENFIELD, H. (Ed.). New York: Academic Press, 1976. p.1-48;
- 130 - FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 352p.;
- 131 - KOROS, R. M., NOWAK, E. J. *A Diagnostic Test of the Kinetic Regime in a Packed Bed Reactor*. **Chem. Eng. Sci.**, v.22, n.3, p.470, Mar. 1967;
- 132 - MEARS, D. E. *Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v.10, n.4, p.541-547, Out. 1971;

- 133 - MADON, R. J., BOUDART, M. *Experimental Criterion for the Absence of Artifacts in the Measurement of Rates of Heterogeneous Catalytic Reactions*. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.21, n.4, p.438-447, Nov. 1982;
- 134 - NETO, B.B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001. 401p.;
- 135 - BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*. New York: Wiley, 1978. 653p.;
- 136 - WEISS, A. H., KRIEGER, K. A. *Hydrodechlorination Kinetics and Reaction Mechanisms*. **J. Catal.**, v.6, n.2, p.167-185, Out. 1966;
- 137 - VAIDYA, P. D., MAHAJANI, V. V. *Studies in Hydrotreatment as a Unit Process to Destroy 4-Chlorophenol in Aqueous Stream Over Ru-Pd/TiO₂ Catalyst*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.51, n.1, p.21-31, Jul. 2004;
- 138 - SHIN, E., KEANE, M. A. *Gas Phase Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols using a Supported Nickel Catalyst*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.18, n.3-4, p.241-250, Out. 1998;
- 139 - SCHUT, C., REINHARD, M. *Hydrodechlorination and Hydrogenation of Aromatic Compounds Over Palladium on Alumina in Hydrogen-saturated Water*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.18, n.3-4, p.215-221, Out. 1998;
- 140 - MARS, P., van KREVELEN, D.W. **Chem. Eng. Sci. Special Suppl.**, v.3, p.41, 1954;
- 141 - CHEN, N., RIOUX, R. M., RIBEIRO, F. H. *Investigation of Reactions Steps for the Hydrodechlorination of Chlorine-containing Organic Compounds on Pd Catalysts*. **J. Catal.**, v.211, n.1, p.192-197, Out. 2002;
- 142 - AUGUSTINE, R. L. *Heterogeneous Catalysts for the Synthetic Chemist*. New York: Marcel Dekker, 1996. p.153-169;
- 143 - CHANG, C., REO, C. M., LUND, C. R. F. *The Effect of a Membrane Reactor upon Catalyst Deactivation during Hydrodechlorination of Dichloromethane*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.20, n.4, p.309-317, Apr. 1999;

- 144 - CESTEROS, Y., SALAGRE, P., MEDINA, F., SUEIRAS, J. E. *TPD Study About the Surface Modification of Some Ni/Spinel Catalysts in the Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene. Influence on Hydrogenation Ability.* **Catal. Lett.**, v.67, n.2-4, p.147-153, 2000;
- 145 - TAVOULARIS, G., KEANE, M. A. *Gas Phase Catalytic Dechlorination and Hydrodechlorination of Aliphatic and Aromatic Systems.* **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v.142, n.2, p187-199, Jun. 1999;
- 146 - CAMPBELL, J. S., KEMBALL, C. *Catalytic Fission of Carbon-halogen Bond.* **Trans. Far. Soc.**, v.59, p.2583-2593, 1963;
- 147 - MENINI, C., PARK, C., SHIN, E., TAVOULARIS, G., KEANE, M. A. *Catalytic Hydrodehalogenation as a Detoxification Methodology.* **Catal. Today**, v.62, n.4, p.355-366, Dez. 2000;
- 148 - OCAL, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A. *Conversion of CCl₂F₂ (CFC-12) in the Presence and Absence of H₂ on Sol-gel Derived Pd/Al₂O₃ Catalysts.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.21, n.4, p.279-289, Ago. 1999;
- 149 - MURTHY, K. V., PATTERSON, P. M., JACOBS, G., DAVIS, B. H., KEANE, M. A. *An Exploration of Activity Loss during Hydrodechlorination and Hydrodebromination Over Ni/SiO₂.* **J. Catal.**, v.223, n.1, p.74-85, Apr. 2004;
- 150 - FORNI, P., PRATI, L., ROSSI, M. *Catalytic Dehydrohalogenation of Polychlorinated Biphenyls. Part II: Studies on a Continuous Process.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.14, n.1-2, p.49-53, Dez. 1997;
- 151 - UKISU, Y., KAMEOKA, S., MIYADERA, T., *Catalytic Dechlorination of Aromatic Chlorides With Noble-metal Catalysts under Mild Conditions: Approach to Practical Use.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.27, n.2, p.97-104, Jul. 2000;
- 152 - SILVA, José Wilson da. *Influência dos Aditivos Fe, Sn e Zn em Catalisadores à Base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial do Benzeno.* 2000. 118f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000. p.74;
- 153 - ARAMENDÍA, M. A., BORÁU, V., GARCÍA, I. M., JIMÉNEZ, C., MARINAS, A., MARINAS, J. M., URBANO, F.J. *Influence of the Reaction Conditions and Catalytic Properties on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium-*

Supported Catalysts: Activity and Deactivation. J. Catal., v.187, n.2, p.392-399, Out. 1999;

154 - KNUTSSON, M., JONSSON, J. A. *Determination of Phenolic Compound in Water.* NOLLET, L. M. L. (Ed.). In: *Handbook of Water Analysis.* New York: Marcel Dekker, 2000. p.247-366;

155 - BARCELÓ, D. (Ed.). *Environmental Analysis: Techniques, Applications and Quality Assurance.* Amsterdam: Elsevier, 1993. p.225;

156 - ALBERICI, R. M., SPARRAPAN, R., JARDIM, W. F., EBERLIN, M. N. *Selective Trace Level Analysis of Phenolic Compounds in Water by Flow Injection Analysis-Membrane Introduction Mass Spectrometry. Environ. Sci. Technol.*, v.35, n.10, p.2084-2088, Mai. 2001;

157 - EATON, A. D., CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E. (Ed.). *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water.* 19. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1995;

158 - PUIG, D., BARCELÓ, D. *Determination of Phenolic Compounds in Water and Waste Water. Trends anal. Chem.*, v.15, n.8, p.362-375, Set. 1996;

159 - MUSSMANN, P., LEVSEN, K., RADECK, W. *Gas-chromatografic Determination of Phenols in Aqueous Samples after Solid Phase Extraction. Fresenius J. Anal. Chem.*, v.348, n.10, p.654-659, Apr. 1994;

160 - WENNRICH, L., EFER, J., ENGEWALD, W. *Gas-chromatographic Trace Analysis of Underivatized Nitrophenols. Chromatographia*, v.41, n.5-6, p.361-366, Set. 1995;

161 - LEE, H. B, WENG, L. D, CHAU, A. S. Y. *Chemical Derivatization Analysis of Pesticide-residues .9. Analysis of Phenol and 21 Chlorinated Phenols in Natural-waters by Formation of Pentafluorobenzyl Ether Derivatives. J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, v.67, n.6, p.1086-1091, 1984;

162 - BOOTH, R. A., LESTER, J. N. *A Method for the Analysis of Phenol and Monochlorinated and Brominated Phenols from Complex Aqueous Samples. J. Chromatogr. Sci.*, v.32, n.7, p.259-264, Jul. 1994;

- 163 - COUTTS, R.T., HARGESHEIMER, E.E., PASUTTO, F.M., *Gas Chromatographic Analysis of Trace Phenols by Direct Acetylation in Aqueous Solutions*, **J. Chromatogr.**, v.179, n.2, p. 291-299, 1979;
- 164 - LAMPARSKI, L. L., NESTRICK, T. J. *Determination of Trace Phenols in Water by Gas-chromatographic Analysis of Heptafluorobutyryl Derivatives*. **J. Chromatogr.**, v.156, n.1, p.143-151, 1978;
- 165 - OJALA, M., KETOLA, R.A., VERKKI, V., SORSA, H., KOTIAHO, T., *Determination of Phenolic Compounds in Water using Membrane Inlet Mass Spectrometry*, **Talanta**, v.44, n.7, p.1253-1259, Jul. 1997;
- 166 - COCHRANE, W. P. *Chemical Derivatization in Pesticide Analysis*. FREI, R. W., LAWRENCE, J. F. (Ed.). In: *Chemical Derivatization in Analytical Chemistry*. New York: Plenum, 1981. v.1, p.79-82;
- 167 - ABRAHAMSSON, K., XIE, T.M., *Direct Determination of Trace Amounts of Chlorophenols in Freshwater, Waste and Sea Water*, **J. Chromatogr.**, v.279, p. 199-208, Nov. 1983;
- 168 - FARRAN, A., CORTINA, J. L., de PABLO, J., BARCELÓ, D. *Online Continuous-flow Extraction System in Liquid-chromatography With Ultraviolet and Mass-Spectrometric Detection for the Determination of Selected Organic Pollutants*. **Anal. Chem. Acta**, v.234, n.1, p.119-126, Jul. 1990;
- 169 - MARKO-VARGA, G., BARCELÓ, D. *Liquid-chromatographic Retention and Separation of Phenols and Related Aromatic-compounds on Reversed Phase Columns*. **Chromatographia**, v.34, n.3-4, p.146-154, Ago. 1992;
- 170 - RODRIGUEZ, I., TURNES, M. I., BOLLAN, M. H., MEJUTO, M. C., CELA, R. J. *Determination of Phenolic Pollutants in Drinking Water by Capillary Electrophoresis in the Sample Stacking Mode*. **J. Chromatogr. A**, v.778, n.1-2, p.279-288, Ago. 1997;
- 171 - MORALES, J., NUTCHESON, R., CHENG, I. F. *Dechlorination of Chlorinated Phenols by Catalyzed and Uncatalyzed Fe(0) and Mg(0) Particles*. **J. Hazard Mat.**, v.90, n.1, p.97-108, Fev. 2002;
- 172 -DABO, P., CYR, A., LAPLANTE, F., JEAN, F., MENARD, H., LESSARD, J. *Electrocatalytic Dehydrochlorination of Pentachlorophenol to Phenol or Cyclohexanol*. **Environ. Sci. Technol.**, v.34, n.7, p.1265-1268, Abr. 2000;

173 - MONTGOMERY, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. 3. ed. New York: John Wiley, 1991. 649p;

174 - REYES, P., ROJAS, H., FIERRO, J. L. G. *Kinetic Study of Liquid-phase Hydrogenation of Citral Over Ir/TiO₂ Catalysts*. *Appl. Catal. A: Gen.*, v.248, n.1-2, p.59-65, Ago. 2003;

175 - STATSOFT COMPANY. <<http://www.statsoft.com>>. Acesso em: 16 Set. 2004;

176 - CHEMOMATRIX. Disponível em: <<http://chemomatrix.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 16 Set. 2004;

177 - U. S. Department of Health and Human Services / National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). *Recommendations for Chemical Protective Clothing: A Companion to the NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/ncpc/ncpc1.htm>>. Acesso em 16 Set. 2004;

178 - U. S. Department of Labor / Occupational Safety and Health Administration (OSHA). *Occupational Health Guideline*. Disponível em: <<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/index.html>>. Acesso em: 16 Set. 2004;

179 - U. S. Department of Health and Human Services / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Pentachlorophenol*. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts51.html>>. Acesso em: 16 Set. 2004;

180 - INSTITUO ADOLFO LUTZ. <<http://www.ial.sp.gov.br/>>. Acesso em: 16 Set. 2004;

181 - MOURA, Adler Gomes. *Influência do titânio em catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*. 1998. 92f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998;

182 - SILVA, J.W., COBO, A.J.G. *O Papel dos Suportes TiO₂ e SiO₂ em Catalisadores de Ru-Fe para a Hidrogenação Parcial do Benzeno*. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E I CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 2001, Bento Gonçalves, RS. Anais do XI Congresso Brasileiro de Catálise e I Congresso de Catálise do Mercosul, 2001. p.513-518.

183 - da-SILVA, J. W., COBO, A.J.G. *The Role of the Titania and Silica Supports in Ru-Fe Catalysts to Partial Hydrogenation of Benzene*. **Appl. Catal. A: Gen.**, v.252, n.1, p.9-16, Out. 2003;

184 - Van GESTEL, T., VANDECASTEELE, C., BUEKENHOUDT, A., DOTREMONT, C., LUYTEN, J., Van Der BRUGGEN, B., MAES, G. *Corrosion Properties of Alumina and Titania NF Membranes*. **J. Membr. Sci.**, v.214, n.1, p.21-29, Mar. 2003;

185 - VAN GESTEL, T., VANDECASTEELE, C., BUEKENHOUDT, A., DOTREMONT, C., LUYTEN, J., LEYSEN, R., Van Der BRUGGEN, B., MAES, G., *Alumina and Titânia Multiplayer Membranes for Nanofiltration: Preparation, Characterization and Chemical Stability*, **J. Membr. Sci.**, v.207, n.1, p.73-89, Set. 2002;

186 - VOGEL, A.I. *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1979. 347p.;

187 - AUGUSTINE, R. L. *Heterogeneous Catalysts for the Synthetic Chemist*. New York: Marcel Dekker, 1996. p.267-305;

188 - SALES, Emerson Andrade. *Catalisadores de Paládio Suportados na Hidrogenação Seletiva de Hexadienos em Fase Líquida: Efeito da Adição de Estanho e Prata*. 1996. 154f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996;

189 - ZONETTI, P. C., MOURA, A. G., COBO, A. J. G. *Effects of TiCl₃ Additive on Partial Hydrogenation of Benzene with Ruthenium based Catalysts*. In: 13th INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS, 2004, Paris. Anais eletrônicos do 13th International Congress on Catalysis, 2004. Disponível em: <<http://icc2004.catalyse.cnrs.fr/CDROM/index.pdf>>. Acesso em: Set. 2004;

190 - JANDA, V., Van LANGENHOVE, H. *Determination of Chlorophenols in Water by Direct Acetylation and Solid-phase Extraction*. **J. Chromatogr. A**, v.472, p.327-330, 1989;

191 - HAJŠLOVA, J. KOCOUREK, V., ZEMANOVA, I., PUDIL, F., DAVIDEK, J. *Gas Chromatographic Determination of Chlorinated Phenols in the form of various Derivatives*. **J. Chromatogr. A**, v.439, n.2, p.307-316, 1988;

192 - MEITES, L. *Handbook of Analytical Chemistry*. 1.ed. New York: McGraw-Hill, 1963. p.11-7;

193 - LU, K., TARTACHUK, B. J., *Activated chemisorption of hydrogen on supported ruthenium: I. Influence of adsorbed chlorine on accurate surface area measurements. J. Catal.*, v.106, n.1, p.166-175, Jul. 1987;

194 - AUER, E., FREUND, A., PIETSCH, J.,T. *Carbon as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts. Appl. Catal. A: Gen.*, v.173, n.2, p.259-271, Out. 1998;

195 - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A19, p. 313, Berlim: VCH, 1991.

196 - Anuário Estatístico da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM). ABIQUIM: São Paulo, 2003;