



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2013

**Tiago Rafael de
Almeida Portela**

**Estudo experimental e modelação do processo
Fenton**



**Tiago Rafael de
Almeida Portela**

**Estudo experimental e modelação do processo
Fenton**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Regina Maria Brandão de Oliveira Duarte, Investigadora Auxiliar no Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro.

Em memória do meu avô...

o júri

presidente

Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin

professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Armando da Costa Duarte

professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Isabel da Silva Nunes

professora auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Regina Maria Brandão de Oliveira Duarte

investigadora auxiliar no Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

A realização desta dissertação marca o fim de uma etapa iniciada em 2007 e cuja conclusão não seria possível sem trabalho, esforço e dedicação. Li uma vez que a dissertação de mestrado é um caminho solitário e isolado... Na minha sincera opinião, isto não poderia estar mais errado. Na verdade sem a ajuda de algumas pessoas nada disto seria possível e como tal eu não poderia deixar passar este momento sem reconhecer e agradecer o valor e apoio demonstrado ao longo de todo o meu percurso académico.

Em primeiro lugar agradeço o amor, o carinho, os sacrifício e o apoio fundamental dado por toda a minha família e sobre os quais se baseiam todos os meus valores enquanto pessoa. Sempre que eu precisei, estiveram presentes para me guiar e aconselhar acreditando sempre que conseguiria atingir os meus objetivos.

De seguida quero demonstrar aqui o meu mais sincero agradecimento à Professora Inês Portugal e à Doutora Regina Duarte, minhas orientadoras de dissertação, pela partilha do saber, atenção disponibilizada, paciência, dedicação e profissionalismo irrefutável que demonstraram ter para comigo ao longo de toda esta jornada.

Gostaria de agradecer também à Fábrica de Cacia do grupo Portucel/Soporcel pela cedência das amostras dos filtrados do branqueamento, essenciais para a realização da etapa final do presente trabalho. Estendo os agradecimentos aos trabalhadores que colaboraram ativamente na recolha das amostras.

Aos meus amigos deixo um especial obrigado pelos bons momentos partilhados em conjunto ao longo destes cinco anos e meio. Um especial obrigado à Bianca e à Ana Amorim pelo seu auxílio e motivação...vocês fizeram parte dos alicerces que me permitiram chegar até aqui.

Por último e como não poderia deixar de ser, quero aqui deixar um especial reconhecimento a todos os novos colegas e amigos de laboratório que fiz ao longo deste último semestre. À Vânia, ao Rui, ao João Matos e ao resto do pessoal um obrigado pelo apoio e ajuda prestada. Deixo também um particular agradecimento à Patrícia pelas brincadeiras, amizade, entreajuda, e carinho demonstrado. O seu bom humor e a sua alegria contagiante tornaram estes últimos meses inesquecíveis. Por isso e por tudo desejo-te as maiores felicidades!

palavras-chave

processos oxidativos avançados, modelação cinética, ácido ferúlico, branqueamento ECF, efluentes da pasta Kraft.

resumo

O presente trabalho teve como principais objetivos estudar a aplicação do método de Fenton na degradação dos compostos orgânicos presentes nos filtrados do branqueamento de pasta Kraft, usando o ácido ferúlico (AF) como composto modelo, e discutir os resultados experimentais através de modelação cinética. O método de Fenton é um processo de oxidação avançado (POA) com eficácia demonstrada na degradação de compostos orgânicos em águas residuais e efluentes. Consiste na transformação *in situ* do peróxido de hidrogénio (H_2O_2) em radicais hidroxilo por ação catalítica dos iões ferro (II). A decomposição da matéria orgânica ocorre por ação destes radicais, conhecidos pelo seu forte poder oxidante e elevada reatividade.

Numa primeira etapa estudou-se a degradação do AF em solução aquosa (10, 100 e 300 ppm), num reator descontínuo isotérmico, monitorizando a reação por espectroscopia UV-vis. Analisou-se a influência de condições operacionais, tais como a temperatura (20 a 35° C) e a concentração do reagente de Fenton (H_2O_2/AF 1:1 a 10:1; H_2O_2/Fe^{2+} 1:1 a 25:1), na cinética do processo recorrendo a dois modelos: um modelo semi-empírico da literatura e um modelo de pseudo-primeira ordem proposto neste trabalho. Os parâmetros característicos de ambos os modelos permitiram relacionar o grau de oxidação final e a velocidade inicial da reação com as condições operatórias. Nas melhores condições estudadas (30° C, H_2O_2/AF 5:1) a eficiência de degradação do AF atingiu 76% a 87%.

Posteriormente, o método de Fenton foi aplicado a amostras industriais dos filtrados ácidos (D_0 , D_1 e D_2) do branqueamento ECF de pasta Kraft de *Eucalyptus globulus*. Devido à elevada carga orgânica dos filtrados, nas condições testadas para o ácido ferúlico, a ocorrência de reação não foi detetada por espectroscopia UV-vis. Para ocorrer reação foi necessário aumentar drasticamente tanto a temperatura (70° C) como a concentração de reagentes (3330 ppm H_2O_2 , 50 ppm Fe^{2+}). Nestas condições observou-se maior diminuição de cor (absorvância a 300 nm) para o filtrado D_0 ao passo que os filtrados D_1 e D_2 exibiram melhores resultados ao nível do grau de oxidação final. A análise dos filtrados por cromatografia líquida bidimensional, antes e após o tratamento de Fenton, confirmou a eficiência do processo para diminuir a massa molecular média bem como a hidrofobicidade da matéria orgânica dos filtrados.

keywords

advanced oxidation processes, kinetic modeling, ferulic acid, ECF bleaching, Kraft pulp effluents.

abstract

The main purpose of the present work was to study the Fenton process for treatment of kraft pulp bleaching effluents using ferulic acid (FA) as a model compound and discussing the experimental results through kinetic modelling. The Fenton method is an advanced oxidation process (AOP) effective for the decomposition of organic compounds present in effluents and wastewaters. The active species is the hydroxyl free radical formed *in situ* by the Fenton's reagent, i.e. a solution of hydrogen peroxide (H_2O_2) and an Fe(II) catalyst. The hydroxyl radicals are known as powerful and highly reactive oxidants.

The decomposition of AF (aqueous solution: 10, 100 and 300 ppm) was studied in an isothermal batch reactor and the reactions were monitored by UV-vis spectroscopy. The influence of operating conditions such as temperature (20 to 35° C) and concentration of Fenton's reagent (H_2O_2/FA 1:1 to 10:1; H_2O_2/Fe^{2+} 1:1 to 25:1) was analyzed and discussed using two models: a semi-empirical model from the literature and a pseudo-first order model proposed herein. The kinetic parameters of both models were related to the maximum degree of oxidation and to the initial rate of reaction. For the best operating conditions studied (30° C; H_2O_2/FA 5:1) decomposition of AF reached 76% to 87%.

The Fenton method was applied to industrial samples of acid bleaching filtrates (D_0 , D_1 and D_2) from a *Eucalyptus globulus* Kraft pulp mill. Due to the high organic load of these filtrates no reaction occurred (as monitored by UV-vis spectroscopy) under the conditions tested for ferulic acid. To this end both temperature and concentration of Fenton's reagent were drastically increased (70° C, H_2O_2 3330 ppm, Fe^{2+} 50 ppm). Under these conditions decrease in colour (absorbance at 300 nm) was greater for D_0 filtrate and the best results for final degree of oxidation were observed for filtrates D_1 and D_2 . The two-dimensional liquid chromatographic analysis of the filtrates, before and after treatment with the Fenton process, revealed changes in the average molecular weight and the hydrophobicity of the organic compounds.

Índice

1. Enquadramento e Motivação	1
2. Processos de Oxidação Avançados.....	5
2.1. Processo Fenton	9
2.1.1. Reações envolvidas no processo Fenton.....	9
2.1.2. Principais parâmetros processuais	11
2.1.3. Exemplos de aplicações do processo Fenton	13
2.2. Processo Foto-Fenton.....	15
2.3. Processo Foto-Fenton com radiação solar	16
3. Modelação Cinética do Processo Fenton	17
3.1. Modelo mecanístico	17
3.2. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	20
3.3. Modelo semi-empírico	21
4. Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton.....	23
4.1. Procedimento experimental	23
4.1.1. Materiais e reagentes	23
4.1.2. Definição da metodologia experimental	23
4.1.3. Definição das condições operacionais	27
4.2. Resultados Experimentais	29
4.2.1. Comportamento do ácido ferúlico	29
4.2.2. Efeito da variação das condições operacionais.....	31
4.3. Modelação Cinética	34
4.3.1. Modelo semi-empírico.....	34
4.3.2. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	39
4.3.3. Efeito da concentração do ácido ferúlico.....	43

5. Processo Fenton aplicado a Filtrados de Branqueamento.....	47
5.1. Caracterização dos filtrados de branqueamento.....	47
5.2. Procedimento experimental	49
5.2.1. Materiais e métodos.....	49
5.2.2. Condições operacionais	49
5.3. Modelação e discussão de resultados.....	49
5.4. Análise das amostras por cromatografia líquida bidimensional abrangente.....	53
6. Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro	59
6.1. Conclusões	59
6.2. Propostas de trabalho futuro	60
7. Referências Bibliográficas	61

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Principais reações, vantagens e desvantagens de alguns processos de oxidação avançados	8
Tabela 2.2. Principais reações e valores típicos das constantes cinéticas e das constantes de equilíbrio envolvidas no processo Fenton (T=25° C e pH=2-4).....	10
Tabela 3.1. Valores de k_j fornecidos pela literatura (utilizados como estimativa inicial) e valores de k_j otimizados de acordo com o modelo mecanístico	19
Tabela 4.1. Declive (a), desvio padrão (Sa) e intervalo de confiança (Δa) obtidos para as diferentes razões AF/Fe ²⁺ utilizadas na calibração do espectrofotômetro	26
Tabela 4.2. Condições operacionais utilizadas nos diversos ensaios efetuados (R1-Réplica1, R2-Réplica2 e R3IL-Réplica3 Isolada de Luz)	28
Tabela 4.3. Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo semi-empírico para as diferentes condições de operação (R1-Réplica1, R2-Réplica2 e R3IL-Réplica3 Isolada de Luz)	35
Tabela 4.4. Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de pseudo-primeira ordem para as diferentes condições de operação (R1-Réplica1, R2-Réplica2 e R3IL-Réplica3 Isolada de Luz).....	40
Tabela 5.1. Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo semi-empírico e pelo modelo de pseudo-primeira ordem para os diferentes filtrados de branqueamento	53
Tabela 5.2. Valores das massas moleculares obtidas para cada uma das frações apresentadas na Figura 5.7 (Mp – massa molecular no máximo do pico).....	56

Lista de Figuras

Figura 1.1. Estrutura química do ácido ferúlico ((●) carbono, (●) oxigénio e (●) hidrogénio, adaptada da referência [8])	2
Figura 1.2. Síntese da lenhina através da tirosina e da fenilalanina	2
Figura 1.3. Exemplos de métodos Físicos, Químicos e Biológicos aplicados no tratamento de efluentes (adaptada das referências [3, 10])	3
Figura 2.1. Classificação dos processos de oxidação avançados (adaptado da referência [1]).....	6
Figura 2.2. Distribuição das espécies Fe(III) em equilíbrio para os diferentes valores de pH.....	11
Figura 3.1. Ajuste da concentração de AF obtida experimentalmente (●) ao modelo mecanístico (linhas): (a) sem otimização (b) com otimização ((—) AF; (—) H ₂ O ₂ ; (—) Fe ²⁺ ; (—) Fe(OH) ²⁺ ; (—) HO [•] ; (—) HO ₂ [•] ; aplicando as seguintes condições operacionais: T=25,0° C, [AF]=0.052 mM, [H ₂ O ₂]= 0.103 mM e [Fe ²⁺]=0.021 mM).....	19
Figura 4.1. Esquema da montagem experimental para a realização das medições em contínuo: (---) corrente de refrigeração/aquecimento, (—) corrente de recirculação da amostra e (●●●) sinal elétrico entre o espectrofotómetro e o computador (A:Termostatizador, B:Agitador Mecânico, C:Reator Descontínuo, D:Bomba Peristáltica e E:Espectrofotómetro UV-visível)	24
Figura 4.2. Montagem experimental para a realização das medições em contínuo (A:Termostatizador, B:Agitador Mecânico, C:Reator Descontínuo, D:Bomba Peristáltica e E:Espectrofotómetro UV-visível)	25
Figura 4.3. Curvas de ajuste dos dados para as diferentes soluções de calibração: (●) apenas AF, (●) AF/Fe ²⁺ de 5:2 e (●) AF/Fe ²⁺ de 1:1	26
Figura 4.4. Efeito da luz ambiente (a) e variação do pH (b) ao longo da reação de Fenton	27
Figura 4.5. Espectro de três soluções de AF com concentração de 5 ppm (—), de 10 ppm (—) e de 20 ppm (—)	29
Figura 4.6. Espectros do AF para diferentes tempos de reação: (a) para [AF]=20 ppm (AF/H ₂ O ₂ =1:4) utilizando medições por amostragem e (b) para [AF]=10 ppm (AF/H ₂ O ₂ =1:2) aplicando o método de medição em contínuo	30
Figura 4.7. Efeito da velocidade de agitação sobre a cinética da reação: (▲) 550rpm, (×) 300 rpm e (●) 100 rpm. (Condições: T=30,0° C, [AF]=10 ppm, AF/H ₂ O ₂ =1:2 e H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ =5:1).....	31

Figura 4.8. Efeito das condições de operação na oxidação do ácido ferúlico 10 ppm: (a) temperatura, (b) razão H_2O_2/Fe^{2+} , (c) razão AF/H_2O_2 com H_2O_2/Fe^{2+} constante e (d) razão AF/H_2O_2 com AF/Fe^{2+} constante..	33
Figura 4.9. Regressão linear efetuada para a temperatura: (●) $T=20,0^\circ C$ ($R^2=0.988$), (■) $T=25,0^\circ C$ ($R^2=0.996$), (▲) $T=30,0^\circ C$ ($R^2=0.998$), (●) $T=35,0^\circ C$ ($R^2=0.999$)	34
Figura 4.10. Ajuste dos dados experimentais (pontos) ao modelo semi-empírico (linhas) para as diferentes condições: (a) temperatura e (b) razão H_2O_2/Fe^{2+} variável, (c) razão AF/H_2O_2 variável mantendo AF/Fe^{2+} constante e (d) razão AF/H_2O_2 variável mantendo H_2O_2/Fe^{2+} constante.....	36
Figura 4.11. Variação de $1/w$ (●) e de $1/b$ (▲) obtidos pelo modelo semi-empírico: (i) diferentes temperaturas, (ii) razão H_2O_2/Fe^{2+} variável (iii) razão AF/H_2O_2 variável com AF/Fe^{2+} constante e (iv) razão AF/H_2O_2 variável com H_2O_2/Fe^{2+} constante.....	38
Figura 4.12. Ajuste dos dados experimentais (pontos) ao modelo de pseudo-primeira ordem (linhas) para as diferentes condições: (a) temperatura e (b) razão H_2O_2/Fe^{2+} variável, (c) razão AF/H_2O_2 variável mantendo AF/Fe^{2+} constante e (d) razão AF/H_2O_2 variável mantendo H_2O_2/Fe^{2+} constante.....	41
Figura 4.13. Variação da constante cinética (●) e de C_{Ainf} (▲) obtidos pelo modelo de pseudo-primeira ordem: (i) diferentes temperaturas, (ii) razão H_2O_2/Fe^{2+} variável (iii) razão AF/H_2O_2 variável com AF/Fe^{2+} constante e (iv) razão AF/H_2O_2 variável com H_2O_2/Fe^{2+} constante.....	42
Figura 4.14. Comparação entre os dados obtidos experimentalmente (●), e o ajuste ao modelo: semi-empírico (—) e ao de pseudo-primeira ordem (—) para (a) ensaio 5 e (b) ensaio 12.....	43
Figura 4.15. Cor da mistura reacional obtida no final do processo Fenton utilizando diferentes concentrações de reagentes: (a) $[AF]=10$ ppm, (b) $[AF]=100$ ppm e (c) $[AF]=300$ ppm.....	44
Figura 4.16. Ajuste dos dados experimentais (pontos) ao modelo (linhas): (a) semi-empírico e razão $H_2O_2/Fe^{2+}=10:1$, (b) semi-empírico e razão $AF/H_2O_2=1:5$, (c) semi-empírico e razão $AF/H_2O_2=1:3$, (d) pseudo-primeira ordem e razão $H_2O_2/Fe^{2+}=10:1$, (e) pseudo-primeira ordem e razão $AF/H_2O_2=1:5$, (f) pseudo-primeira ordem e $AF/H_2O_2=1:3$ ((●) $[AF]=10$ ppm, (▲) $[AF]=100$ ppm, (■) $[AF]=300$ ppm).....	45
Figura 4.17. Variação dos parâmetros (i) $1/w$, (ii) k , (iii) $1/b$ e (iv) C_{Ainf}/C_{A0} para: (■) razão $H_2O_2/Fe^{2+}=10:1$, (●) razão $AF/H_2O_2=1:5$ e (▲) razão $AF/H_2O_2=1:3$	46
Figura 5.1. Exemplo de algumas estruturas cromóforas presentes nos efluentes: (a) 2-metóxi-1,4-benzoquinona, (b) 4-metil-1,2-benzoquinona, (c) 4-hidroxi-3-metóxi-acetofenona, (d)/(e) coniferil aldeídos.....	48

Figura 5.2. Espectro dos diferentes filtrados de branqueamento: (a) sem diluição e (b) com diluição ((—) estágio D ₀ (diluído 10x), (—) estágio D ₁ (diluído 2x) e (—) estágio D ₂ (sem diluição))	50
Figura 5.3. Decréscimo da absorvância (a) e da absorvância normalizada (b) para os três filtrados de branqueamento quando sujeitos à reação de Fenton: (▲) estágio D ₀ , (■) estágio D ₁ , (●) estágio D ₂ ($\lambda=300$ nm, T=70,0° C, [H ₂ O ₂]=3330 ppm e [Fe ²⁺]=50 ppm).....	51
Figura 5.4. Filtrados de branqueamento antes e após o processo de Fenton: (a) estágio D ₀ , (b) estágio D ₁ e (c) estágio D ₂	52
Figura 5.5. Ajuste dos dados experimentais (pontos) ao modelo (linhas): (a) semi-empírico e (b) pseudo-primeira ordem ((▲) estágio D ₀ , (■) estágio D ₁ e (●) estágio D ₂).....	52
Figura 5.6. Esquema da montagem experimental utilizada na análise LC×LC (RP-C18×SEC).....	53
Figura 5.7. Gráficos de contorno RP-C18×SEC (detetor UV a 245nm) para cada um dos filtrados antes e após o processo Fenton: (a) filtrado D ₀ antes da reação, (b) filtrado D ₀ após a reação, (c) filtrado D ₁ antes da reação, (d) filtrado D ₁ após a reação, (e) filtrado D ₂ antes da reação, (f) filtrado D ₂ após a reação.....	55
Figura 5.8. Representação da divisão dos picos efetuada no cálculo da \overline{Mw} e M_p	55

Lista de Símbolos

A, A_{ox}	Composto orgânico genérico (antes e após a oxidação)
b	Constante característica do modelo cinético semi-empírico (adimensional)
C	Concentração mássica ou molar ($\text{mg}\cdot\text{dm}^3$ ou mol/dm^3)
C_0	Concentração inicial (parte por milhão ou mol/dm^3)
$C_{A\infty}$ ou C_{Ainf}	Concentração de A para tempo infinito (mol/dm^3)
C_{Af}	Concentração de A para o tempo final da reação (mol/dm^3)
E_a	Energia de ativação (kJ/mol)
e^-	Elétrão
h^+	Lacuna de um elétron
$h\nu$	Radiação
I	Concentração de iões em solução (mol/dm^3)
I_{UV}	Intensidade da radiação UV (mW/m^2)
k	Constante cinética (s^{-1} ou $\text{mol}/\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$)
K_{eq}	Constante de equilíbrio
m	Massa (g)
M_w	Massa molecular (Da)
R^2	Coefficiente de correlação (adimensional)
S_i	Desvio padrão associado a i
t	Tempo (s)
w	Constante característica do modelo cinético semi-empírico (adimensional)
Δi	Intervalo de confiança associado a i
λ	Comprimento de onda (nm)
ρ	Massa volúmica (kg/dm^3)

Lista de Abreviaturas

Abs, Abs ₀	Absorvância para um tempo t e para um tempo inicial (adimensional)
Abs _{infinito}	Absorvância para tempo infinito (adimensional)
AF	Ácido ferúlico
AOX	Compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (mg/ dm ³)
CBO, CBO ₅	Carência bioquímica de oxigênio, analisada ou não durante 5 dias (mg O ₂ / dm ³)
COD	Carbono orgânico dissolvido (mg/ dm ³)
COT	Carbono orgânico total (mg/ dm ³)
CQO	Carência química de oxigênio (mg O ₂ / dm ³)
DAMP	Desvio Absoluto Médio Percentual
ECF	Livre de cloro elementar (do inglês <i>Elemental Chlorine Free</i>)
POA	Processo de oxidação avançado
ppm	Parte por milhão (mg/dm ³)
TCF	Totalmente livre de cloro (do inglês <i>Total Chlorine Free</i>)
SST	Sólidos suspensos totais (mg/ dm ³)
UV	Ultra-violeta

Capítulo 1:

Enquadramento e Motivação

O consumo de água por parte das grandes indústrias tem levado a um interesse crescente em tecnologias para tratamento de efluentes ricos em matéria orgânica^[1-4]. Grande parte destes compostos orgânicos é recalcitrante para determinados tipos de tratamento, o que torna a sua degradação complexa requerendo por vezes a combinação de dois ou mais métodos para reduzir a carga orgânica até níveis ambientalmente aceitáveis^[5].

A indústria de produção da pasta de papel é conhecida pelo elevado consumo de água, cerca de 70 m³ de água por tonelada de pasta de celulose produzida, dando origem a um avultado volume de efluentes^[6]. Os efluentes do branqueamento da pasta representam entre 65-75% do volume total dos efluentes gerados no processo Kraft^[7]. Estes efluentes são ricos em compostos orgânicos, nalguns casos tóxicos (por exemplo, clorolenhinas), que lhes atribuem uma cor escura e impedem a sua descarga no meio ambiente sem tratamento prévio.

Desta forma, um dos objetivos deste trabalho foi testar a aplicabilidade do processo Fenton para o tratamento de efluentes do branqueamento de indústrias nacionais produtoras de pasta Kraft, proveniente da madeira de *Eucalyptus globulus*, por processos livres de cloro elementar (ECF). Considerando que os principais compostos orgânicos deste tipo de efluentes são resultantes da degradação da lenhina, numa primeira etapa realizaram-se estudos cinéticos usando o ácido ferúlico (AF) como composto modelo. O AF (Figura 1.1) é um composto fenólico com um elevado poder oxidante^[8]. A sua estrutura química é semelhante à dos compostos presentes nos efluentes de branqueamento, encontrando-se ligado à parede estrutural das células presentes na madeira e nas plantas^[8].

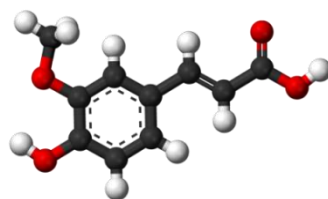


Figura 1.1 – Estrutura química do ácido ferúlico ((●) carbono, (●) oxigénio e (●) hidrogénio, adaptada da referência [8]).

Como o AF é um dos principais metabólitos envolvidos na biosíntese da lenhina (Figura 1.2), a sua utilização enquanto composto modelo pode ajudar a prever o comportamento dos compostos orgânicos existentes nos efluentes do branqueamento, quando submetidos ao processo Fenton.

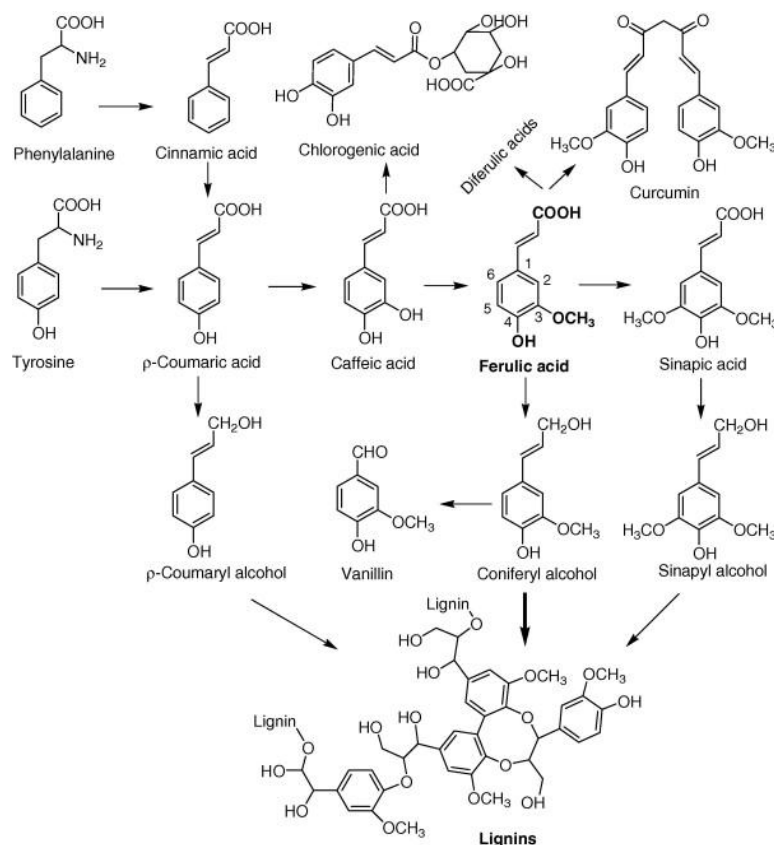


Figura 1.2 – Síntese da lenhina através da tirosina e da fenilalanina^[8].

As tecnologias existentes para o tratamento de efluentes e águas residuais são categorizadas segundo a natureza do seu processo, e podem ser classificadas em métodos físicos, químicos e biológicos (Figura 1.3)^[9].

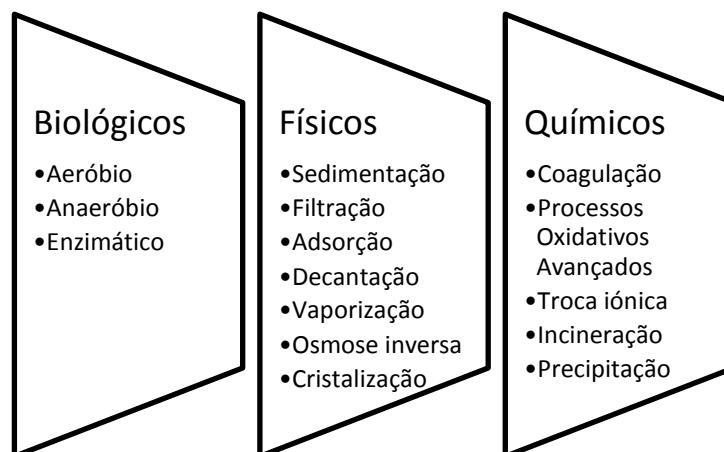


Figura 1.3 – Exemplos de métodos Físicos, Químicos e Biológicos aplicados no tratamento de efluentes (adaptada das referências [3,10]).

Os métodos de tratamento biológico são os únicos em que a degradação dos poluentes orgânicos é feita por aplicação de bactérias e microrganismos. A grande prioridade centra-se na diminuição da carga orgânica biodegradável até níveis ambientalmente aceitáveis. Conseguem-se tratar grandes volumes de efluentes, com eficiências muito elevadas, à temperatura ambiente, traduzindo-se em processos de baixo consumo de energia. O maior problema destes métodos é a incapacidade para remover os compostos orgânicos não biodegradáveis em tempo útil, presentes em determinados efluentes, o que leva à sua combinação com outros métodos de tratamento^[3,11].

Na remoção dos compostos poluentes através de tratamentos físicos não ocorre nenhuma reação química, nem transformação química das substâncias contaminantes que estão a ser degradadas. Em alguns casos pode ocorrer uma alteração do estado físico, como por exemplo na vaporização, em que existe apenas uma transferência entre fases^[12,13]. Alguns exemplos são apresentados na Figura 1.3.

Contrariamente aos tratamentos físicos, os tratamentos químicos de efluentes envolvem a adição de reagentes químicos que promovem reações, havendo assim transformações químicas. Estes reagentes, ao interagirem com os contaminantes orgânicos vão ser capazes de os degradar ou converter em compostos menos nocivos^[12]. De entre os métodos químicos apresentados na Figura 1.3, salientam-se os processos de oxidação avançados (POA) devido à sua eficácia na remoção de compostos orgânicos nos efluentes industriais. Estudos recentes revelaram a capacidade dos POA para diminuir consideravelmente determinados parâmetros, tais como a carência química de oxigénio (CQO) e compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX), em efluentes do

branqueamento de pasta Kraft^[9,14-16]. A grande vantagem dos POA, face aos processos biológicos e físicos, é a capacidade de destruição completa dos contaminantes^[17].

De entre os POA destaca-se o método de Fenton em estudo neste trabalho de Dissertação. Assim, após o capítulo 1 – Enquadramento e Motivação, apresenta-se uma revisão bibliográfica dos POA existentes (capítulo 2), e no capítulo 3 os modelos cinéticos utilizados no estudo do processo Fenton. No capítulo 4, apresentam-se os resultados experimentais e a modelação do processo Fenton aplicado ao composto modelo, ácido ferúlico (AF). No capítulo 5, aplica-se o processo Fenton a três filtrados industriais provenientes da etapa de branqueamento, tendo-se caracterizado cada um deles através da cromatografia líquida bidimensional abrangente (LC×LC). Termina-se com o capítulo 6 onde se apresentam as conclusões gerais e propostas de trabalho futuro.

Capítulo 2:

Processos de Oxidação Avançados

Os processos de oxidação avançados (POA) podem ser utilizados isoladamente ou acoplados a outros processos, quer biológicos quer físicos, de modo a aumentar o seu rendimento na degradação da matéria orgânica^[18]. Como exemplo cita-se o estudo realizado por *Bijan e Mohseni*^[19] em que a introdução de um processo de oxidação avançado num estágio primário, seguido de um tratamento biológico aeróbio, permitiu aumentar a remoção do carbono orgânico total (COT) de um efluente do branqueamento, em 30%.

A grande maioria dos POA têm a particularidade de degradar a matéria orgânica, em H₂O, CO₂ e matéria inorgânica, utilizando espécies oxidativas bastante reativas, nomeadamente radicais hidroxilo (HO[•])^[20]. O radical HO[•] é uma espécie com baixa seletividade e que apresenta um elevado potencial de oxidação (2,80 volts), ficando apenas atrás do flúor^[21]. Este radical oxida compostos que não são passíveis de ser degradados com agentes oxidativos convencionais, tais como O₂, O₃ e Cl₂^[22]. Existem diversas técnicas para a produção do radical HO[•] sendo os POA classificados em função do número de fases (processos homogéneos ou heterogéneos) e do mecanismo da reação (processos fotoquímicos, termoquímicos e químicos) como se esquematiza na Figura 2.1 De entre os diversos métodos salientam-se os processos Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) e foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV) assim designados em homenagem ao trabalho pioneiro de H.J.H. Fenton^[23].

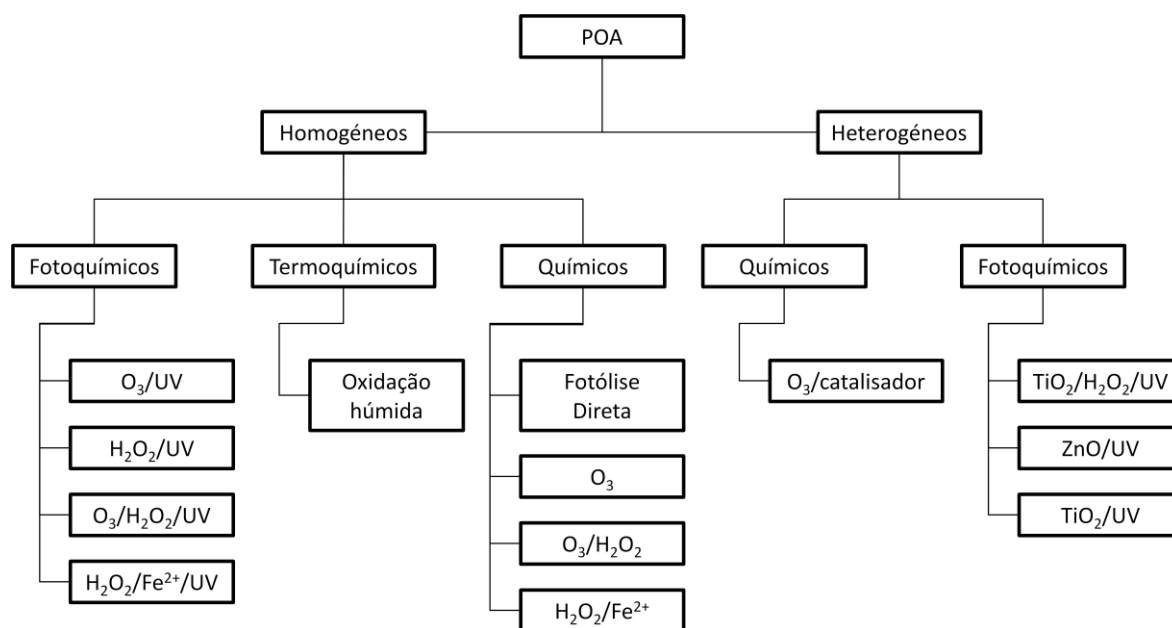


Figura 2.1 – Classificação dos processos de oxidação avançados (adaptada da referência [1]).

Os POA encontram-se divididos em dois grandes grupos: (1) homogêneos, cuja principal característica é a ausência de catalisadores sólidos, e (2) heterogêneos, que envolvem a utilização de catalisadores sólidos, entre eles o TiO_2 e o ZnO ^[24-25]. Em cada um destes grupos podem classificar-se os processos como químicos, fotoquímicos e termoquímicos que diferem no modo como o processo é executado, isto é, se são aplicados apenas reagentes químicos, radiação ou a combinação de calor com espécies químicas (termoquímicos)^[26].

Os tratamentos homogêneos químicos e fotoquímicos envolvem a utilização de reagentes químicos que podem estar ou não conjugados com radiação, permitindo em alguns casos melhorar a eficiência do processo^[14,15,27]. Todos os processos baseiam-se na formação de radicais HO^\bullet , com exceção da fotólise direta que envolve apenas a aplicação de radiação UV, pelo que geralmente a sua eficácia na remoção dos poluentes orgânicos é baixa^[28]. Os processos químicos e fotoquímicos apresentados na Figura 2.1 conseguem produzir grandes quantidades de radicais HO^\bullet em condições moderadas (pressão e temperatura ambiente), ao passo que os processos termoquímicos recorrem a condições operacionais bastante mais drásticas (a pressão absoluta pode chegar às 200 atm e a temperatura situa-se normalmente entre os 125-320° C)^[29,30].

Os agentes oxidativos regularmente utilizados nos processos homogêneos são o H_2O_2 e o O_3 devido à sua eficiência, fácil manipulação e poder oxidante. A aplicação do H_2O_2 requer condições operacionais menos drásticas, pressão entre 1 atm e 5 atm e

temperatura inferior a 80° C, conseguindo ainda assim degradar uma série de poluentes orgânicos^[31]. Porém, o processo de oxidação com H₂O₂ é atualmente pouco utilizado de forma isolada, uma vez que a sua eficiência pode ser melhorada com a utilização de catalisadores^[31].

O grande poder oxidante do O₃ faz com que em soluções aquosas a oxidação possa ocorrer por dois mecanismos: uma reação direta do O₃ com o composto orgânico ou uma reação entre o radical HO• (formado a partir da decomposição do O₃) e o composto orgânico. O segundo mecanismo apresenta maior eficiência, pois o potencial de oxidação do radical HO• é superior ao potencial do O₃ (2,08 volts)^[21,32]. Uma desvantagem dos processos oxidativos que envolvem apenas o O₃ como reagente químico (Ozonólise), é a possibilidade de ocorrerem limitações à transferência de massa, uma vez que o O₃ se encontra na fase gasosa e a reação de degradação ocorre na fase líquida, provocando assim uma diminuição na eficiência do processo^[31]. Para além disto, a sua aplicação em efluentes industriais pode ficar limitada devido ao elevado consumo de energia elétrica necessária para produzir o ozono^[33].

Os mecanismos de oxidação químicos com catálise heterogénea envolvem a formação de radicais HO• à superfície do catalisador, os quais oxidam subsequentemente os compostos orgânicos^[34]. Tal como nos processos homogéneos, a aplicação de radiação UV pode tornar o processo mais eficiente. Neste caso, ocorre uma absorção da radiação à superfície do catalisador, que leva à formação de pares eletrão/lacuna (e^-/h^+). O h^+ pode depois interagir com moléculas de H₂O ou grupos HO⁻ levando à formação de radicais HO•^[35]. De entre os catalisadores mais utilizados encontra-se o TiO₂ devido à reduzida toxicidade e ao facto de ser estável numa larga gama de valores de pH^[34,36]. O TiO₂ tem demonstrado ser um excelente catalisador para a foto-oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos^[37].

Os POA apresentam como principal desvantagem o elevado consumo de reagentes causando assim altos custos^[38]. De forma a fazer uma comparação crítica dos vários processos referidos anteriormente, apresenta-se a Tabela 2.1, onde são referidas as principais vantagens e desvantagens de alguns processos oxidativos aplicados no tratamento de efluentes.

Tabela 2.1 – Principais reações, vantagens e desvantagens de alguns processos de oxidação avançados.

Processos Homogêneos					
	POA	Reações do processo	Vantagens	Desvantagens	Ref
Sem Radiação	Ozonólise com peróxido (O ₃ /H ₂ O ₂)	$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2HO^\bullet + 3O_2$ $A + HO^\bullet \rightarrow H_2O + A_{ox}$ (A: composto orgânico; A _{ox} : composto orgânico oxidado)	<ul style="list-style-type: none"> Alta eficiência quando comparado com o H₂O₂ ou o O₃ isolados; Não requer o uso de radiação o que leva a um menor custo energético; 	<ul style="list-style-type: none"> A corrente de saída pode precisar de um tratamento para eliminar o excesso de O₃; Complicado determinar e manter as proporções corretas de O₃ e H₂O₂; 	[29] [39] [40]
	Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	$H_2O_2 + Fe(II) \rightarrow Fe(III) + HO^\bullet + HO^-$ $A + HO^\bullet \rightarrow H_2O + A_{ox}$	<ul style="list-style-type: none"> Alguns efluentes podem já conter espécies Fe(II) na sua constituição, o que ajuda a melhorar a reação; Pode aumentar a concentração de O₂ na água devido à decomposição do H₂O₂; 	<ul style="list-style-type: none"> Requer um pH baixo (2-4) o que leva a um consumo de ácidos e bases; Pode ser necessário remover os íons de ferro residuais no efluente tratado, o que provoca um custo acrescido; 	[39] [40] [41]
Com radiação	Ozonólise (O ₃ /UV)	$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet + O_2$ $A + HO^\bullet \rightarrow H_2O + A_{ox}$	<ul style="list-style-type: none"> Alta eficiência quando comparado com o O₃ ou o UV isolados; O₃ absorve mais radiação UV que o H₂O₂ o que permite produzir mais radicais HO[•]; 	<ul style="list-style-type: none"> Processo com elevado consumo de energia elétrica o que provoca custos acrescidos; Sendo um processo bifásico, podem existir limitações à transferência de massa por parte do O₃ gasoso, 	[31] [39] [40]
	Peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂ /UV)	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$ $A + HO^\bullet \rightarrow H_2O + A_{ox}$	<ul style="list-style-type: none"> Não tem limitações à transferência de massa como no processo com O₃; Efluente não necessita de processos de separação após o tratamento; 	<ul style="list-style-type: none"> Presença de pequenas quantidades de H₂O₂ no efluente tratado; Necessita de radiação a comprimentos de onda mais pequenos (<310nm) 	[39] [40]
	Foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)	$Fe(III) \xrightarrow{h\nu} Fe(II) + HO^\bullet$ $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$ $A + HO^\bullet \rightarrow H_2O + A_{ox}$	<ul style="list-style-type: none"> Grande capacidade de regenerar a espécie Fe(II); Pode-se aplicar radiação com λ maior que nos outros processos homogêneos (até ≈410nm); Como é um processo monofásico não produz efluentes gasosos. 	<ul style="list-style-type: none"> Requer um pH baixo (2-4) o que leva a um consumo de ácidos e bases; Realizar o processo sob luz artificial envolve um consumo adicional de energia; 	[39] [42] [43]
Processos Heterogêneos					
Com Radiação	Dióxido de titânio (TiO ₂ /UV)	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$ $h^+ + OH^- \rightarrow HO^\bullet$ $A + HO^\bullet \rightarrow H_2O + A_{ox}$	<ul style="list-style-type: none"> Pode ser realizado à temperatura e pressão ambiente; Pode-se aplicar radiação a comprimentos de onda maiores (até 380nm) que os do processo O₃/UV e H₂O₂/UV; 	<ul style="list-style-type: none"> São necessários estudos rigorosos para determinar a concentração ótima de TiO₂; Pode necessitar de grandes quantidades de catalisador; 	[39] [42] [44] [45]

2.1 Processo Fenton

2.1.1. Reações envolvidas no processo Fenton

Na Tabela 2.2 encontram-se apresentadas as principais reações envolvidas no processo Fenton. O seu mecanismo é bastante complexo podendo envolver diversas reações secundárias consoante as espécies presentes na solução. O processo baseia-se na reação catalítica entre o H_2O_2 e a espécie Fe(II) (equação 2.2), formando os radicais HO^\bullet , que posteriormente oxidam a espécie orgânica, dando origem a H_2O e ao componente orgânico oxidado, genericamente designado por A_{ox} (equação 2.1)^[23,46]. A oxidação do composto orgânico pode ocorrer por remoção do átomo de hidrogénio, por ataque do HO^\bullet a uma ligação dupla ou por adição ao anel aromático^[47]. Simultaneamente com a formação do radical HO^\bullet , ocorre a oxidação da espécie Fe(II) a Fe(III) (equação 2.2). Esta espécie Fe(III) permite decompor cataliticamente o H_2O_2 regenerando assim o Fe(II) (equações 2.6 a 2.9). Para além do Fe(II) , podem também formar-se novas espécies radicalares e novos iões que posteriormente entram no processo como agentes de competição no consumo do radical HO^\bullet (equações 2.6, 2.7 e 2.9). Também as espécies Fe(II) e Fe(III) podem reagir com outras espécies, nomeadamente o radical hidroperoxilo (HO_2^\bullet) e o radical aniónico superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) formados por clivagem da ligação H-O do H_2O_2 e da redução do O_2 , respetivamente (equações 2.12 a 2.14)^[48,49]. O H_2O_2 pode também reagir com o radical HO_2^\bullet (equação 2.11), porém quando comparada com as reações 2.12 a 2.14, a reação 2.11 é bastante mais lenta podendo por isso ser desprezada^[50]. Há que ter também em conta que o excesso de reagentes de Fenton pode levar à reação da espécie Fe(II) e do H_2O_2 com o radical HO^\bullet , implicando consequentemente uma diminuição da eficácia do processo (equações 2.3 e 2.4). Se o radical HO^\bullet estiver em excesso pode reagir com ele próprio regenerando assim a espécie H_2O_2 (equação 2.5)^[51].

Existe alguma controvérsia quanto à natureza do agente oxidante. Com efeito, alguns autores sugerem que a reação da espécie Fe(II) com o H_2O_2 levaria à formação do FeO^{2+} em vez do radical HO^\bullet (equação 2.15). Na base da discussão está o facto de o FeO^{2+} poder ser formado nas condições de execução do processo Fenton o que faz com que alguns autores afirmem que o FeO^{2+} é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos e não o HO^\bullet ^[52].

Tabela 2.2 – Principais reações e valores típicos das constantes cinéticas e das constantes de equilíbrio envolvidas no processo Fenton (T=25° C e pH=2-4).

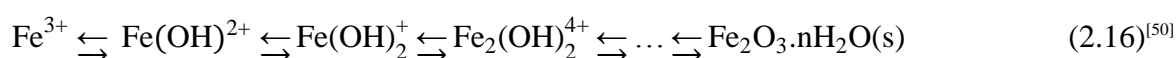
Reação	Nº Eq.	Constantes cinéticas e constantes de equilíbrio	Ref.
Reações Primárias			
$\text{HO}^\bullet + \text{A} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{A}_{\text{ox}}$	2.1	$k_1 = 10^7 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[53] [46]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$	2.2	$k_2 = 76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[51] [46]
Reações Secundárias (Competição pelo radical OH[•])			
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	2.3	$k_3 = 3,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[51] [46]
$\text{Fe(II)} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{HO}^-$	2.4	$k_4 = 4,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[51] [46]
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2.5	$k_5 = 5,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[53]
Reações Secundárias (Regeneração da espécie Fe(II))			
$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^- + \text{H}^+$	2.6	$k_6 = 6,6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ([Fe(III)] ₀ =0,1mM e [H ₂ O ₂]= 10mM)	[54]
$\text{Fe(III)} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{O}_2 + \text{HO}^- + \text{H}^+$	2.7	$k_7 = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[55]
$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^+ + \text{H}^+$	2.8	$K_{\text{eq8}} = 2,0 \times 10^{-4}$	[54] [56]
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^+ \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	2.9	$k_9 = 2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[53]
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2.10	$k_{10} = 8,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[53]
Reações Secundárias (Consumo do H₂O₂ e da espécie Fe(II) pelo radical HO₂[•] e pelo radical O₂^{•-})			
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.11	$k_{11} = 3,0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[50]
$\text{Fe(II)} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}$	2.12	$k_{12} = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[53] [54]
$\text{Fe(II)} + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}$	2.13	$k_{13} = 1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[53] [54]
$\text{Fe(III)} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{O}_2$	2.14	$k_{14} = 5,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[53]
Formação do radical FeO²⁺ proposto por outros autores			
$\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	2.15	$k_{15} = 3,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[57]

Como a reação de Fenton é realizada em meio aquoso, há que ter em conta a reação de dissociação da água que promove a formação dos iões H⁺ e HO⁻.

2.1.2. Principais parâmetros processuais

Entre as variáveis processuais que têm influência na eficácia do processo Fenton, destacam-se a temperatura, o pH e a concentração de H_2O_2 e de Fe(II) . Estes parâmetros têm um efeito conjugado devendo por isso ser estudados em simultâneo.

No processo Fenton, o pH tem um efeito ao nível das espécies Fe(II) e Fe(III) presentes durante a reação. Para soluções fortemente ácidas, o Fe(III) existe sob a forma do ião $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ou Fe^{3+} se excluirmos as águas de hidratação (Figura 2.2). Com o aumento do pH, o ião férrico pode sofrer hidrólise e conseqüentemente formam-se espécies contendo grupos OH (equação 2.16).



As espécies Fe^{3+} e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ são mais reativas quando comparadas com as espécies $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, o que ajuda a promover as reações de regeneração do catalisador (equações 2.6, 2.7 e 2.14). Para além disso, o $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ podem precipitar caso o pH seja elevado (>8.5)^[50,58]. O processo Fenton é assim mais eficiente na gama de pH ácido, normalmente 2-4, em que a espécie Fe(III) dominante na solução é o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ^[16,38,59]. Para

além de afetar a espécie Fe(III) em solução, o pH também afeta a espécie Fe(II) fazendo com que o ião presente em solução seja o Fe^{2+} ^[50]. A concentração de H_2O_2 em solução também é afetada pelo pH da mistura, o que altera a eficiência do processo^[60]. Para $\text{pH}>6$, ocorre uma perda de eficiência sobretudo devido à decomposição catalítica do H_2O_2 em água e oxigénio ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), sendo a velocidade de decomposição diretamente proporcional à concentração de iões Fe^{2+} presentes na solução^[61]. Para $\text{pH}<2$, o decréscimo da eficiência é causada pela protonação do H_2O_2 , dando origem ao H_3O_2^+ , o que diminui a produção de radicais HO^\bullet ^[62].

A temperatura afeta a execução do processo na medida em que, aplicar uma temperatura mais elevada (20-40° C), promove a velocidade de formação do radical HO^\bullet levando conseqüentemente a um aumento da velocidade de oxidação dos componentes

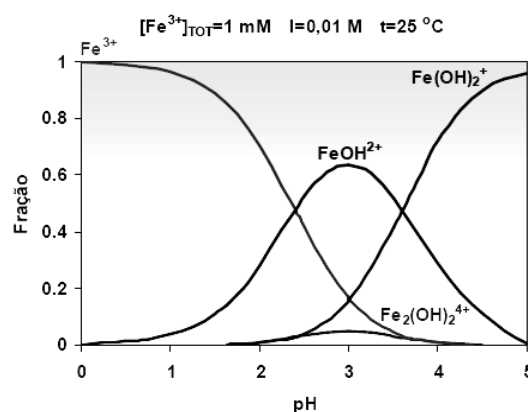


Figura 2.2 – Distribuição das espécies Fe(III) em equilíbrio para os diferentes valores de pH^[50].

orgânicos, mesmo para baixas concentrações de Fe^{2+} . Com isto pode-se utilizar uma menor concentração de catalisador (Fe^{2+}) o que ajuda a minimizar algumas reações de competição (equação 2.4, 2.12 e 2.13)^[63]. Uma vez que para temperaturas inferiores a 20° C a reação de oxidação é mais lenta, o processo é geralmente executado numa gama entre 20-40° C^[64]. Para valores superiores a 40-50° C, a eficiência da reação pode diminuir devido a uma decomposição do H_2O_2 dando origem a oxigênio e a água^[65]. A velocidade desta decomposição cresce 2,2 vezes a cada aumento de 10° C na temperatura^[66]. Conseqüentemente, a concentração de H_2O_2 durante a reação é menor e a formação de radicais HO^\bullet diminui. No entanto, algumas indústrias, nomeadamente a da pasta de papel, podem considerar vantajoso aplicar o processo Fenton a temperaturas entre os 60-70° C, porque evitam a perda de calor das correntes processuais (ex: filtrados de branqueamento) levando a uma diminuição dos custos na execução da reação de oxidação^[63].

A concentração de H_2O_2 é diretamente relacionável com a concentração de radicais HO^\bullet na solução, atuando principalmente ao nível do grau de oxidação final. Quando estão presentes elevadas concentrações de H_2O_2 , todo o Fe^{2+} é rapidamente oxidado a $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ formando assim uma grande quantidade de radicais HO^\bullet no início da reação (equação 2.2)^[50]. Porém, concentrações de H_2O_2 em excesso podem promover reações secundárias (equações 2.3 e 2.6) que diminuem a concentração de HO^\bullet em solução e aumentam a concentração de HO_2^\bullet , reduzindo assim o grau de oxidação final^[50]. Por outro lado, concentrações reduzidas de H_2O_2 levam a que a formação de radicais HO^\bullet seja menor e conseqüentemente a reação de oxidação atinge baixas conversões.

No processo Fenton o ião Fe^{2+} funciona como um catalisador e como tal tem uma influência direta ao nível da velocidade de reação. Na ausência do ião Fe^{2+} não há evidência da formação do radical HO^\bullet ^[65,67]. O Fe^{2+} é um catalisador mais eficiente para concentrações de H_2O_2 mais reduzidas, ao passo que o ião $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é um catalisador mais eficiente para concentrações de H_2O_2 mais elevadas, o que pode promover a reação 2.6 em detrimento da reação 2.2.^[68] Elevadas concentrações de Fe^{2+} levam geralmente à diminuição do grau de oxidação final. Neste caso, Fe^{2+} deixa de atuar como um agente catalisador e passa a atuar como um agente de competição interagindo com o HO^\bullet ao invés do composto orgânico (equação 2.4). Por outro lado, concentrações de Fe^{2+} demasiado baixas limitam a velocidade da reação e não se forma HO^\bullet suficiente para realizar a oxidação. Desta forma há que determinar a gama ótima de catalisador e de H_2O_2 através da

alteração das razões A/H₂O₂, A/Fe²⁺ e H₂O₂/Fe²⁺. As concentrações de H₂O₂ e de Fe²⁺ que são aplicadas, variam consoante a escala (laboratorial ou industrial) e a quantidade de carga orgânica a tratar, podendo atingir valores entre 1-450 ppm de Fe²⁺ e 50-10000 ppm de H₂O₂ estabelecendo normalmente uma proporção H₂O₂/Fe²⁺ de 1:5-25.^[16,69-74] Esta razão deve ser otimizada de modo a que haja um consumo total de reagentes que permita produzir a maior quantidade de radicais HO[•] possível e evitar a presença de resíduos (Fe²⁺ e H₂O₂) no final do processo.^[16]

2.1.3. Exemplos de aplicações do processo Fenton

Os reagentes básicos do processo Fenton, H₂O₂ e iões Fe²⁺, são económicos e acessíveis. Contrariamente aos POA fotoquímicos e catalíticos, no processo Fenton não é necessário recorrer a outros equipamentos, nomeadamente lâmpadas UV e catalisadores. A reação de Fenton pode ser aplicada em diversas áreas, nomeadamente na purificação de águas residuais, de efluentes de branqueamento, de efluentes agrícolas, na oxidação de surfatantes e no tratamento de correntes gasosas que apresentam carga orgânica volátil através do uso de membranas.^[50]

A sua aplicação para remoção de compostos orgânicos em efluentes industriais tem sido estudada por diversos autores. *Wang* e co-autores^[16] estudaram o processo Fenton com o objetivo de diminuir a CQO nos efluentes do branqueamento (sequência DEP*), provenientes da indústria da pasta de papel. As condições testadas foram a temperatura que variou entre 30-150° C, a concentração do H₂O₂ e a razão Fe²⁺/H₂O₂ que se situou entre 1:10-3:4 (mol/mol). O pH do processo foi 3 tendo sido estabelecido um tempo de reação até 120 minutos. Os resultados mostraram que nas melhores condições operacionais (temperatura de 90° C e Fe²⁺/H₂O₂ de 1:20), o processo conseguiu atingir uma degradação na CQO de 88,7%.

Mariñosa e co-autores^[73] também aplicaram o processo Fenton no tratamento de filtrados de branqueamento de pasta Kraft, com o objetivo de reduzir o teor de AOX. A matéria-prima utilizada pela indústria onde foram recolhidos os efluentes era o pinheiro-silvestre (*Pinus sylvestris*) e o abeto (*Picea abies*). Os efluentes, provenientes de uma sequência DE_{OP}DP, foram misturados no laboratório a uma razão 20:80 por forma a atingir um pH de aproximadamente 4. O estudo foi realizado inicialmente a uma escala

* Estágio D envolve branqueamento com ClO₂, estágio E envolve uma extração, estágio P indica um estágio de branqueamento com H₂O₂, Eop envolve um estágio de extração alcalina com H₂O₂ e O₂.

laboratorial, o que permitiu planificar as condições a serem aplicadas posteriormente à escala piloto. A concentração de Fe^{2+} e de H_2O_2 variou entre 50-200 ppm e 2000-5000 ppm, respetivamente. O tempo de reação aplicado foi de 45 minutos tendo atingido uma remoção de AOX de 89% e de carbono orgânico dissolvido (COD) de 42%. As condições operacionais ótimas identificadas foram: temperatura de 70° C, concentrações de H_2O_2 de 3500 ppm e Fe^{2+} de 50 ppm, demonstrando assim, que à escala laboratorial, concentrações intermédias de Fe^{2+} e concentrações elevadas de H_2O_2 são as mais favoráveis à reação. Ao aplicar o processo à escala piloto, as concentrações de reagentes variaram entre 50-200 ppm no caso do Fe^{2+} e 3000-6000 ppm no caso do H_2O_2 . Para este caso, a remoção de AOX e de COD atingiu os 84% e os 71% respetivamente, a uma concentração ótima de H_2O_2 de 6000 ppm e Fe^{2+} de 200 ppm. Verifica-se assim, que ao passar de uma escala laboratorial para uma escala piloto, a concentração de reagentes necessária para atingir elevadas percentagens de degradação, é maior. Para além disto, quando se realizou o processo à escala piloto, a percentagem de AOX degradado foi menor, apesar da maior concentração de reagentes utilizada. Segundo os autores, uma das causas deve-se à menor eficiência na mistura dos reagentes, o que terá reduzido a formação de HO^\bullet .

Isoaho e co-autores^[75] analisam a variação dos parâmetros processuais (tempo de reação, temperatura e concentração de reagentes) na decomposição do AOX e de compostos clorados de baixa massa molecular presentes nos efluentes do branqueamento de pasta Kraft *softwood*. Os efluentes foram provenientes dos estágios D_0 e E_1 (sequência $\text{D}_0\text{E}_1\text{D}_1\text{E}_2\text{D}_2$) tendo sido misturados de modo a alcançar um pH de aproximadamente 4. O tempo de reação foi estudado entre os 10-60 min, a temperatura variou entre 45-70° C, a concentração de iões Fe^{2+} situou-se numa gama de 10-28 ppm e a concentração de H_2O_2 variou na ordem dos 400-1600 ppm. Os ensaios realizados pelos autores demonstraram que uma proporção desfavorável de reagentes (no seu caso, elevada concentração de Fe^{2+} e baixa concentração de H_2O_2) levou à formação de produtos não desejáveis (quinonas) no final da reação. Isto sugere que a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ afeta, não só a quantidade de compostos orgânicos que são degradados, mas também o tipo de espécies que ficam presentes em solução, após o final da reação. Às condições ótimas de operação (temperatura de 70° C, concentração de H_2O_2 de 1600 ppm e Fe^{2+} de 28 ppm) os seus resultados demonstraram uma degradação do AOX de 70% e uma remoção de compostos clorados de baixa massa molecular de aproximadamente 100%. Comparando os seus resultados com os obtidos por

Mariñosa (à escala laboratorial), a concentração de reagentes aplicada por *Isoaho* foi inferior, o que ajuda a explicar o menor teor de AOX degradado.

2.2 Processo Foto-Fenton

A aplicação da radiação no processo Fenton, foi estudada por *Catalkaya e Kargi*^[76] no tratamento de efluentes da pasta de papel. De acordo com os seus resultados, a introdução da radiação UV no processo Fenton, aumentou a eficiência da remoção de COT, AOX e cor. Enquanto o processo Fenton degradou, ao fim de 30 minutos, estes parâmetros em 88%, 89% e 85% respetivamente, o processo foto-Fenton atingiu percentagens semelhantes ao fim de 5 minutos. Isto indica que, em condições ótimas, o tempo reacional para o processo foto-Fenton, é extremamente mais baixo quando comparado com o Fenton. *Zahrim* e co-autores^[42] também avaliaram o processo foto-Fenton no tratamento de efluentes da pasta de papel tendo concluído que, em condições ótimas, é possível remover 87,5% da carência bioquímica de oxigénio (CBO) e 87% de sólidos suspensos totais (SST).

A radiação UV permite assim aumentar a eficiência do processo Fenton devido à foto redução do $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ a Fe^{2+} , com formação de radicais HO^\bullet (equação 2.17). Tal como no processo Fenton (não fotoquímico) o pH tem um efeito crucial, pois afeta tanto a espécie $\text{Fe}(\text{III})$ presente em solução como a concentração do H_2O_2 alterando a eficácia do processo. No caso do processo foto-Fenton o pH de operação situa-se novamente na gama dos 2-4 fazendo com que a espécie dominante seja o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Esta espécie consegue absorver radiação a um maior comprimento de onda quando comparada com a espécie Fe^{3+} (que predomina a $\text{pH} < 2$) o que favorece a produção de radicais HO^\bullet ^[77]. Por esse motivo o processo foto-Fenton pode ser realizado utilizando uma fonte de radiação que emita até um comprimento de onda de 410 nm^[42]. Outro fator que obriga à utilização de um pH superior a 2, é o facto de o radical HO^\bullet poder reagir com espécies H^+ (com formação de H_3O^+), o que provoca a diminuição da eficácia do processo^[55]. A radiação, além ter um papel importante na regeneração do Fe^{2+} , promove outras reações fotoquímicas como é o caso da fotólise do H_2O_2 (equação 2.18) favorecendo assim a produção de radicais HO^\bullet ^[55]. No entanto, como o H_2O_2 absorve menos radiação quando comparado com os iões $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, a formação total de radicais HO^\bullet é menor pela equação 2.18 do que pela 2.17^[55].





2.3 Processo foto-Fenton com radiação solar

A radiação ultravioleta pode ser obtida através de uma fonte de luz artificial (lâmpadas de deutério, xénon ou vapor de mercúrio) ou através de uma fonte natural (sol)^[78]. Utilizar uma fonte de radiação artificial acarreta custos energéticos acrescidos ao processo, sendo por isso mais favorável o uso de radiação solar. Porém o foto-Fenton solar, sendo um processo de origem natural, fica sujeito às variações climáticas e à alteração do índice de radiação durante o dia^[79]. Para além disso, pode ser necessária uma grande área para efetuar a recolha de energia pelos respetivos painéis.

A introdução da radiação solar no processo foto-Fenton tem sido alvo de alguns estudos, sendo o índice de radiação UV (I_{UV}), uma das condições operacionais analisadas. Este parâmetro permite quantificar a intensidade da radiação solar aplicada ao processo, tendo assim um efeito na cinética da reação. *Wang* e co-autores^[79] estudaram a aplicação do processo foto-Fenton com radiação solar na degradação da CQO e da cor de um efluente proveniente da etapa de branqueamento da pasta Kraft, sequência DE_pP. Os parâmetros analisados pelos autores foram o pH, a concentração de H₂O₂, a razão Fe²⁺/H₂O₂ (mol/mol) e o índice de radiação UV. Segundo os seus resultados ao fim de 120 minutos, o processo atingiu uma remoção da CQO e cor de 92,8% e 99,6% respetivamente, aplicando um pH de 3,5, uma concentração de H₂O₂ de 680 ppm, uma razão Fe²⁺/H₂O₂ de 1:100 e um índice de 11070 mW m⁻². Um dos parâmetros que mais afetou a eficiência da reação foi o I_{UV} , que apresentou uma relação linear com a constante cinética. De acordo com os autores, ao fornecer maior intensidade de radiação, a concentração de radicais OH[•] aumenta e consequentemente a velocidade da reação é maior.

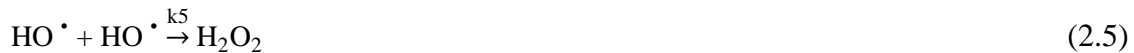
Xu e co-autores^[80] também analisaram a eficácia do processo foto-Fenton solar no tratamento de um efluente de branqueamento. Novamente as condições operacionais estudadas foram o pH (2,0-6,0), a temperatura (30-50° C), a concentração de H₂O₂ (942-5649 ppm), a concentração de Fe²⁺ (71-465 ppm) e a razão H₂O₂/Fe²⁺ (60:1-5:1). O índice de radiação aplicado durante o processo foi de 0,2 kW m⁻². A remoção de COT atingiu os 60% utilizando uma temperatura de 30° C, uma concentração de H₂O₂ de 3766 ppm e uma razão de reagente de 10:1.

Capítulo 3:

Modelação Cinética do Processo Fenton

3.1 Modelo mecanístico

O processo Fenton envolve uma série de reações químicas num mecanismo complexo descrito de um modo geral pelas reações 2.1 a 2.7, onde A representa o composto orgânico, neste caso o AF, e A_{ox} o composto orgânico oxidado.



Para as principais espécies reativas, é possível escrever as equações de velocidades (equações 3.1-3.6), considerando as reações 2.1 a 2.7 elementares, realizadas num reator homogéneo fechado, operando de forma isotérmica.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{\text{HO}^\bullet} C_A \quad (3.1)$$

$$\frac{dC_{\text{HO}^\bullet}}{dt} = -k_1 C_{\text{HO}^\bullet} C_A + k_2 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{Fe(II)}} - k_3 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{HO}^\bullet} - k_4 C_{\text{Fe(II)}} C_{\text{HO}^\bullet} - k_5 C_{\text{HO}^\bullet}^2 \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = -k_3 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{HO}^\bullet} - k_2 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{Fe(II)}} - k_6 C_{\text{Fe(III)}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_5 C_{\text{HO}^\bullet}^2 \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_{Fe(II)}}{dt} = -k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)} - k_4 C_{HO^\bullet} C_{Fe(II)} + k_6 C_{Fe(III)} C_{H_2O_2} + k_7 C_{Fe(III)} C_{HO_2^\bullet} \quad (3.4)$$

$$\frac{dC_{Fe(III)}}{dt} = +k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)} + k_4 C_{HO^\bullet} C_{Fe(II)} - k_6 C_{Fe(III)} C_{H_2O_2} - k_7 C_{Fe(III)} C_{HO_2^\bullet} \quad (3.5)$$

$$\frac{dC_{HO_2^\bullet}}{dt} = +k_3 C_{H_2O_2} C_{HO^\bullet} + k_6 C_{Fe(III)} C_{H_2O_2} - k_7 C_{Fe(III)} C_{HO_2^\bullet} \quad (3.6)$$

com C_i a concentração da espécie i (mol dm^{-3}), k_j a constante cinética da reação j ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) e t o tempo (s). Para as espécies radicalares HO^\bullet e HO_2^\bullet aplica-se a hipótese do estado estacionário pelo que as equações 3.2 e 3.6 rearranjam-se obtendo-se as equações 3.7 e 3.8.

$$C_{HO^\bullet} = \frac{k_2 C_{H_2O_2} C_{Fe(II)}}{k_1 C_A + k_3 C_{H_2O_2} + k_4 C_{Fe(II)} + k_5 C_{HO^\bullet}} \quad (3.7)$$

$$C_{HO_2^\bullet} = \frac{k_3 C_{H_2O_2} C_{HO^\bullet} + k_6 C_{Fe(III)} C_{H_2O_2}}{k_7 C_{Fe(III)}} \quad (3.8)$$

O sistema de equações diferenciais ordinárias, equações 3.1 a 3.6, foi resolvido numericamente utilizando os valores das concentrações de AF obtidas experimentalmente e recorrendo a estimativas iniciais de k_j ($k_{j \text{ literatura}}$ a $k_{7 \text{ literatura}}$), tendo-se obtido a Figura 3.1a. Devido ao mau ajuste apresentado, os parâmetros $k_j \text{ literatura}$ foram otimizados de modo a minimizar o erro de ajuste entre as concentrações experimentais e as concentrações obtidas pelo modelo (Figura 3.1b). Porém, segundo a Figura 3.1b, o modelo voltou a não conseguir descrever a variação da concentração do AF ao longo do tempo, tendo obtido inclusive valores de $k_j \text{ otimizado}$ diferentes dos determinados na literatura (Tabela 3.1). De acordo com os resultados obtidos, a concentração de AF apresenta um decréscimo mais acentuado no início da reação que tende a estabilizar para elevados tempos de reação. Relativamente ao H_2O_2 , a concentração inicial utilizada foi duas vezes mais elevada que a do AF. Com o decorrer da reação, iões Fe^{2+} e eventualmente o HO^\bullet consomem o H_2O_2 (equações 2.2 e 2.3), o que leva consequentemente à diminuição da sua concentração. O decréscimo da concentração dos iões Fe^{2+} é mais acentuado quando comparado com o H_2O_2 , sendo consumido sobretudo na fase inicial da reação. Contrariamente aos iões Fe^{2+} , a concentração dos iões $Fe(OH)^{2+}$ aumenta no início da reação, resultante da sua formação segundo as equações 2.2 e 2.4. Após a formação dos iões $Fe(OH)^{2+}$, estes são consumidos de acordo com as equações 2.6 e 2.7 entrando posteriormente no estado estacionário. Por

último, tanto os radicais HO^\bullet como os radicais HO_2^\bullet apresentam concentrações muito baixas (não visíveis na Figura 3.1) quando comparadas com as restantes espécies. Como o radical HO^\bullet é consumido assim que é formado, não chega a atingir concentrações elevadas.

A aplicação deste modelo cinético implica conhecer não só a concentração do composto a ser estudado, mas também das restantes espécies que se encontram em solução, entre elas o Fe^{2+} , o H_2O_2 e o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Como no presente trabalho, apenas se acompanhou a concentração do AF no decorrer da reação, tentar descrever a cinética de um processo tão complexo como o de Fenton utilizando um sistema de equações de velocidade torna-se bastante problemático.

Tabela 3.1 – Valores de k_j fornecidos pela literatura (utilizados como estimativa inicial) e valores de k_j otimizados de acordo com o modelo mecanístico

$k_j (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	k_j aplicado na Figura 3.1a	k_j aplicado na Figura 3.1b
	k_j literatura ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) (estimativa inicial)	k_j otimizado ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
k_1	10^7	$1,1 \times 10^9$
k_2	76	46
k_3	$3,3 \times 10^7$	$3,1 \times 10^{-2}$
k_4	$4,3 \times 10^8$	$2,4 \times 10^8$
k_5	$5,2 \times 10^9$	$9,1 \times 10^9$
k_6	$6,6 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$
k_7	$1,2 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$

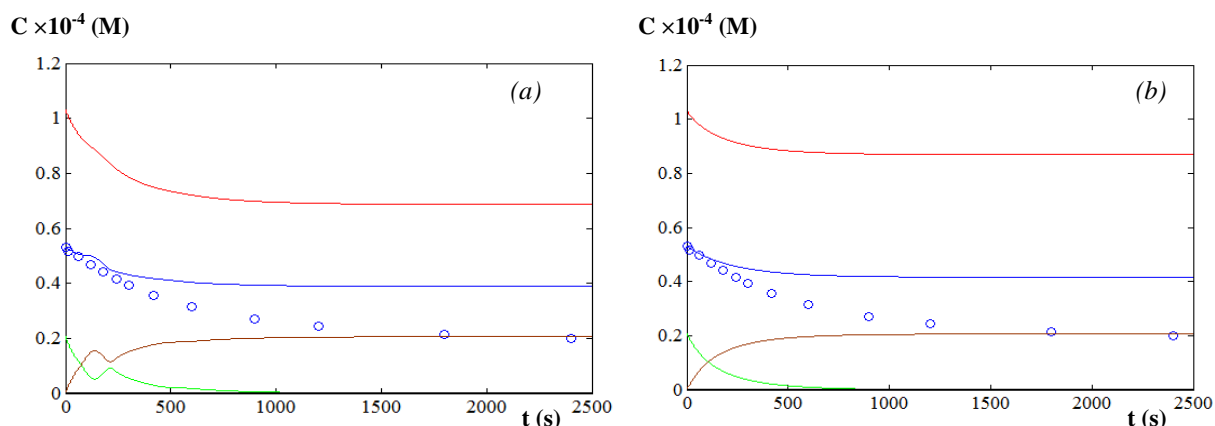


Figura 3.1 – Ajuste da concentração de AF obtida experimentalmente (●) ao modelo mecanístico (linhas): (a) sem otimização e (b) com otimização (—) AF; (—) H_2O_2 ; (—) Fe^{2+} ; (—) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; (—) HO^\bullet ; (—) HO_2^\bullet ; aplicando as seguintes condições operacionais: $T=25,0^\circ \text{C}$, $[\text{AF}]=0,052 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,103 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}]=0,021 \text{ mM}$ Nota: as concentrações de HO^\bullet e HO_2^\bullet são demasiado baixas e como tal não são visíveis na figura.

3.2 Modelo de pseudo-primeira ordem

A complexidade do modelo anterior em descrever o comportamento das espécies em solução e em determinar as constantes cinéticas, leva a que seja necessário implementar um novo modelo capaz de fornecer resultados mais credíveis. Assim sendo, apesar de o processo Fenton envolver um sistema complexo de reações, adoptou-se uma metodologia no qual se considera todo o processo como uma única reação reversível do tipo $A \rightleftharpoons A_{ox}$. Aplicando uma vez mais a equação de velocidades obtém-se a equação 3.9.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_{-1} C_{A_{ox}} = k_1 \left(C_A - \frac{C_{A_{ox}}}{K} \right), \text{ com } K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (3.9)$$

Esta nova abordagem considera a reação como sendo de pseudo-primeira ordem e permite descrever o processo de degradação do AF sem contudo fornecer qualquer tipo de informação sobre as restantes espécies. Ainda assim, ao rearranjar a equação 3.9 o modelo permite obter a concentração de AF para elevados tempos de reação. Considerando:

$$\begin{cases} t \rightarrow 0 & r_0 = kC_{A0} \\ t \rightarrow \infty & C_A \rightarrow C_{A\infty} \end{cases} \quad (3.10)$$

Reformulando a equação 3.9, obtém-se:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \times (C_A - C_{A\infty}) \quad (3.11)$$

Efetuada a integração fica:

$$\frac{C_A - C_{A\infty}}{C_{A0} - C_{A\infty}} = e^{-kt} \quad (3.12)$$

Conhecendo a concentração inicial de AF, o modelo de pseudo-primeira ordem é capaz de estimar o valor da concentração de AF para tempo infinito ($C_{A\infty}$) e de fornecer a constante cinética aparente (k) da oxidação do AF (equação 3.11). Apesar deste novo modelo ser bastante mais simples que o anterior, os resultados obtidos são mais credíveis, uma vez que não é necessário fornecer uma informação relativa às restantes espécies.

3.3 Modelo semi-empírico

Para efetuar a análise cinética do processo Fenton, diversos autores têm aplicado um modelo semi-empírico baseado numa equação que permite descrever e prever a degradação do composto orgânico numa larga gama de condições, apresentando um erro bastante reduzido^[51,81,82]. Apesar de não existir nenhuma explicação fenomenológica, o modelo matemático consiste numa fase inicial bastante rápida seguida de uma fase onde a velocidade de oxidação é mais lenta^[51,81]. *Behnajady* e co-autores^[82] propuseram a equação 3.13, onde C é a concentração (mol dm^{-3}) do componente orgânico a um determinado tempo t e C_0 a concentração inicial (mol dm^{-3}) sendo w e b duas constantes características.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{w + bt} \quad (3.13)$$

A determinação dos dois parâmetros do modelo a partir dos dados experimentais, $C(t)$, pode ser feita por regressão não linear da equação 3.13 ou por regressão linear após a sua linearização segundo a equação 3.14.

$$\frac{t}{1 - C/C_0} = w + bt \quad (3.14)$$

O significado físico do termo w pode se explicado por análise da primeira derivada da equação 3.13 quando $t \rightarrow 0$.

$$\left(\frac{dC/C_0}{dt} \right) \Big|_{t \rightarrow 0} = \frac{-w}{(w + bt)^2} \Big|_{t \rightarrow 0} = -\frac{1}{w} \quad (3.15)$$

Assim, $1/w$ é proporcional à velocidade inicial da reação de oxidação do composto orgânico. Por outro lado, quando $t \rightarrow \infty$, da equação 3.13 obtém-se:

$$\left(\frac{C}{C_0} \right)_{t \rightarrow \infty} = 1 - \frac{1}{b} \quad (3.16)$$

pelo que $1/b$, representa o grau de conversão, ou seja, o grau máximo de oxidação que se consegue atingir. O modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo semi-empírico fornecem diferentes parâmetros que podem ser relacionados entre si. Segundo a equação 3.15, $1/w$ é proporcional à velocidade inicial da reação (r_{A0}), fazendo com que $1/w$ seja proporcional à constante cinética (k). Consequentemente, quando o valor de k aumentar, $1/w$ será maior. O grau máximo de oxidação ($1/b$) e o parâmetro $C_{A\infty}$ estabelecem uma relação inversa entre si. Quando a reação de oxidação atinge uma conversão baixa (menor valor de $1/b$), o parâmetro $C_{A\infty}$ será mais elevado.

Capítulo 4:

Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton

4.1 Procedimento experimental

4.1.1. Materiais e Reagentes

Utilizou-se ácido ferúlico 99% (Sigma Aldrich Cat:12,870-8) que se apresentou sob a forma de um pó branco. Para o reagente de Fenton usou-se o H_2O_2 a 30% ($\rho=1,11$ kg/L BDH Prolabo) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99% (Riedel-de Haën). As soluções foram todas preparadas em água ultra pura e para a pesagem foi utilizada uma microbalança Sartorius ($\pm 0,001$ mg). Os espectros de UV-visível foram obtidos num espectrofotómetro UVmini-1240 Shimadzu no intervalo de comprimentos de onda de 210-500 nm, utilizando uma célula de quartzo com 1cm de percurso óptico. No método de medição em contínuo recorreu-se a uma célula de vidro (1cm de percurso óptico) com dois orifícios, um para a entrada e outro para a saída da amostra.

4.1.2. Definição da metodologia experimental

- **Medições por amostragem**

Numa primeira fase, as reações foram realizadas num reator homogéneo, descontínuo utilizando uma concentração de AF de 20,0 ppm e os reagentes na proporção AF/ H_2O_2 de 1:4 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 5:1, num volume de mistura de 200 mL (condições baseadas na revisão bibliográfica). Adicionou-se um volume pré-determinado de uma solução de AF e de uma solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ao reator tendo sido o restante volume perfeito com água. Antes da adição do H_2O_2 retirou-se uma alíquota (3,00 mL) que representou o tempo zero. Para iniciar a reação adicionou-se H_2O_2 ao reator e retiraram-se novamente alíquotas de 3,00 mL a diferentes tempos de reação, tendo-se posteriormente traçado os respetivos espectros no espectrofotómetro de UV-visível.

O facto da reação de oxidação apresentar uma velocidade inicial bastante elevada, tornou imprescindível arranjar outro procedimento que permitisse uma leitura em intervalos de tempo mais pequenos. Assim sendo, optou-se por testar uma metodologia que permitisse retirar o maior número de alíquotas e medir a absorvância de cada uma delas após o final da reação de oxidação. Para isso, seria necessário parar a reação, que entretanto continuava a ocorrer nas amostras recolhidas ao longo do tempo. Um dos métodos possíveis para travar a reação seria através do uso de temperaturas reduzidas (submetendo as alíquotas a gelo), contudo os testes realizados não obtiveram sucesso em impedir a reação (ver Figura B.1). Surgiu também a hipótese de utilizar um novo reagente, designadamente o Na_2SO_3 , para consumir o restante H_2O_2 e assim parar a reação^[16]. Porém, a introdução de um quarto elemento na mistura reacional levaria à existência de um sistema mais complexo, sem necessidade aparente. Sendo assim, optou-se pela realização de medições em contínuo executadas em circuito fechado (Figura 4.1 e 4.2).

- **Medições em contínuo**

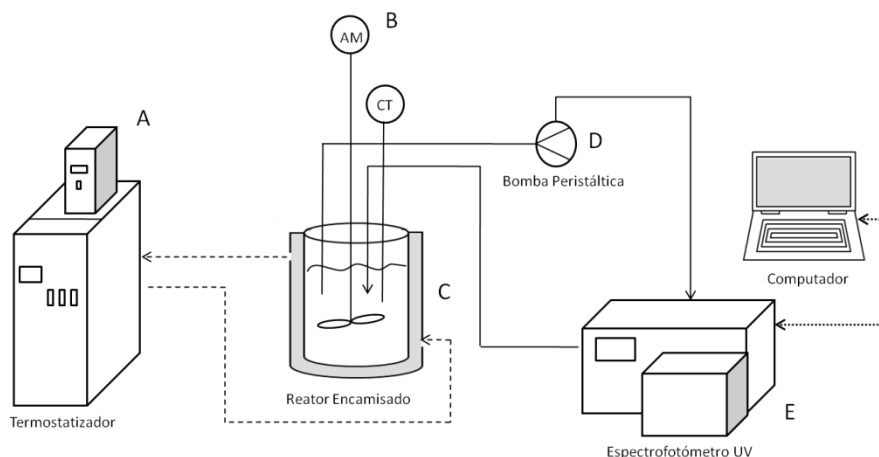


Figura 4.1 – Esquema da montagem experimental para a realização das medições em contínuo: (---) corrente de refrigeração/aquecimento, (—) corrente de recirculação da amostra e (•••) sinal elétrico entre o espectrofotómetro e o computador. (A:Termostizador, B:Agitador Mecânico, C:Reator Descontínuo, D:Bomba Peristáltica e E:Espectrofotómetro UV-visível).

Para esta nova abordagem introduziu-se uma bomba peristáltica, modelo Gilson MiniPuls3, tendo sido aplicada uma velocidade angular de 23 rpm. O controlo da temperatura foi realizado através de um termostizador modelo ThermoHaake K10. A mistura reacional foi sujeita a uma agitação mecânica (AM) e introduziram-se chicanas no reator. Montou-se o sistema de forma a ser realizado em circuito fechado, isto é, a mistura que se encontrava no reator (encamisado), era bombeada para a célula colocada no

espectrofotômetro e recirculada novamente para dentro do reator. Apesar do circuito de recirculação ser pequeno, há que ter em conta que a mistura reacional continua a reagir enquanto é transferida do reator para o espectrofotômetro e do espectrofotômetro para o reator. Porém, como o volume de mistura que se desloca no circuito de recirculação é muito reduzido ($\approx 8,00$ mL) quando comparado com o volume de mistura presente no reator (≈ 192 mL), ele pode ser considerado desprezável, não tendo grande efeito ao nível da estabilidade térmica da mistura reacional.

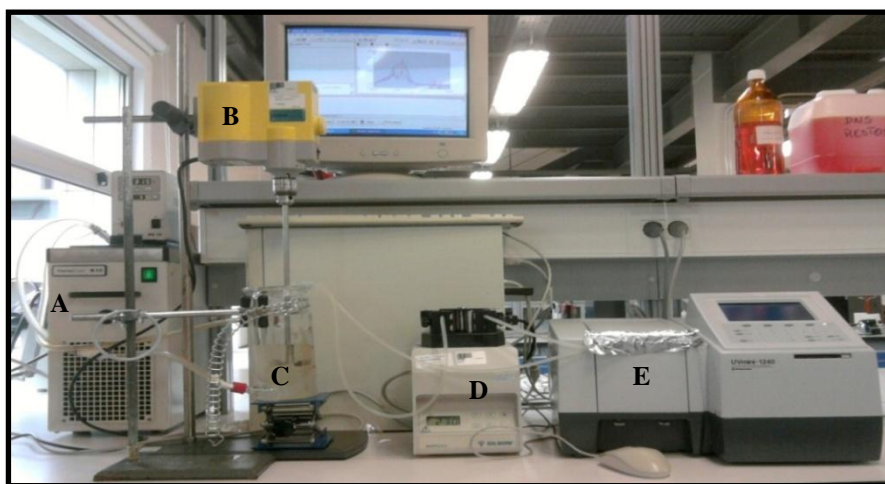


Figura 4.2 – Montagem experimental para a realização das medições em contínuo (A:Termostatizador, B:Agitador Mecânico, C:Reator Descontínuo, D:Bomba Peristáltica e E:Espectrofotômetro UV-visível).

Para o método de medição em contínuo decidiu-se alterar a concentração de AF e a proporção de reagentes, de modo a que o espectro do AF se situasse numa zona de absorvância inferior a 1, permitindo assim estabelecer uma relação entre a intensidade da absorvância e a concentração (lei de Lambert-Beer). A concentração de AF diminuiu de 20 ppm para 10 ppm e as proporções AF/H₂O₂ e H₂O₂/Fe²⁺ foram de 1:2 e 5:1, respetivamente.

Na etapa seguinte procedeu-se à elaboração de curvas de calibração utilizando três conjuntos de soluções padrão de concentrações conhecidas em que se variou a razão AF/Fe²⁺. Esta variação permitiu também analisar o efeito que o FeSO₄.7H₂O teria sobre o espectro do AF. De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.3, não existe uma diferença significativa nas absorvâncias das três soluções analisadas, demonstrando assim que a influência do FeSO₄.7H₂O no espectro do AF é praticamente inexistente.

4. Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton

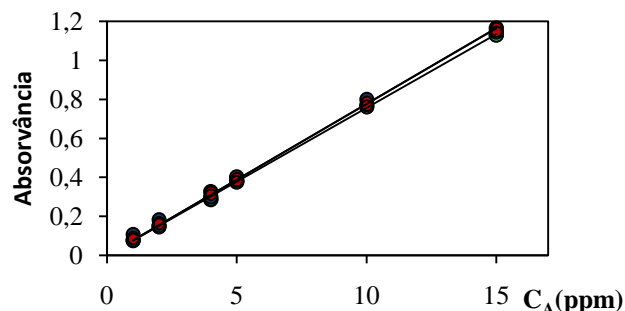


Figura 4.3 – Curvas de ajuste dos dados para as diferentes soluções de calibração: (●) apenas AF, (●) AF/Fe²⁺ de 5:2 e (●) AF/Fe²⁺ de 1:1.

As curvas de calibração foram determinadas tendo em conta que para valores de absorvância nula, a concentração de AF é zero (lei de Lambert-Beer) (Tabela 4.1). A curva obtida para a calibração 1 foi $Abs=(7,58 \times 10^{-2} \pm 5,35 \times 10^{-2})C$ que apresentou um declive cujo intervalo de confiança foi bastante grande. Relativamente às duas calibrações seguintes, verificou-se que a curva obtida na calibração 3, $Abs=(7,63 \times 10^{-2} \pm 0,218 \times 10^{-2})C$, não é estatisticamente diferente da curva obtida para a calibração 2, $Abs=(7,64 \times 10^{-2} \pm 0,278 \times 10^{-2})C$. Assim sendo, a melhor escolha para curva de ajuste de dados recai sobre a calibração 2. É de referir ainda que foram constantemente realizadas recalibrações ao longo do trabalho, tendo-se alterado apenas por uma vez a curva de calibração (calibração 4). A nova reta de ajuste obtida foi: $Abs=(8,34 \times 10^{-2} \pm 0,141 \times 10^{-2})C$.

Tabela 4.1 – Declive (a), desvio padrão (Sa) e intervalo de confiança (Δa) obtidos para as diferentes razões AF/Fe²⁺ utilizadas na calibração do espectrofotómetro.

Calibração	Componentes	Razão	$a \times 10^{-2}$	$Sa \times 10^{-2}$	$\pm \Delta a \times 10^{-2}$	R ²
(1)	AF	-	7,58	2,40	5,35	0,999
(2)	AF/Fe ²⁺	5:2	7,64	0,125	0,278	0,999
(3)	AF/Fe ²⁺	1:1	7,63	0,097	0,218	0,999
Recalibração da curva de ajuste						
(4)	AF/Fe ²⁺	5:2	8,34	0,061	0,141	0,999

Posteriormente, efetuou-se uma análise às condições operacionais de execução do processo Fenton. De modo a analisar o erro experimental associado, efetuaram-se três réplicas exatamente às mesmas condições de temperatura e de concentração de reagentes, tendo-se obtido um erro experimental inferior a 5%. Uma vez que o reator estava junto a uma janela e o laboratório onde foram realizadas as experiências se encontrava bastante iluminado, uma das réplicas foi realizada submetendo o reator a um isolamento com película de alumínio de modo a evitar a presença de radiação (Figura 4.4a). Visto que a razão C/C_0 do ensaio isolado de luz coincidiu perfeitamente com ambas as réplicas

efetuadas, o efeito provocado pela radiação solar foi praticamente nula, não tendo existido qualquer tipo de interferência. A variação do pH ao longo do processo foi também analisado para dois ensaios distintos (Figura 4.4b). De acordo com os resultados, o valor do pH ao longo da oxidação do AF não variou significativamente encontrando-se entre 3,5-4. Esta gama vai de encontro aos valores ótimos de pH estipulados pela literatura, não tendo sido necessário tamponizar o meio.

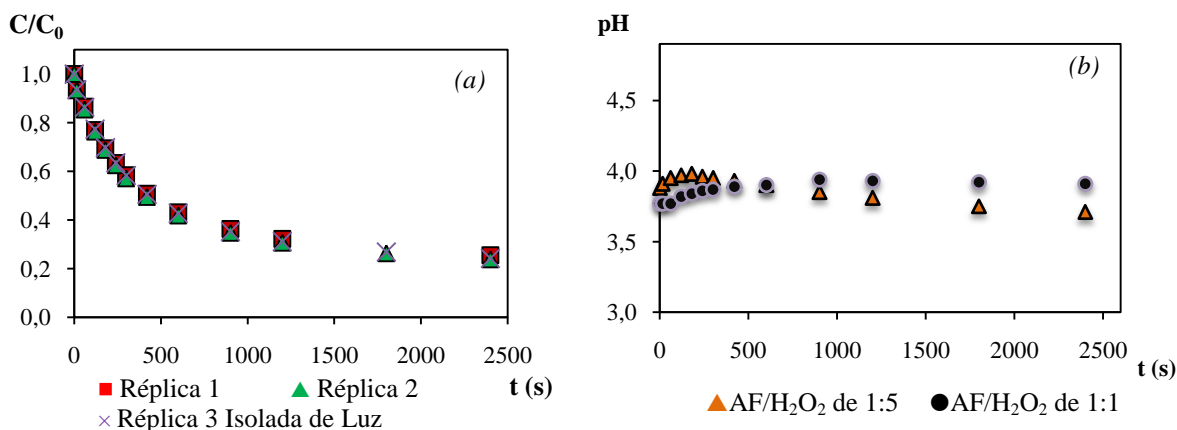


Figura 4.4 – Efeito da presença de luz (a) e variação do pH (b) ao longo da reação de Fenton.

4.1.3. Definição das condições operacionais

Estudou-se a influência dos parâmetros temperatura, velocidade de agitação, concentração de iões Fe^{2+} e concentração de H_2O_2 na velocidade inicial e no grau máximo de oxidação, nas condições detalhadas na Tabela 4.2. Uma vez que velocidades de agitação superiores a 550 rpm conduziam à formação de um vortéx demasiado forte e velocidades inferiores a 100 rpm poderiam provocar uma agitação insuficiente, optou-se por estudar uma velocidade de agitação entre 100-550 rpm (ensaios 1 a 3).

Nos ensaios 7 a 12 manteve-se constante a proporção AF/H₂O₂ (mol/mol) igual a 1:2 e alterou-se a razão H₂O₂/Fe²⁺ (mol/mol) para analisar o efeito isolado dos iões Fe²⁺. De modo a identificar a influência do H₂O₂ sobre a reação de oxidação executaram-se vários ensaios nos quais se alterou a razão AF/H₂O₂ (mol/mol) em diversas proporções (ensaios 13-23). É de referir que para os ensaios 13-18 manteve-se constante a razão H₂O₂/Fe²⁺ (mol/mol) em 5:1, o que levou a que ao variar a concentração de H₂O₂, a concentração de iões Fe²⁺ também se alterasse relativamente ao AF. Por esse motivo os ensaios 19-23 foram executados mantendo a razão AF/Fe²⁺ (mol/mol) inalterada, o que permitiu analisar o efeito isolado do H₂O₂ sobre a reação.

4. Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton

Numa fase final, executou-se a reação de Fenton utilizando concentrações de AF de 100 e 300 ppm. Para tal, seleccionaram-se os ensaios que obtiveram melhores resultados ao nível do grau de oxidação final (ensaios 7, 14 e 21). Com estes ensaios pretendeu-se estudar o processo Fenton para níveis de concentrações mais próximas às dos efluentes de branqueamento. Não se efetuaram ensaios para valores superiores a 300 ppm devido às limitações de solubilidade apresentadas pelo AF ($<1 \text{ mg ml}^{-1}$ a 25°C)^[83].

Tabela 4.2 – Condições operacionais utilizadas nos diversos ensaios efetuados (R1-Réplica1, R2-Réplica2 e R3IL-Réplica3 Isolada de Luz).

	Ensaio	[H ₂ O ₂] mM (ppm)	[Fe ²⁺] mM (ppm)	AF/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	T _r (°C)	V _{agitação} (rpm)
Para uma concentração de AF 10 ppm (0,0515 mM)							
V _{agitação}	1						100
	2	0,103 (3,50)	0,206 (1,15)	1:2	5:1	30,0	300
	3						550
T (°C)	4					20,0	
	5	0,103 (3,50)	0,206 (1,15)	1:2	5:1	25,0	300
	2					30,0	
	6					35,0	
Fe ²⁺	7		0,010 (0,575)		10:1		
	8		0,015 (0,821)		7:1		
	5		0,021 (1,15)		5:1		
	9	0,103 (3,50)	0,034 (1,92)	1:2	3:1	25,0	300
	10		0,052 (2,88)		2:1		
	11		0,077 (4,60)		1,5:1		
	12		0,103 (5,75)		1:1		
H ₂ O ₂ e Fe ²⁺	13	0,052 (1,75)	0,010 (0,575)	1:1			
	5	0,103 (3,50)	0,021 (1,15)	1:2			
	14	0,154 (5,25)	0,031 (1,72)	1:3			
	15	0,206 (7,01)	0,041 (2,30)	1:4	5:1	25,0	300
	16	0,258 (8,76)	0,052 (2,88)	1:5			
	17	0,412 (14,0)	0,082 (4,60)	1:8			
	18	0,515 (17,5)	0,103 (5,75)	1:10			
H ₂ O ₂	19 _i	0,052 (1,75)		1:1	5:2		
	5	0,103 (3,50)		1:2	5:1		
	20	0,154 (5,25)	0,206 (1,15)	1:3	15:2	25,0	300
	21 _i	0,258 (8,76)		1:5	25:2		
	22	0,412 (14,0)		1:8	20:1		
	23	0,515 (17,5)		1:10	25:1		
R1	21						
R2	21(a)	0,258 (8,76)	0,206 (1,15)	1:5	25:2	25,0	300
R3IL	21(b)						
Para uma concentração de AF 100 ppm (0,515 mM) *							
	7(1)	1,03 (35,0)	0,103 (5,75)	1:2	10:1		
	14(1)	1,54 (52,5)	0,309 (17,3)	1:3	5:1	25,0	300
	21(1)	2,58 (87,6)	0,206 (11,5)	1:5	25:2		
Para uma concentração de AF 300 ppm (1,545 mM)**							
	7(2)	3,09 (105)	0,309 (17,3)	1:2	10:1		
	14(2)	4,64 (158)	0,927 (51,8)	1:3	5:1	25,0	300
	21(2)	7,72 (263)	0,618 (34,5)	1:5	25:2		

Nota: *ensaios realizados a concentrações 10 vezes superiores; **ensaios realizados a concentrações 30 vezes superiores; *i* – ensaios realizados com um registo de pH.

4.2 Resultados experimentais

4.2.1 Comportamento do ácido ferúlico

Para acompanhar a reação de oxidação do AF por espectroscopia UV-visível, procedeu-se à aquisição dos espectros antes e durante a reação. Na Figura 4.5 observam-se máximos de absorvância a 216 nm, 288 nm e 315 nm. A banda mais intensa (a 315 nm) está associada à forma protonada do AF, por outras palavras, à sua configuração molecular, enquanto que a banda a 288 nm, está associada ao AF na forma aniónica^[84]. O ombro a cerca de 216 nm diz respeito ao grupo carbonilo (C=O) do grupo carboxílico (COOH). Da Figura 4.5 observa-se também uma relação proporcional entre a intensidade dos picos e a concentração de AF. De acordo com a lei de Lambert-Beer, a absorvância é proporcional à concentração na gama de valores de absorvâncias entre 0 e 1. De forma a respeitar esta zona de linearidade, a concentração de AF deve ser aquela para a qual as absorvâncias sejam localizadas nesta zona de linearidade.

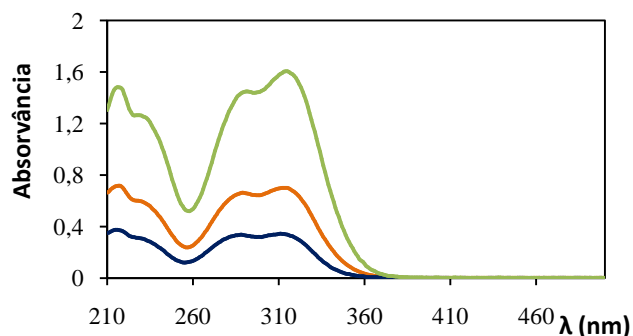


Figura 4.5 – Espectro de três soluções de AF com concentração de 5 ppm (—), de 10 ppm (—) e de 20 ppm (—).

O comportamento do AF quando submetido ao processo Fenton (Figura 4.6) pode ser acompanhado aos comprimentos de onda de 315 nm e 288 nm. De acordo com os resultados da Figura 4.6a, após a introdução do H₂O₂ no reator, verificou-se um decréscimo da absorvância, indicando assim uma diminuição da concentração de AF existente no meio reacional. Para os primeiros 3 minutos (180 s), a absorvância diminuiu cerca de 50% para o comprimento de onda de 315 nm, ao passo que para o comprimento de onda de 288 nm, esse decréscimo apenas atingiu os 43%. Isto indica que, para além do AF se degradar maioritariamente na sua forma protonada, o processo apresenta uma velocidade inicial bastante rápida. Porém, para longos períodos de reação, a partir dos 20 minutos (1200 s), o decréscimo da absorvância é mais reduzido (apenas 5%), indicando assim uma diminuição da velocidade de reação.

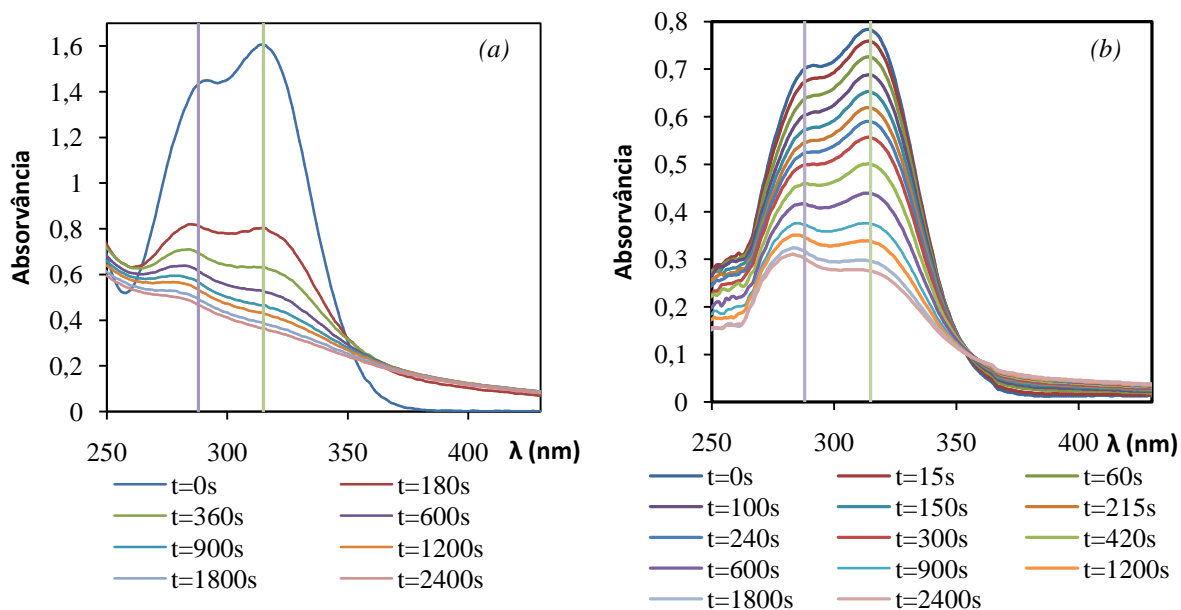


Figura 4.6 – Espectros do AF para diferentes tempos de reação: (a) para [AF]=20 ppm (AF/H₂O₂=1:4) utilizando medições por amostragem e (b) para [AF]=10 ppm (AF/H₂O₂=1:2) aplicando o método de medição em contínuo.

Ao aplicar uma concentração inicial de AF de 10 ppm levou a que a absorvância no instante $t=0$ fosse inferior a 1, tanto para a sua forma protonada como para a sua forma aniónica (Figura 4.6b). A aplicação do método de medição em contínuo permitiu nos instantes iniciais efetuar um maior número de leituras, em intervalos de tempo mais reduzidos. Para além disso, ao aplicar este tipo de procedimento, evita-se uma perturbação do meio reacional pela perda de volume da mistura, uma vez que o sistema funciona sempre em circuito fechado.

Os espectros apresentados nas Figuras 4.6a e 4.6b exibem um deslocamento para menores comprimentos de onda do máximo da absorvância a $\lambda=288$ nm. Uma possível explicação poderá estar relacionada com o facto de que no início da reação, as moléculas de AF presentes na sua forma iónica formarem agregados que requerem um comprimento de onda maior para passar ao estado excitado. No decorrer da oxidação pelo processo Fenton, os agregados são destruídos, adquirindo menor tamanho, pelo que passam a absorver a menores comprimentos de onda^[85,86]. Por este motivo, na análise às condições operacionais apresentadas mais adiante, acompanhou-se a reação de oxidação apenas para o comprimento de onda de 315 nm.

4.2.2 Efeito da variação das condições operacionais

Tendo-se estudado a aplicabilidade do método de Fenton na degradação do AF e definido o procedimento experimental, incluindo as questões de reprodutibilidade, seguiu-se uma análise do efeito provocado pela alteração das condições operacionais. Uma vez que num estudo cinético se pretende operar na ausência de limitações difusionais, analisou-se o efeito da velocidade de agitação, de modo garantir que o processo é realizado em regime de controlo cinético. De acordo com a Figura 4.7, verificou-se que as três velocidades de agitação apresentaram, nos instantes iniciais, um decréscimo da concentração de AF semelhante. Contudo, para tempos mais elevados, a velocidade de 550 rpm apresentou uma diferença significativa de C/C_0 relativamente às outras duas velocidades de reação. Como a mistura reacional se encontrava permanentemente em contacto com o ar e essa mesma área de contacto era elevada, uma explicação plausível, poderá ser o facto de ter ocorrido perdas de reagentes por evaporação ou então um aumento da concentração de O_2 dissolvido, que por sua vez pode ter reagido com o H_2O_2 , levando assim a um maior C/C_0 . Desta forma, optou-se por aplicar uma agitação de 300 rpm no estudo das restantes condições operacionais.

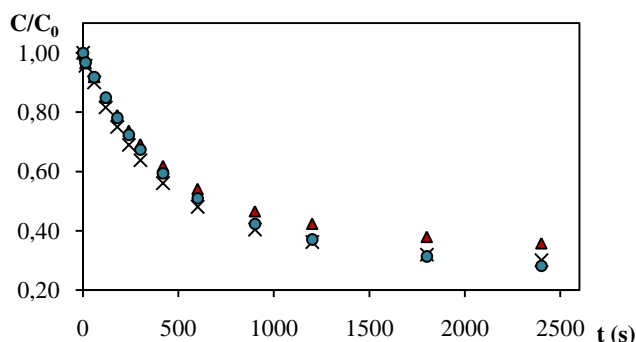


Figura 4.7 – Efeito da velocidade de agitação sobre a cinética da reação: (▲) 550 rpm, (×) 300 rpm e (●) 100 rpm. (Condições: $T=30,0^{\circ}C$, $[AF]=10$ ppm, $AF/H_2O_2 = 1:2$ e $H_2O_2/Fe^{2+} = 5:1$).

A Figura 4.8 apresenta o efeito provocado pela temperatura e pela concentração de reagentes, na degradação do AF. De acordo com a Figura 4.8a, o aumento da temperatura provocou uma subida da velocidade inicial de reação, afetando assim a cinética do processo. Para uma temperatura de $30,0^{\circ}C$, ao fim de 10 minutos, obteve-se uma diminuição de C/C_0 até um valor de 0,479. Relativamente às temperaturas de $25,0^{\circ}C$ e de $20,0^{\circ}C$, para 10 minutos de reação, o decréscimo de C/C_0 apenas atingiu os 0,595 e 0,721, respetivamente. Isto indica que para uma temperatura de $30,0^{\circ}C$, a reação entre o H_2O_2 e o Fe^{2+} é favorecida, levando à formação de HO^{\bullet} que posteriormente reage com o AF,

umentando assim a velocidade de reação. Por outro lado, ao executar o processo a 35,0° C ocorreu um decréscimo bastante acentuado na conversão final do AF, o que leva a crer que possa ter ocorrido degradação de reagentes, nomeadamente H₂O₂.

A análise seguinte foi realizada alterando a razão H₂O₂/Fe²⁺ e mantendo constante AF/H₂O₂, o que permitiu avaliar o efeito do ião Fe²⁺ na reação de oxidação. De acordo com a Figura 4.8b, pequenas concentrações do ião Fe²⁺ (razão 10:1 a 3:1) não apresentaram uma influência significativa ao nível do grau de oxidação final. Por outro lado, quando se aumentou a concentração de Fe²⁺ (razão 1,5:1 e 1:1), a conversão final decresceu atingindo um $(C/C_0)_{final}$ de apenas 0,463 e 0,478. No que respeita à velocidade inicial da reação, observou-se um claro aumento da velocidade para concentrações de Fe²⁺ superiores, comprovando assim as suas características catalíticas. Contudo, esse efeito tornou-se menos visível a partir de uma determinada proporção visto que para razões inferiores a 2:1 (1:1 e 1,5:1), a velocidade não apresentou um aumento significativo.

A Figura 4.8c apresenta o efeito da razão AF/H₂O₂ mantendo constante a proporção H₂O₂/Fe²⁺. É evidente que a razão entre o H₂O₂ e o Fe²⁺ se encontra ligada quer à velocidade de reação, quer ao grau de oxidação final. A execução do processo utilizando uma proporção de reagentes de 1:1 deu nitidamente origem a piores resultados atingindo um $(C/C_0)_{final}$ de apenas 0,541. À medida que a proporção de reagentes aumentou, a oxidação do AF foi favorecida atingindo uma degradação mais elevada para uma razão de 1:5 ($(C/C_0)_{final}$ de 0,231). Apesar de as proporções de 1:8 e 1:10 apresentarem uma maior velocidade de reação, a conversão final foi claramente menor ($(C/C_0)_{final}$ de 0,252 e 0,293, respetivamente), aludindo assim para a ocorrência de reações secundárias, provocadas pelo excesso de reagentes.

Por último, analisou-se o efeito isolado do H₂O₂ sobre a reação de Fenton (Figura 4.8d). Para tal manteve-se constante a razão entre o AF e os iões Fe²⁺, variando apenas a proporção AF/H₂O₂. Encontrando-se o H₂O₂ diretamente relacionado com a quantidade de radicais HO[•] produzidos, a sua concentração no meio reacional afetou tanto o grau de oxidação final como a velocidade da reação. Para razões AF/H₂O₂ de 1:1 e 1:2 evidenciou-se logo à partida uma menor velocidade de oxidação, cujo aumento só foi possível para maiores concentrações de reagente. Relativamente à oxidação final, verificou-se uma maior decréscimo de C/C₀ para concentrações de H₂O₂ superiores. Para uma razão de 1:5 e 1:8, $(C/C_0)_{final}$ atingiu um valor de 0,241 e 0,218 respetivamente, o que demonstra que ao

utilizar uma maior concentração de H_2O_2 , a formação de radicais HO^\bullet é promovida favorecendo a reação entre o AF e o radical. Por outro lado, ao aumentar a proporção de AF/ H_2O_2 para 1:10, $(C/C_0)_{final}$ alcançou apenas 0,222 indicando uma ligeira diminuição do grau de oxidação para concentrações de H_2O_2 muito elevadas.

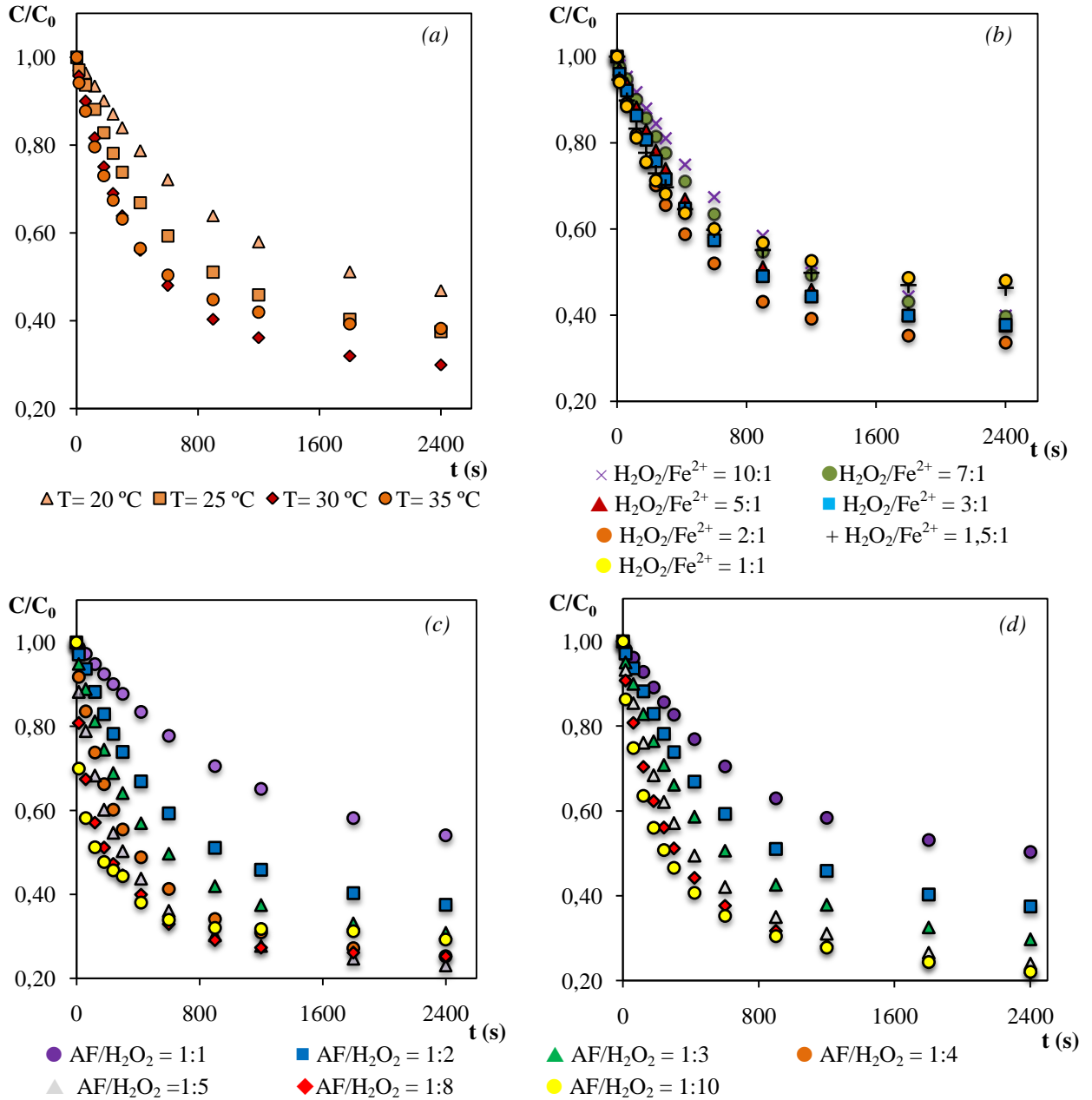


Figura 4.8 – Efeito das condições de operação na oxidação do ácido ferúlico 10 ppm: (a) temperatura, (b) razão H_2O_2/Fe^{2+} , (c) razão AF/ H_2O_2 com H_2O_2/Fe^{2+} constante e (d) razão AF/ H_2O_2 com AF/ Fe^{2+} constante.

4.3 Modelação cinética

Para efetuar o estudo cinético da reação de Fenton utilizaram-se dois modelos distintos sobre os quais se efetuou uma comparação relativamente à sua eficácia na descrição do processo, ao tipo de informação fornecida e à metodologia por detrás de cada um.

4.3.1. Modelo semi-empírico

O primeiro modelo a ser aplicado foi o modelo semi-empírico já referido no capítulo 3. Para cada uma das condições operacionais analisadas anteriormente, determinou-se as constantes w e b a partir de uma regressão linear (Tabela 4.3). A Figura 4.9 mostra o exemplo da regressão linear efetuada para a temperatura e na qual se relacionam os dados através da equação 3.14.

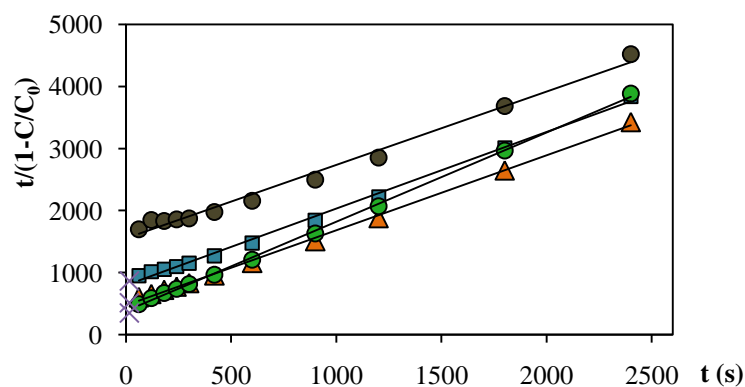


Figura 4.9 – Regressão linear efetuada para a temperatura: (●) $T=20,0^{\circ}\text{C}$ ($R^2=0,988$), (■) $T=25,0^{\circ}\text{C}$ ($R^2=0,996$), (▲) $T=30,0^{\circ}\text{C}$ ($R^2=0,998$), (●) $T=35,0^{\circ}\text{C}$ ($R^2=0,999$) (Nota: os pontos $t=15\text{ s}$ (×), não foram considerados para a regressão linear).

Após a determinação das constantes w e b , calculou-se os parâmetros $1/w$ e $1/b$ para cada uma das condições estudadas encontrando-se os respetivos desvios padrão na tabela C.21. O erro associado a cada um dos ajustes foi obtido com base no *average absolute relative deviation* (AARD), também conhecido por desvio absoluto médio percentual (DAMP), tendo-se alcançado erros entre os 0,727% e 5,11% para os ensaios cuja concentração de AF é de 10 ppm.

Tabela 4.3 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo semi-empírico para as diferentes condições de operação (R1-Réplica1, R2-Réplica2 e R3IL-Réplica3 Isolada de Luz).

	Ensaio	T _r (°C)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	AF/H ₂ O ₂	b	w (s)	1/b	1/w ×10 ⁻³ (s ⁻¹)	DAMP (%)
Para uma concentração de AF de 10 ppm (0,0515 mM)									
T (°C)	4	20,0			1,183	1551	0,8453	0,645	1,09
	5	25,0	5:1	1:2	1,235	797	0,8097	1,25	1,47
	2	30,0			1,206	475	0,8292	2,11	1,94
	6	35,0			1,439	381	0,6949	2,63	1,53
Fe ²⁺	7		10:1		1,117	1230	0,8953	0,813	1,01
	8		7:1		1,208	988	0,8278	1,01	1,32
	5		5:1		1,235	797	0,8097	1,25	1,47
	9	25,0	3:1	1:2	1,300	662	0,7692	1,51	1,43
	10		2:1		1,287	477	0,7770	2,09	1,38
	11		1.5:1		1,633	499	0,6124	2,00	0,914
	12		1:1		1,738	431	0,5754	2,32	0,944
H ₂ O ₂ e Fe ²⁺	13			1:1	1,259	2057	0,7943	0,486	0,727
	5			1:2	1,235	797	0,8097	1,25	1,47
	14			1:3	1,240	463	0,8065	2,16	1,09
	15	25,0	5:1	1:4	1,205	305	0,8299	3,28	1,26
	16			1:5	1,200	230	0,8333	4,35	1,86
	17			1:8	1,278	135	0,7825	7,42	3,43
	18			1:10	1,385	91,6	0,7220	10,9	5,11
H ₂ O ₂	19		5:2	1:1	1,390	1338	0,7194	0,747	1,29
	5		5:1	1:2	1,235	797	0,8097	1,25	1,47
	20	25,0	15:2	1:3	1,192	526	0,8389	1,90	1,13
	21		25:2	1:5	1,167	348	0,8569	2,88	0,954
	22		20:1	1:8	1,174	260	0,8518	3,84	0,809
	23		25:1	1:10	1,211	193	0,8258	5,18	1,98
R1	21				1,183	366	0,8452	2,73	1,17
R2	21(a)	25,0	25:2	1:5	1,160	351	0,8621	2,85	1,17
R3IL	21(b)				1,158	371	0,8636	2,70	1,29
Para uma concentração de AF de 100 ppm (0,515 mM)									
	7(1)		10:1	1:2	1,267	150	0,7893	6,68	1,14
	14(1)	25,0	5:1	1:3	1,374	46,1	0,7278	21,7	0,960
	21(1)		25:2	1:5	1,218	75,1	0,8210	13,3	3,58
Para uma concentração de AF de 300 ppm (1,545 mM)									
	7(2)		10:1	1:2	1,379	82,9	0,7252	12,1	1,58
	14(2)	25,0	5:1	1:3	1,396	12,9	0,7163	77,5	1,15
	21(2)		25:2	1:5	1,131	73,7	0,8842	13,6	11,7

4. Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton

Na Figura 4.10 é apresentado o ajuste do modelo aos resultados obtidos experimentalmente.

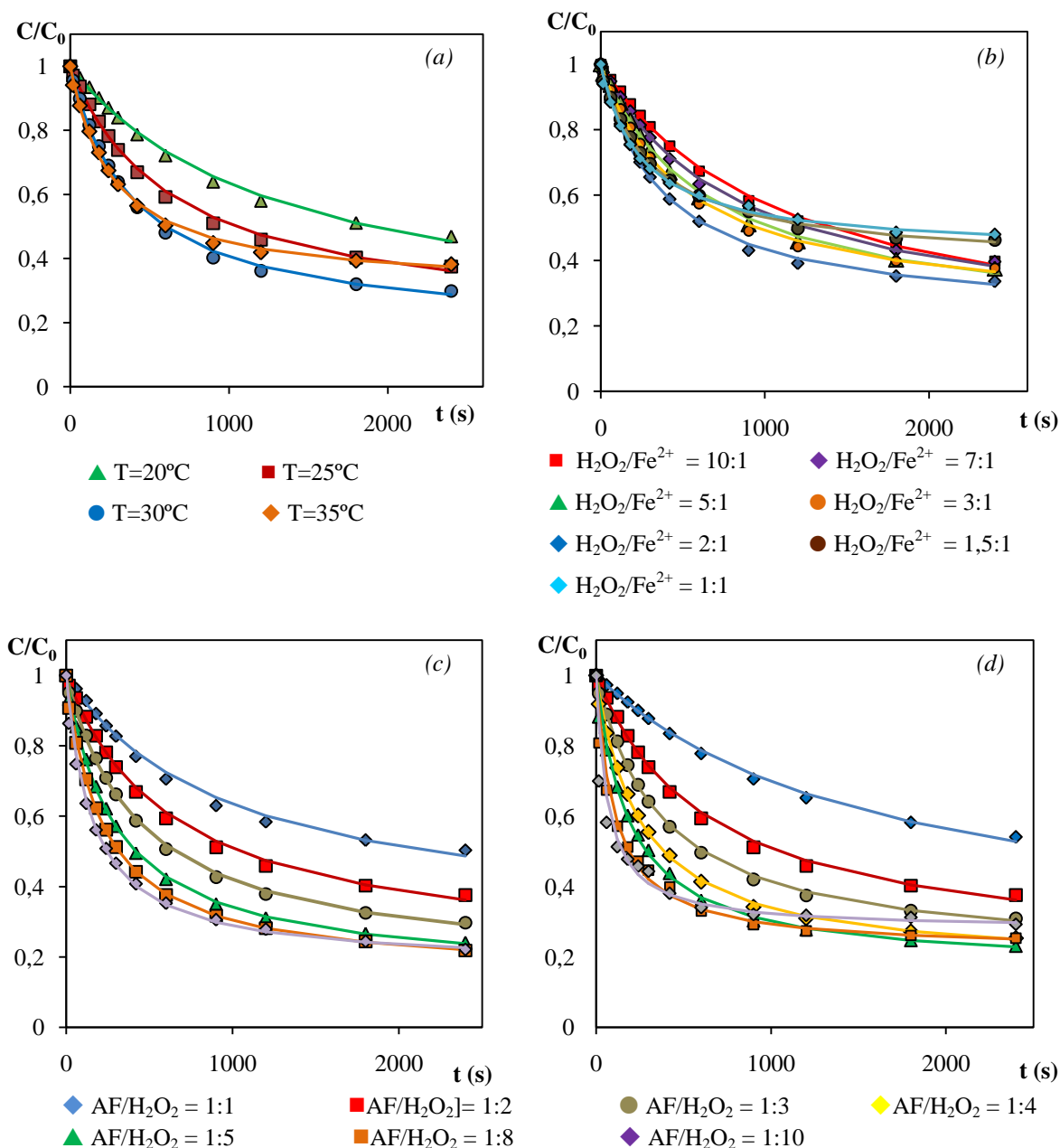


Figura 4.10 – Ajuste dos dados experimentais (pontos) ao modelo semi-empírico (linhas) para as diferentes condições: (a) temperatura e (b) razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ variável, (c) razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ variável mantendo AF/Fe^{2+} constante e (d) razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ variável mantendo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ constante.

Após ajustar os parâmetros dos modelos, determinou-se a energia de ativação através de uma relação de proporcionalidade entre os valores de $1/w$, obtidos pelo modelo, e a equação de Arrhenius, tendo-se alcançado um valor de 72,9 kJ/mol.

Para uma análise mais detalhada, comparou-se o efeito das diversas condições operacionais sobre $1/w$ e $1/b$ (Figura 4.11). De acordo com o modelo semi-empírico, a temperatura exibiu uma influência significativa ao nível da velocidade da reação (Figura 4.11*i*). Ao aumentar a temperatura de 20,0° C para 35,0° C, o valor do parâmetro w decresceu de 1551 segundos para 381 segundos ocorrendo conseqüentemente um aumento de $1/w$. Como para temperaturas superiores a energia cinética das moléculas é maior, o número de colisões entre o ião Fe^{2+} e o H_2O_2 é superior promovendo assim a formação de radicais HO^\bullet . Havendo maior concentração de radicais HO^\bullet no meio reacional, a reação entre o agente oxidante e o AF é favorecida e conseqüentemente a velocidade da reação aumenta. Relativamente ao grau de oxidação, o efeito da temperatura é praticamente inexistente até aos 30,0° C. Os valores de $1/b$ não apresentam uma alteração significativa com excepção do que corresponde a 35,0° C. Segundo o modelo, o grau de oxidação final diminuiu ao passar de 30,0° C para 35,0° C.

Relativamente à concentração de iões Fe^{2+} , a sua influência verificou-se tanto ao nível da velocidade da reação como ao nível do grau máximo de oxidação (Figura 4.11*ii*). Para o primeiro caso, ao aumentar a concentração de iões Fe^{2+} de 0,010 mM para 0,052 mM, o parâmetro $1/w$ aumentou de $0,813 \times 10^{-3} s^{-1}$ para $2,10 \times 10^{-3} s^{-1}$ apontando para uma relação proporcional entre a concentração de iões Fe^{2+} e a velocidade da reação. Porém, para concentrações de iões Fe^{2+} superiores a 0,052 mM, o parâmetro $1/w$ não aumenta de forma significativa. No que respeita ao grau de oxidação final, acontece exatamente o oposto. O decréscimo que se faz sentir em $1/b$ indica uma diminuição da oxidação do AF para concentrações de Fe^{2+} superiores. Isto sugere que ao aumentar a concentração de catalisador, a proporção de radicais HO^\bullet presentes no meio também vai aumentar, fazendo com que o radical interaja não apenas com o AF mas também com as outras espécies, entre elas o Fe^{2+} em excesso. Desta forma a quantidade de radicais HO^\bullet disponíveis para oxidar a espécie orgânica é menor apesar de a equação 2.2 ser favorecida.

Para uma concentração de iões Fe^{2+} constante, quando se aumenta a concentração de H_2O_2 , é de esperar que a concentração de radicais HO^\bullet também aumente. De facto, isso encontra-se implícito na Figura 4.11*iii*. Quando se aumenta a concentração de H_2O_2 até 0,253 mM, a quantidade de agente oxidante disponível em solução deverá ser maior, o que promove a reação 2.1 e favorece o aumento de $1/b$. Porém, a partir de uma concentração de 0,253 mM ocorre um ligeiro decréscimo do grau máximo de oxidação, prevendo assim o

4. Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton

início de uma interação entre o H_2O_2 com outras espécies, nomeadamente o HO^\bullet e o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (equações 2.3 e 2.6). O H_2O_2 ao reagir com os iões $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, vai regenerar o catalisador e conseqüentemente a velocidade da reação aumenta, verificando-se assim a relação proporcional entre a concentração de H_2O_2 e I/w .

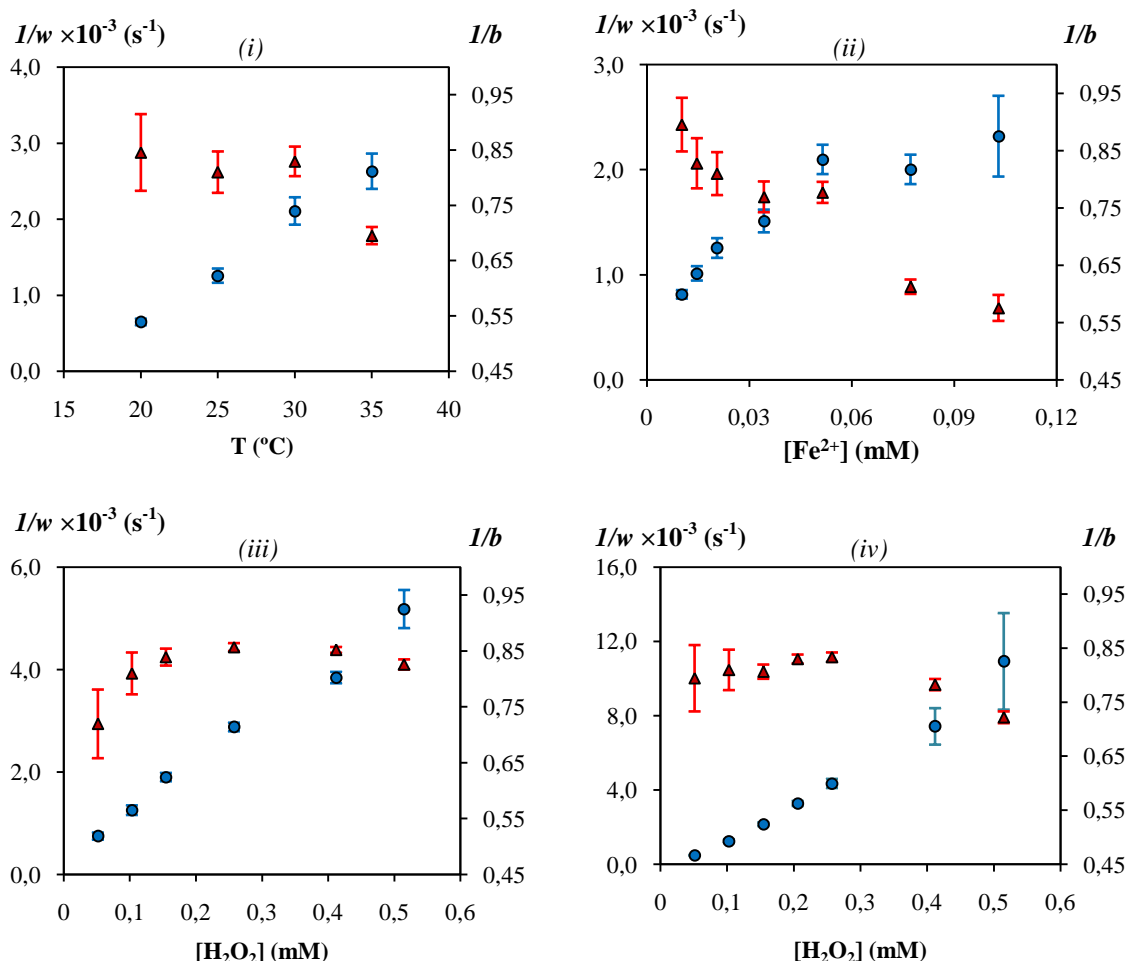


Figura 4.11 – Variação de I/w (●) e de I/b (▲) obtidos pelo modelo semi-empírico: (i) diferentes temperaturas, (ii) razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ variável (iii) razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ variável com AF/Fe^{2+} constante e (iv) razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ variável com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ constante.

Para os ensaios da Figura 4.11iv nos quais se alterou tanto a concentração de H_2O_2 como a concentração de iões Fe^{2+} , a influência que ambos apresentam sobre I/b é bastante acentuada. Até concentrações de 0,258 mM de H_2O_2 (e 0,052 mM de Fe^{2+}), o efeito do ião Fe^{2+} sobre I/b não se fez sentir, pois não ocorre uma alteração significativa no grau de oxidação final. Porém quando se aumenta a concentração de reagentes ($[\text{H}_2\text{O}_2] > 0,258 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}] > 0,052 \text{ mM}$), surge um decréscimo imediato da conversão final, provocado pelo excesso da concentração de reagentes indo assim de encontro aos resultados obtidos na

Figura 4.11ii e 4.11iii. O modelo sugere assim que para baixas concentrações de H_2O_2 e de Fe^{2+} , a reação entre ambos é favorecida, contudo se a sua concentração em solução for demasiado elevada, os radicais HO^\bullet deixam de reagir apenas com o composto orgânico passando a ser consumidos também pelos reagentes de Fenton (equações 2.3 e 2.4). No que respeita à velocidade de reação, não ocorre nenhum efeito negativo por parte de qualquer um dos reagentes. Quando se aumenta a concentração de reagentes o modelo prevê um aumento significativo da velocidade, indicando assim que o processo apenas se encontra limitado pela conversão final que se deseja obter.

4.3.2. Modelo de pseudo-primeira ordem

Recorrendo ao *software* Matlab R2007b (versão 7.5.0.342) modelou-se os resultados obtidos experimentalmente utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem. Foram determinados os valores da constante cinética aparente (k) e da concentração de AF a tempo infinito (C_{Ainf}) para cada uma das condições operacionais referidas anteriormente (Tabela 4.4). Para analisar o erro associado ao ajuste dos dados experimentais ao modelo, utilizou-se novamente o DAMP cuja percentagem de erro variou entre os 0,244% e os 12,6% (para os ensaios cuja concentração de AF é de 10 ppm). Recorrendo aos valores de k determinados pelo modelo, aplicou-se a equação de *Arrhenius*, tendo-se obtido uma energia de ativação de 53,3 kJ/mol, um valor ligeiramente inferior ao determinado pelo modelo semi-empírico.

4. Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton

Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de pseudo-primeira ordem para as diferentes condições de operação (R1-Réplica1, R2-Réplica2 e R3IL-Réplica3 Isolada de Luz).

	Ensaio	T _r (°C)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	AF/H ₂ O ₂	C _{Ainf} (M)	k (s ⁻¹)	DAMP (%)
Para uma concentração de AF de 10 ppm (0,052 mM)							
T (°C)	4	20,0			2,30×10 ⁻⁵	1,10×10 ⁻³	0,340
	5	25,0			2,00×10 ⁻⁵	1,76×10 ⁻³	0,724
	2	30,0	5:1	1:2	1,70×10 ⁻⁵	2,46×10 ⁻³	1,57
	6	35,0			2,20×10 ⁻⁵	3,21×10 ⁻³	1,90
Fe ²⁺	7		10:1		2,00×10 ⁻⁵	1,18×10 ⁻³	0,353
	8		7:1		2,00×10 ⁻⁵	1,50×10 ⁻³	0,473
	5		5:1		2,00×10 ⁻⁵	1,76×10 ⁻³	0,724
	9	25,0	3:1	1:2	1,90×10 ⁻⁵	2,02×10 ⁻³	0,956
	10		2:1		1,90×10 ⁻⁵	2,49×10 ⁻³	2,12
	11		1,5:1		2,60×10 ⁻⁵	2,91×10 ⁻³	2,28
H ₂ O ₂ e Fe ²⁺	12		1:1		2,70×10 ⁻⁵	3,56×10 ⁻³	3,00
	13			1:1	2,50×10 ⁻⁵	0,929×10 ⁻³	0,244
	5			1:2	2,00×10 ⁻⁵	1,76×10 ⁻³	0,725
	14			1:3	1,70×10 ⁻⁵	2,51×10 ⁻³	2,46
	15	25,0	5:1	1:4	1,40×10 ⁻⁵	3,33×10 ⁻³	4,48
	16			1:5	1,40×10 ⁻⁵	4,12×10 ⁻³	5,90
H ₂ O ₂	17			1:8	1,60×10 ⁻⁵	7,03×10 ⁻³	9,81
	18			1:10	1,90×10 ⁻⁵	14,6×10 ⁻³	12,6
	19		5:2	1:1	2,60×10 ⁻⁵	1,39×10 ⁻³	0,420
	5		5:1	1:2	2,00×10 ⁻⁵	1,76×10 ⁻³	0,725
	20	25,0	15:2	1:3	1,70×10 ⁻⁵	2,24×10 ⁻³	2,17
	21		25:2	1:5	1,40×10 ⁻⁵	2,98×10 ⁻³	4,10
R1	22		20:1	1:8	1,40×10 ⁻⁵	3,76×10 ⁻³	5,91
	23		25:1	1:10	1,50×10 ⁻⁵	5,06×10 ⁻³	7,88
	21				1,60×10 ⁻⁵	2,95×10 ⁻³	3,45
R2	21(a)	25,0	25:2	1:5	1,50×10 ⁻⁵	2,98×10 ⁻³	3,79
IL	21(b)				1,40×10 ⁻⁵	2,85×10 ⁻³	3,48
Para uma concentração de AF de 100 ppm (0,515 mM)							
	7(1)		10:1	1:2	1,39×10 ⁻⁴	5,84×10 ⁻³	7,17
	14(1)	25,0	5:1	1:3	1,57×10 ⁻⁴	15,6×10 ⁻³	5,19
	21(1)		25:2	1:5	1,29×10 ⁻⁴	14,1×10 ⁻³	12,2
Para uma concentração de AF de 300 ppm (1,55 mM)							
	7(2)		10:1	1:2	5,25×10 ⁻⁴	9,47×10 ⁻³	6,13
	14(2)	25,0	5:1	1:3	5,16×10 ⁻⁴	3,94×10 ⁻²	2,26
	21(2)		25:2	1:5	3,57×10 ⁻⁴	2,62×10 ⁻²	21,7

Uma vez que o parâmetro k obtido pelo modelo é uma constante cinética aparente, a ordem de grandeza alcançada é diferente da apresentada pela literatura. Apesar desta diferença, o modelo conseguiu descrever a variação da concentração de AF ao longo da reação de Fenton (Figura 4.12). Novamente a modelação do processo envolve o decréscimo súbito da concentração de AF para curtos tempos de reação e uma posterior etapa onde a velocidade de oxidação é menor.

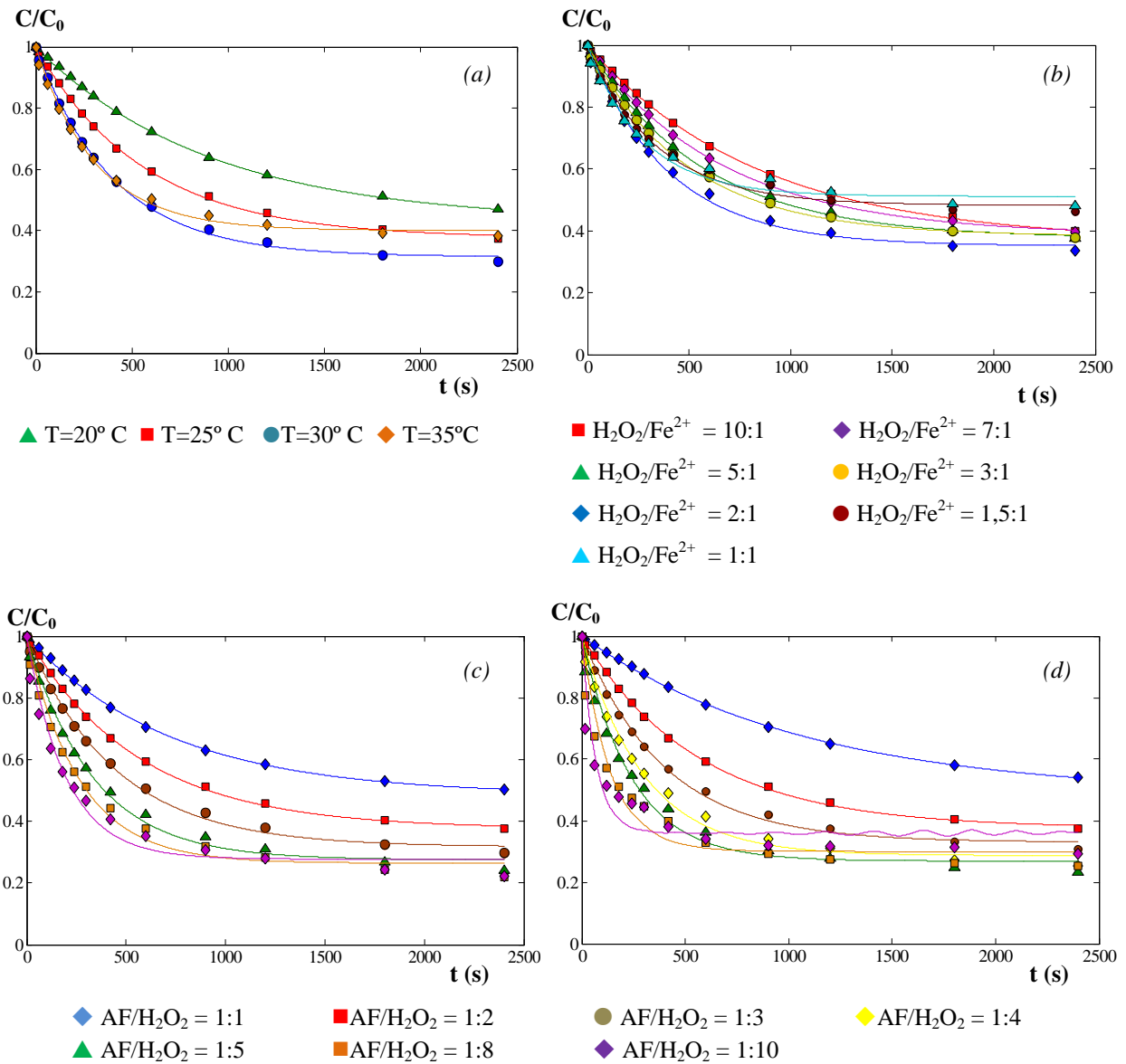


Figura 4.12 – Ajuste dos dados experimentais (pontos) ao modelo de pseudo-primeira ordem (linhas) para as diferentes condições: (a) temperatura e (b) razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ variável, (c) razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ variável mantendo AF/Fe^{2+} constante e (d) razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ variável mantendo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ constante.

Os resultados obtidos pelo modelo de pseudo-primeira ordem demonstram um grau de ajuste aceitável, principalmente para reações cuja velocidade de reação é mais baixa. Tomando o exemplo da Figura 4.12b, para razões $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ mais baixas (1,5:1 e 1:1), existe um ligeiro desfasamento entre o C_{Af} obtido experimentalmente e o C_{Ainf} previsto pelo modelo. Como neste caso se aumentou a concentração de iões Fe^{2+} , a velocidade da reação melhorou e a dificuldade em descrever o processo tornou-se cada vez maior. Esta limitação torna-se mais evidente na Figura 4.12d. A descrição perfeita que ocorre para $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:1 contrasta significativamente com a verificada para $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:10.

4. Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton

A Figura 4.13 demonstra de uma forma simplificada a variação dos parâmetros k e C_{Ainf} para cada uma das condições operacionais. De acordo com o modelo, executar o processo Fenton a temperaturas superiores a $20,0^\circ\text{C}$ faz com que a constante cinética aumente podendo atingir valores até três vezes superiores (Figura 4.13i). Para as restantes condições operacionais, verificou-se também um acréscimo progressivo de k para concentrações de iões Fe^{2+} e de H_2O_2 mais elevadas (Figura 4.13ii a 4.13iv), tendo variado entre $0,929 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ até $14,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

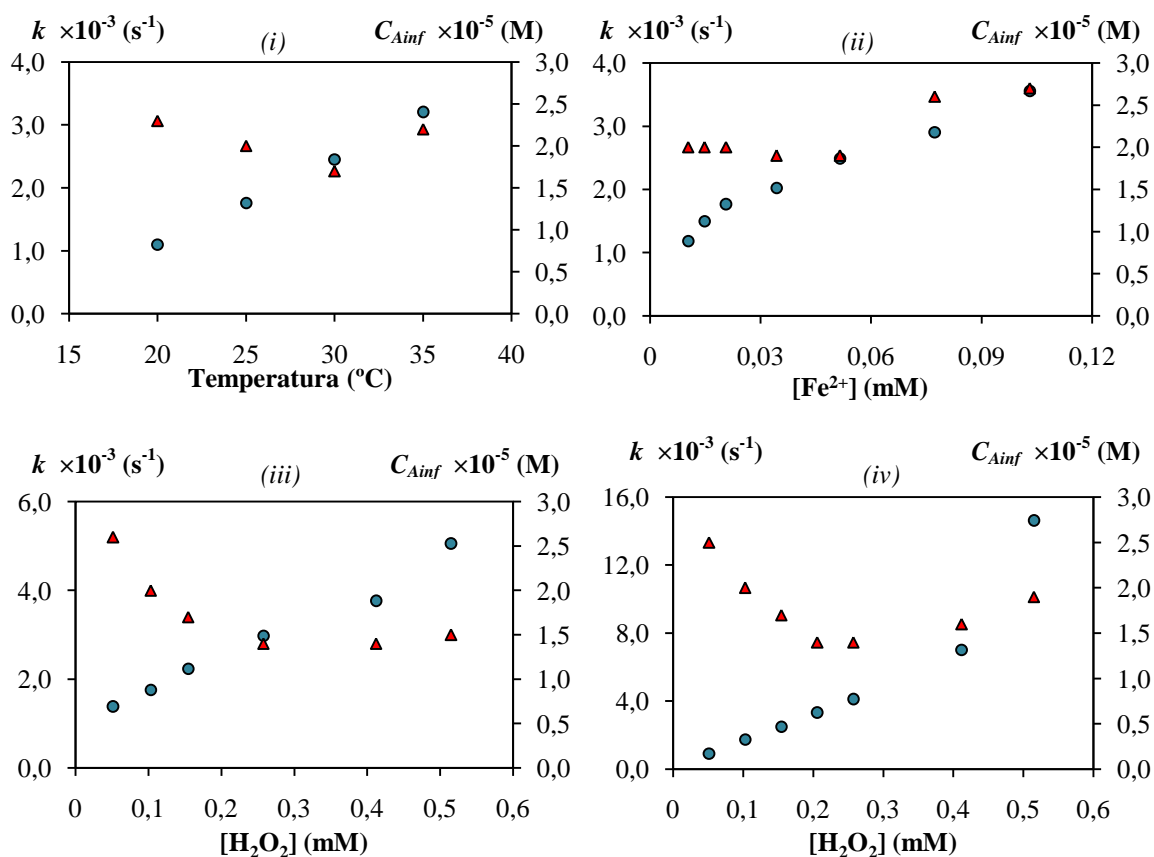


Figura 4.13 – Variação da constante cinética (●) e de C_{Ainf} (▲) obtidos pelo modelo de pseudo- primeira ordem: (i) diferentes temperaturas, (ii) razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ variável (iii) razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ variável com AF/Fe^{2+} constante e (iv) razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ variável com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ constante.

Uma vez que a conversão e C_{Ainf} estabelecem uma relação inversa entre si, o grau de oxidação tenderá a ser máximo para valores de C_{Ainf} mínimos. Desta forma, analisando a Figura 4.13i, verifica-se que a temperatura de $30,0^\circ\text{C}$ é a que permite obter melhores resultados ao nível do grau de oxidação final. Como o valor de C_{Ainf} é maior para $T \neq 30^\circ\text{C}$, executar o processo a uma temperatura de $20,0^\circ\text{C}$, $25,0^\circ\text{C}$ ou $35,0^\circ\text{C}$ leva a piores performances na degradação do AF. Relativamente à concentração de catalisador (Figura 4.13ii), não ocorreu uma variação significativa de C_{Ainf} para baixas concentrações de Fe^{2+} .

Por outro lado para concentrações superiores a 0,052 mM, o modelo prevê um crescimento de C_{Ainf} , novamente devido ao excesso de iões Fe^{2+} . Para as restantes condições operacionais o modelo identifica algumas condições que permitem maximizar o grau de oxidação, mais concretamente para uma concentração de H_2O_2 de 0,258 mM (Figura 4.13iii) e de 0,206 mM (Figura 4.13iv).

Para melhor comparar os dois modelos, representou-se na Figura 4.14 o decréscimo da concentração de AF, a duas concentrações operacionais distintas. Verifica-se que para curtos tempos de reação, ambos os modelos apresentam um bom ajuste aos dados experimentais. Contudo, para longos períodos de reação, nomeadamente entre 420 a 1200 segundos, os modelos demonstram alguma dificuldade em descrever o processo de oxidação. Também ao nível do $(C/C_0)_{final}$, os modelos divergem. Enquanto o modelo semi-empírico apresenta um $(C/C_0)_{final}$ próximo do obtido experimentalmente, o modelo de pseudo-primeira ordem exhibe um valor mais desfasado (Figura 4.14b).

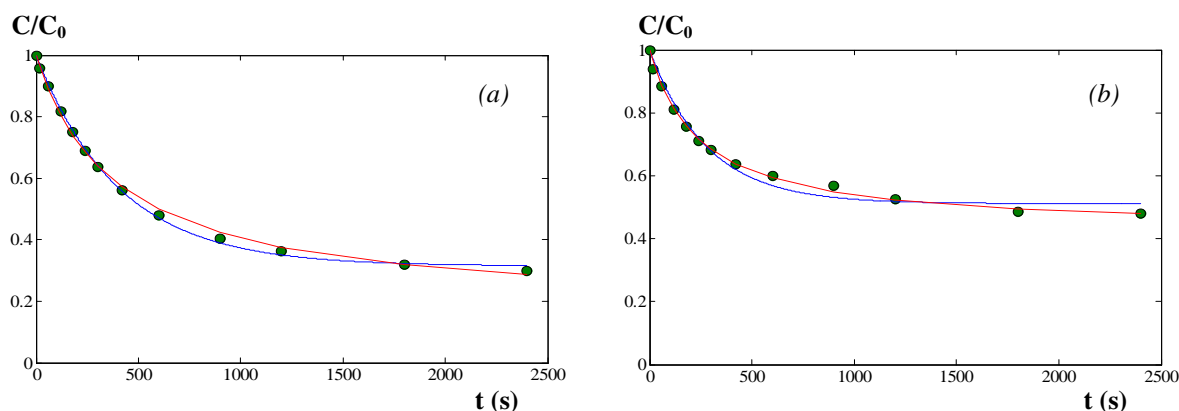


Figura 4.14 – Comparação entre os dados obtidos experimentalmente (●) e o ajuste ao modelo: semi-empírico (—) e ao de pseudo-primeira ordem (—) para (a) ensaio 5 e (b) ensaio 12.

4.3.3. Efeito da concentração do ácido ferúlico

Para avaliar o processo a valores de concentração mais elevadas, aumentou-se a concentração de AF para 100 ppm e 300 ppm. O primeiro efeito foi a nível físico, em que se verificou uma alteração da cor da mistura para cada uma das concentrações. Enquanto que para uma concentração de AF de 10 ppm a mistura adquiriu uma cor amarela típica de uma reação de oxidação (Figura 4.15a), para 100 ppm a mistura apresentou um amarelo mais escuro (Figura 4.15b). Para uma concentração de AF de 300 ppm, a cor adquirida pela mistura, durante e após a reação de oxidação, foi castanho-escuro (Figura 4.15c). Enquanto que para uma concentração de AF de 10 ppm, a cor amarela foi-se apresentando de uma forma gradual, as cores mais escuras verificaram-se segundos após a introdução do

4. Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton

H₂O₂ na mistura, revelando assim uma maior velocidade de reação para concentrações de reagentes mais elevadas.

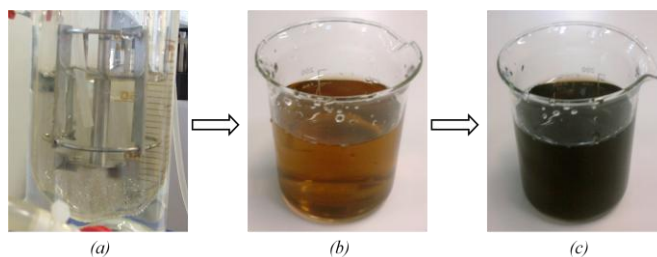


Figura 4.15 – Cor da mistura reacional obtida no final do processo Fenton utilizando diferentes concentrações de reagentes: (a) [AF]=10 ppm, (b) [AF]=100 ppm e (c) [AF]=300 ppm.

Os resultados experimentais e o ajuste efetuado por cada um dos modelos encontram-se na Figura 4.16. Novamente, o valor dos parâmetros l/b , l/w , k e C_{Ainf} são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4. A presença de AF em concentrações dez vezes e trinta vezes superiores às até aqui estudadas, levou a que a concentração de íons Fe²⁺ e de H₂O₂ fosse também aumentada na mesma proporção. Consequentemente, ocorreu uma maior velocidade de reação tendo-se obtido constantes cinéticas quatro a seis vezes superiores no caso de 100 ppm e oito a quinze vezes superiores no caso de 300 ppm.

O erro de ajuste atingido pelo modelo semi-empírico (Figura 4.16a a 4.16c) é novamente inferior ao alcançado pelo modelo de pseudo-primeira ordem (Figura 4.16d a 4.16f). Os valores de $(C/C_0)_{final}$ obtidos pelo primeiro modelo foram bastante concordantes com os obtidos experimentalmente, contrastando com os do modelo de pseudo-primeira ordem. O ensaio no qual se obteve um melhor grau de oxidação final foi AF/H₂O₂ 1:5 atingindo percentagens de degradação no valor de 80,6% para 100 ppm e 86,84% no caso de 300 ppm. Contudo é de salientar que para esta condição operacional ambos os modelos apresentaram dificuldades em descrever o decréscimo do AF, principalmente para 300 ppm (Figura 4.16b e 4.16e), exibindo erros de ajuste superiores a 10%.

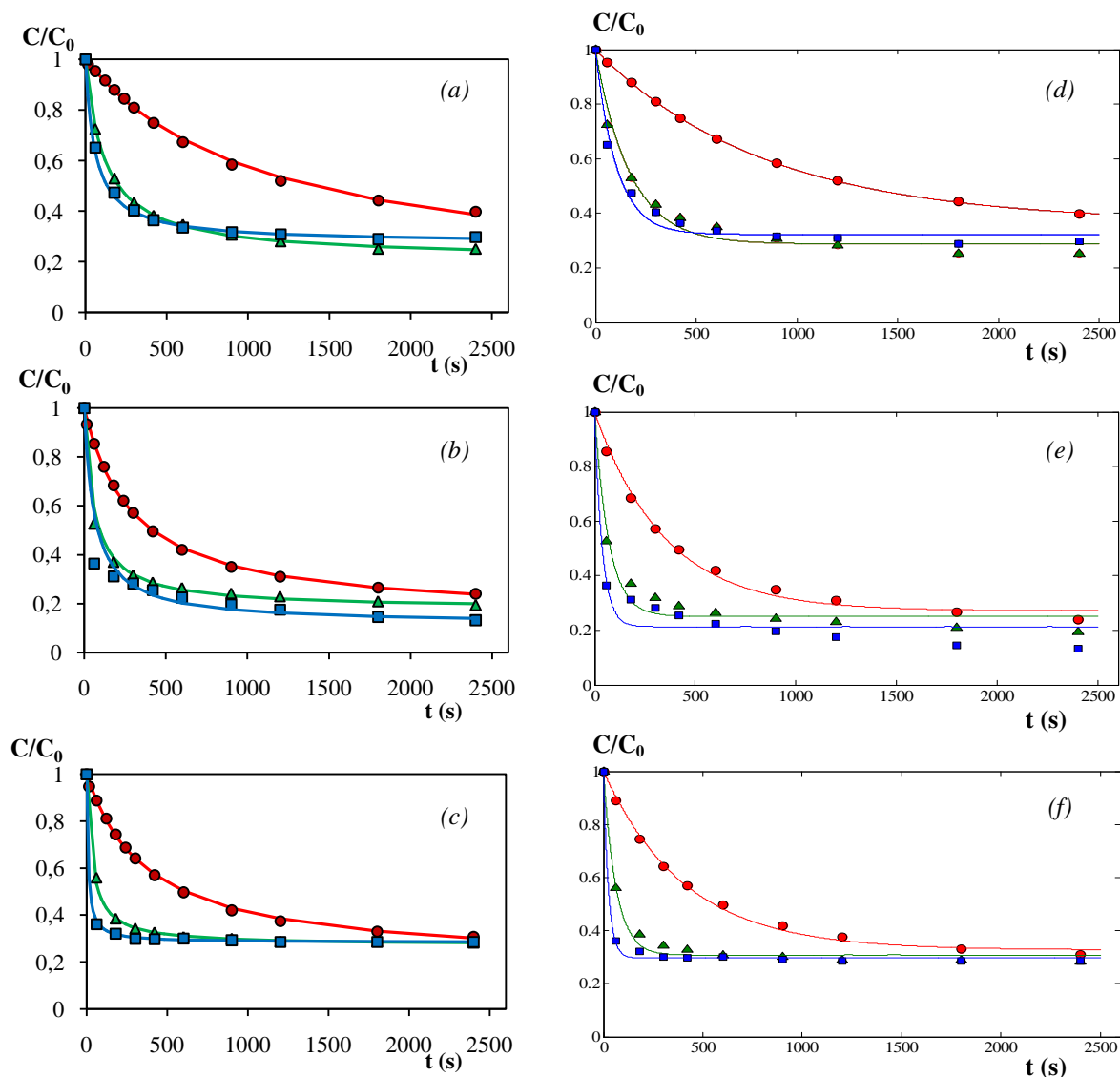


Figura 4.16 – Ajuste dos dados experimentais (pontos) ao modelo (linhas): (a) semi-empírico e razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10:1$, (b) semi-empírico e razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$, (c) semi-empírico e razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$, (d) pseudo-primeira ordem e razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10:1$, (e) pseudo-primeira ordem e razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$, (f) pseudo-primeira ordem e razão $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$
 ((●) $[\text{AF}] = 10$ ppm, (▲) $[\text{AF}] = 100$ ppm, (■) $[\text{AF}] = 300$ ppm).

O efeito da concentração de AF na variação dos parâmetros cinéticos é demonstrado na Figura 4.17. Os parâmetros l/w e k foram os mais afetados atingindo valores mais elevados para concentrações superiores (Figura 4.17i e 4.17ii). Como para maiores concentrações de AF, a concentração de íons Fe^{2+} utilizada foi superior, a formação de radicais HO^\bullet foi promovida levando assim a um decaimento mais rápido da concentração de AF. Porém, no caso do ensaio $\text{AF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:5 da Figura 4.17i, l/w não aumenta (para 300 ppm). O motivo por detrás desta ocorrência poderá ser o mau ajuste do modelo semi-empírico. Para os restantes parâmetros (Figura 4.17iii e 4.17iv) não se

4. Oxidação do Ácido Ferúlico pelo Processo Fenton

verifica uma alteração significativa de $1/b$ e de C_{Ainf}/C_0 . Para o ensaio H_2O_2/Fe^{2+} 10:1 o sistema apresenta um ligeiro decréscimo de $1/b$. Como para os ensaios de 100 ppm e 300 ppm se utilizou uma concentração superior de iões Fe^{2+} , a velocidade de consumo dos radicais HO^\bullet no início da reação foi maior, fazendo com que deixasse de haver HO^\bullet suficiente para atingir graus de oxidação mais elevados. Relativamente aos ensaios AF/ H_2O_2 1:5 e 1:3, a Figura 4.17iii exhibe um ligeiro aumento de $1/b$ para a razão 1:5 e uma diminuição de $1/b$ para 1:3. Esta diferença deve-se a dois fatores: o primeiro diz respeito à menor concentração de H_2O_2 utilizada para na razão 1:3; o segundo está diretamente relacionado com o facto de a razão 1:3 apresentar uma maior velocidade de reação. Estas duas condições levaram em primeiro lugar a uma menor produção de HO^\bullet e em segundo lugar a uma maior velocidade de consumo destes radicais, no início da reação.

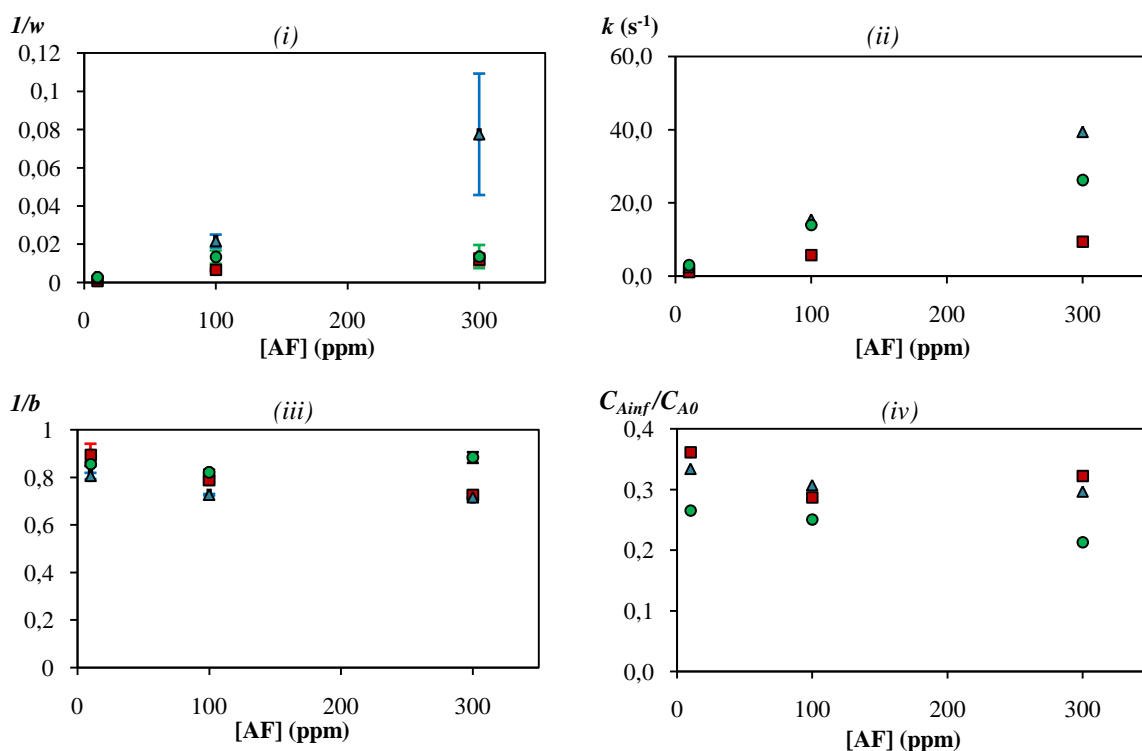


Figura 4.17 – Variação dos parâmetros (i) I/w , (ii) k , (iii) $1/b$ e (iv) C_{Ainf}/C_{A0} para: (■) razão $H_2O_2/Fe^{2+}=10:1$, (●) razão $AF/H_2O_2 = 1:5$ e (▲) razão $AF/H_2O_2 = 1:3$

De um modo geral, verifica-se que a razão AF/H_2O_2 1:5 foi a que apresentou um maior efeito positivo ao nível do grau máximo de oxidação. Como o objetivo do processo Fenton é degradar a matéria orgânica, é importante determinar as condições operacionais que permitam maximizar o grau de oxidação final, não desprezando porém a velocidade da reação.

Capítulo 5:

Processo Fenton Aplicado a Filtrados de Branqueamento

5.1. Caracterização dos filtrados de branqueamento

Os efluentes de branqueamento contêm diversas espécies orgânicas que podem estar presentes em quantidades distintas. Entre os compostos mais comuns encontram-se a lenhina residual e os compostos resultantes da sua degradação, bem como de celulose, hemicelulose e extratáveis (resinas, compostos fenólicos e terpenos)^[87]. Compostos organoclorados formados no branqueamento com Cl_2 estão associados à toxicidade, bioacumulação e potencial cancerígeno^[87]. Por este motivo, nas últimas décadas tem-se desenvolvido processos livres de cloro elementar (ECF) e totalmente livres de cloro (TCF), por isso menos poluentes. Simultaneamente, têm-se adoptado tecnologias de cozimento que permitem reduzir o teor de lenhina residual e conseqüentemente a carga dos efluentes do branqueamento.

Os filtrados de branqueamento adquirem normalmente uma cor amarelada resultante da transferência da lenhina presente na pasta para a água. A lenhina apresenta uma estrutura altamente irregular de elevada massa molecular que difere das *softwoods* para as *hardwoods* sobretudo na quantidade de grupos metóxilo ($-\text{OCH}_3$)^[88,89].

A cor está associada à presença de agentes cromóforos, nomeadamente:

- $\text{CH}=\text{CH}$ e grupos carbonilo conjugados com anéis aromáticos;
- Estruturas quinónicas;
- Radicais livres;
- Complexos organo-metálicos^[90,91].

5. Processo Fenton Aplicado a Filtrados de Branqueamento

As diversas espécies cromóforas, são caracterizadas pela forma como os grupos funcionais se encontram ligados (Figura 5.1) e são derivadas sobretudo de fenóis, catecóis e quinonas sendo geralmente formadas por acção dos reagentes usados no estágio de cozimento^[91].

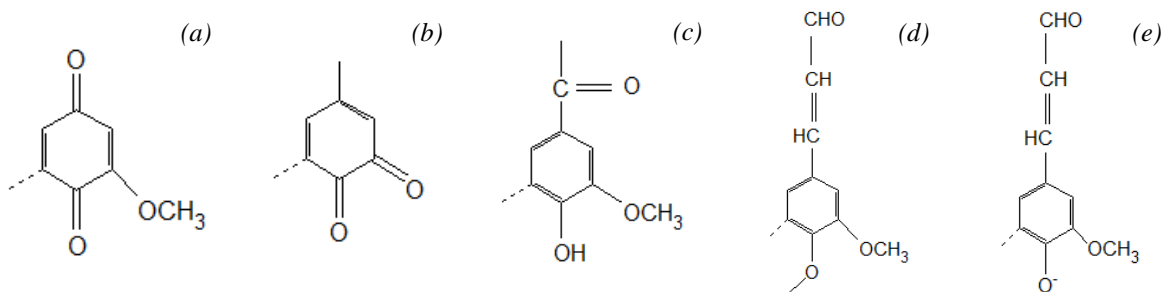


Figura 5.1 - Exemplo de algumas estruturas cromóforas presentes nos efluentes: (a) 2-metóxi-1,4-benzoquinona, (b) 4-metil-1,2-benzoquinona, (c) 4-hidroxi-3-metóxi-acetofenona, (d)/(e) coniferil aldeídos^[91,92].

A caracterização dos efluentes de branqueamento fornece uma informação preciosa sobre a sua constituição dando uma ideia do impacto que estes podem provocar no ambiente. De entre os parâmetros mais analisados encontram-se o carbono orgânico total (COT), a carência química e bioquímica de oxigénio (CQO e CBO), a quantidade de compostos orgânicos-halogenados adsorvíveis (AOX) e a cor^[93].

A determinação do COT, fornece uma medida específica e absoluta da concentração de carbono presente no efluente, o que o torna útil na quantificação da carga orgânica^[94,95]. Por sua vez, a CBO corresponde à quantidade de oxigénio molecular que é consumida por microrganismos, durante o processo de degradação da matéria orgânica, sob condições aeróbias. Elevada CBO leva normalmente a um rápido crescimento das bactérias o que por norma provoca uma diminuição do oxigénio dissolvido^[93]. A CQO é uma medida da quantidade de oxigénio necessária para oxidar quimicamente todos os compostos orgânicos. Elevados valores de CQO indicam a presença de carga orgânica oxidável, potencialmente perigosa para o ambiente aquático^[93]. Para ajudar a avaliar o grau de biodegradabilidade dos componentes orgânicos, é estabelecida uma razão entre a CBO₅ (CBO analisada durante 5 dias) e a CQO sendo considerados biodegradáveis aqueles cuja CBO₅/CQO > 0,4^[96]. Por último, o AOX fornece a concentração de compostos orgânico halogenados adsorvíveis. De entre os compostos normalmente analisados, encontram-se os organoclorados que se podem formar na etapa do branqueamento^[93].

5.2. Procedimento experimental

5.2.1. Materiais e Métodos

Os filtrados de branqueamento estudados no presente trabalho foram fornecidos pela empresa de Cacia Portucel/Soporcel. A matéria-prima utilizada na produção de pasta de papel Kraft é o *Eucalyptus globulus*, sendo aplicado o processo ECF durante a etapa do branqueamento. A sequência utilizada é o $D_0E_pD_1D_2^\dagger$ sendo que nenhum dos filtrados da fase dióxido é reaproveitado para qualquer estágio anterior apresentando-se o D_0 como purga do sistema. Os efluentes foram diretamente recolhidos dos estágios D a uma temperatura de 70,0° C, tendo sido arrefecidos à temperatura ambiente e guardados sob atmosfera de azoto, após remoção das partículas em suspensão, por filtração a vácuo usando uma membrana hidrofílica 0,22 μm (Durapore[®], Millipore, Cat: GVWP10050). Os reagentes de Fenton usados para a reação de oxidação foram os descritos no capítulo 4.

5.2.2. Condições operacionais

O facto de se ter utilizado o AF como um composto modelo permitiu determinar as condições operacionais que poderiam obter os melhores resultados ao nível da degradação dos compostos cromóforos. Uma vez que a concentração de compostos orgânicos dissolvidos nos filtrados era desconhecida, tentou-se extrapolar as condições operacionais utilizadas para o AF. Sendo assim, aplicou-se uma temperatura de 30,0° C e as concentrações utilizadas no ensaio 21 (para AF de 10,0 ppm) aos efluentes D_2 e D_1 .

Porém, a elevada carga orgânica presente nos filtrados e a baixa concentração de reagentes de Fenton utilizados, levou à não detecção de qualquer tipo de reação para ambos os filtrados. Desta forma optou-se por aumentar drasticamente tanto a concentração de H_2O_2 como de iões Fe^{2+} de modo a desencadear a reação. Aplicou-se uma temperatura de 70,0° C sendo a concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} igual a 3330 ppm (97,9 mM) e 50,0 ppm (0,895 mM), respetivamente.

5.3. Modelação e discussão de resultados

Os filtrados foram analisados utilizando uma vez mais a espectroscopia de UV-visível (Figura 5.2). De acordo com a Figura 5.2a, os filtrados D_0 e D_1 apresentaram valores de absorvância superiores a 1, ocorrendo inclusive saturação para o filtrado D_0 . Por

[†] Estágios D_0 , D_1 e D_2 envolvem branqueamento com ClO_2 ; Estágio E_p envolve uma extração alcalina com H_2O_2 .

esse motivo e de modo a aplicar a relação estabelecida pela lei de Lambert-Beer, foram novamente registados os espectros dos filtrados, mas após a aplicação de um fator de diluição (Figura 5.2b). O filtrado do estágio D₀ foi o que apresentou a concentração mais elevada de compostos cromóforos, provocado pela maior quantidade de lenhina residual removida durante a primeira etapa do branqueamento. Contrariamente ao D₀, o filtrado do estágio D₂ demonstrou ter uma menor concentração de compostos cromóforos.

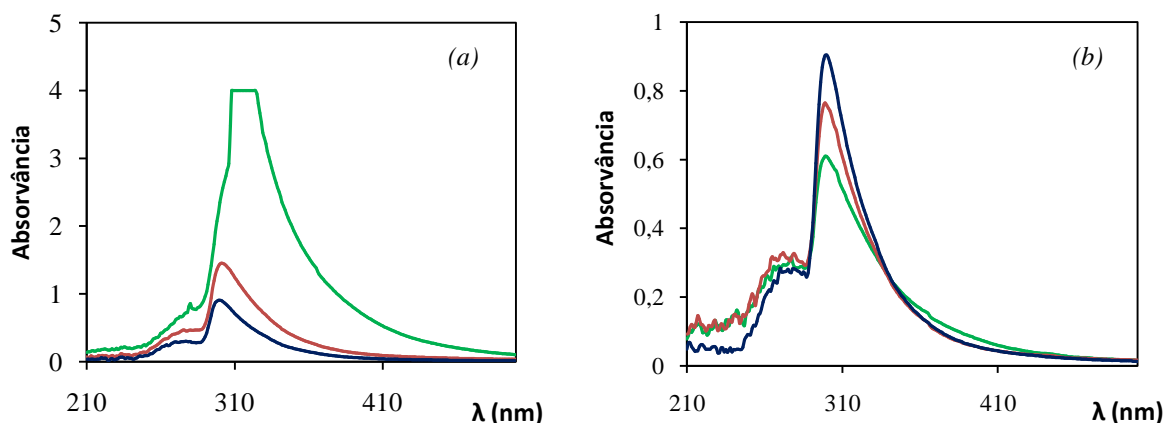


Figura 5.2 – Espectro dos diferentes filtrados de branqueamento: (a) sem diluição e (b) com diluição ((—) estágio D₀ (diluído 10x), (—) estágio D₁ (diluído 2x) e (—) estágio D₂ (sem diluição)).

Relativamente ao pH, os filtrados apresentaram valores ligeiramente diferentes entre eles, situando-se contudo dentro do pH de execução do processo Fenton. Por esse motivo a reação de oxidação foi realizada posteriormente sem nenhum ajuste de pH. O estágio D₀ exibiu o pH mais ácido (2,41) ao passo que os estágios D₁ e D₂ se encontraram a um pH um pouco superior, 4,49 e 4,05 respetivamente.

Os resultados da reação de Fenton obtidos para cada um dos filtrados encontram-se apresentados na Figura 5.3. Para um tempo de 0 segundos (antes de adicionar o H₂O₂) os filtrados D₁ e D₂ em conjunto com o FeSO₄·7H₂O apresentaram uma absorvância inicial de 0,262 e 0,177, respetivamente (Figura 5.3a). Ao introduzir o H₂O₂ à mistura reacional (t=0⁺), o valor da absorvância máxima para os filtrados D₁ e D₂ aumentou para 0,350 e 0,321 respetivamente, diminuindo depois com o decorrer da reação. Uma vez que este aumento está inteiramente relacionado com adição do H₂O₂, procedeu-se à normalização das absorvâncias considerando o t=0⁺ como o instante inicial (Figura 5.3b). Para os três filtrados, o processo exibiu uma velocidade de degradação lenta apesar de ter sido aplicada uma temperatura alta. O filtrado D₀ foi o que evidenciou a maior velocidade inicial de reação, porém foi o que atingiu um menor grau máximo de oxidação. Ao fim de 50

minutos a percentagem de degradação chegou apenas aos 27,6% não tendo aumentado significativamente para tempos mais elevados.

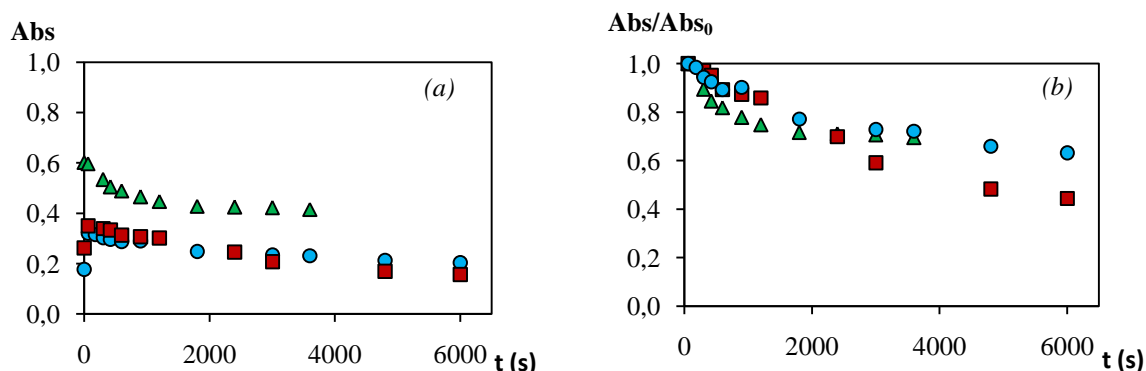


Figura 5.3 – Decréscimo da absorvância (a) e da absorvância normalizada (b) para os três filtrados de branqueamento quando sujeitos à reação de Fenton: (▲) estágio D₀, (■) estágio D₁, (●) estágio D₂ ($\lambda=300$ nm, $T=70,0^\circ$ C, $[H_2O_2]=3330$ ppm e $[Fe^{2+}]=50$ ppm).

Tal como o filtrado do estágio D₀, o D₂ apresenta numa fase inicial um decréscimo rápido da absorvância seguida de uma etapa onde esse decréscimo é menos acentuado. Uma vez que apresenta uma menor carga orgânica, a degradação dos compostos cromóforos não é tão significativa o que faz com que a percentagem de degradação apenas tenha atingido os 36,1%. Por último, o filtrado D₁ exibiu uma velocidade inicial de oxidação muito mais lenta. Durante os 100 minutos de reação, o processo apenas apresentou a primeira etapa onde se verifica um decréscimo contínuo da absorvância. Dos três filtrados estudados foi o que demonstrou a melhor percentagem de degradação tendo atingido 55,6% ao fim de 100 minutos.

O filtrado do estágio D₀ evidenciou uma concentração de compostos cromóforos bastante superior aos restantes filtrados o que levou a que apresentasse uma cor visivelmente mais escura (Figura 5.4a (antes do processo Fenton)). Após o tratamento oxidativo, é claramente visível um decréscimo da cor do filtrado D₀, o que indica uma degradação eficaz dos compostos cromóforos. Em relação ao D₁ e D₂, após o processo Fenton, eles não evidenciaram uma alteração muito visível na sua cor, apresentando apenas uma deposição residual de ferro que teve de ser removida numa etapa posterior por decantação.

5. Processo Fenton Aplicado a Filtrados de Branqueamento

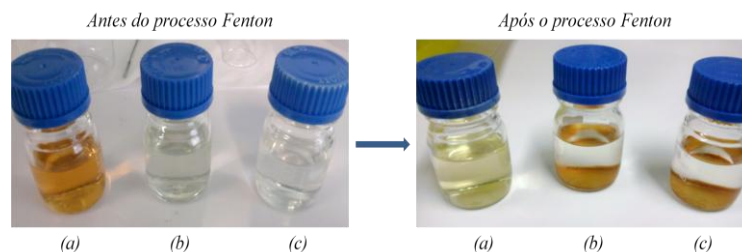


Figura 5.4 – Filtrados de branqueamento antes e após o processo Fenton: (a) estágio D₀, (b) estágio D₁ e (c) estágio D₂.

O ajuste dos dados experimentais foi efetuado recorrendo aos modelos cinéticos estudados e validados no capítulo anterior. Uma vez que a concentração é proporcional à absorvância, os resultados são apresentados em relação à absorvância normalizada (Figura 5.5). Devido ao facto do filtrado D₁ não ter atingido a segunda etapa do processo onde a velocidade de reação é menor, o modelo cinético semi-empírico não pôde ser aplicado devido ao mau ajuste que se verificou.

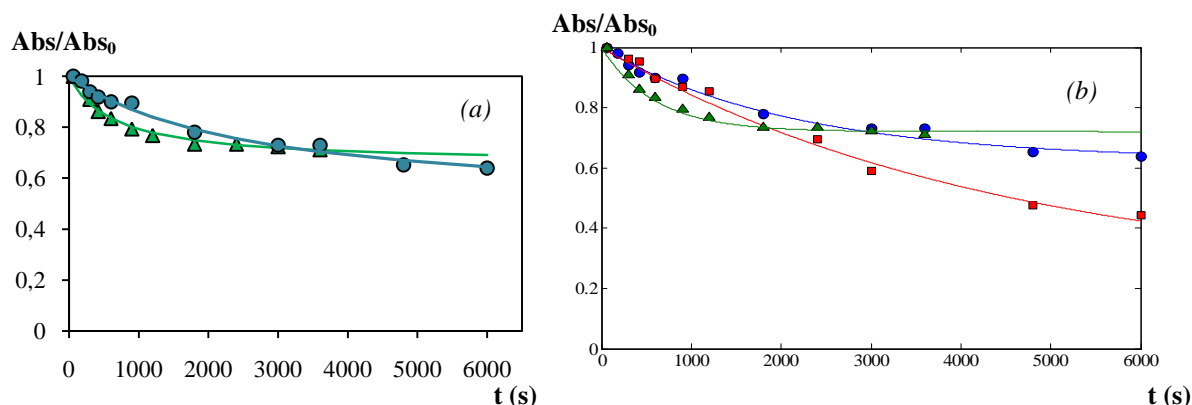


Figura 5.5 – Ajuste dos dados experimentais (pontos) ao modelo (linhas): (a) semi-empírico e (b) pseudo-primeira ordem ((▲) estágio D₀, (■) estágio D₁ e (●) estágio D₂).

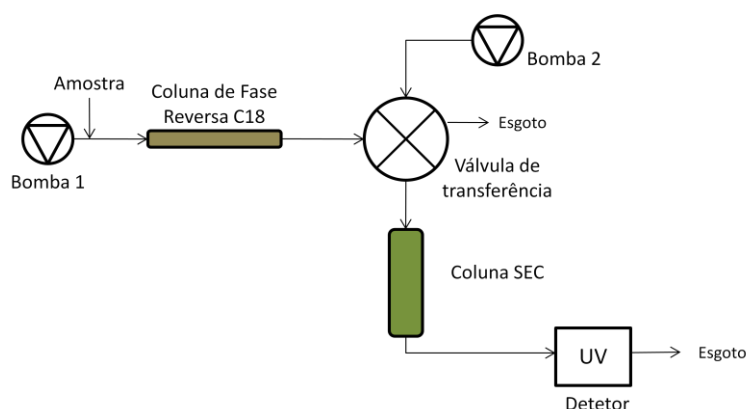
O erro obtido no ajuste dos dados situa-se abaixo dos 3% (Tabela 5.1) revelando assim a adequação dos modelos para descrever a degradação da carga orgânica, durante a reação. Ambos os modelos comprovam que o processo Fenton exhibe uma velocidade de reação mais rápida e um grau de oxidação inferior para o filtrado do estágio D₀. O valor da constante cinética foi de $1,67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ao passo que para o D₁ e D₂ apenas atingiu os $0,226 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $0,467 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respetivamente. Apesar de não ter ocorrido um elevado grau de degradação de compostos orgânicos, é notório a aplicabilidade do processo Fenton no tratamento destes filtrados.

Tabela 5.1 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo semi-empírico e pelo modelo de pseudo-primeira ordem para os diferentes filtrados de branqueamento.

Modelo cinético semi-empírico			
Filtrados	D_0	D_1	D_2
$1/b$	0,342	-	0,511
$1/w \times 10^{-3} (s^{-1})$	0,529	-	0,196
DAMP (%)	1,09	-	1,54
Modelo cinético de pseudo-primeira ordem			
Filtrados	D_0	D_1	D_2
$k \times 10^{-3} (s^{-1})$	1,67	0,226	0,467
$Abs_{infinito}$	0,422	0,078	0,199
DAMP (%)	0,575	2,19	1,81

5.4. Análise das amostras por cromatografia líquida bidimensional abrangente

De forma a analisar os efeitos provocados pela oxidação, os filtrados foram caracterizados antes e após o tratamento Fenton por cromatografia líquida bidimensional abrangente (LC×LC). O método inclui a utilização de uma coluna de fase reversa (C18) e uma coluna de exclusão por tamanhos (SEC) para a separação das amostras no mesmo ensaio cromatográfico^[97]. Um esquema da montagem experimental encontra-se na Figura 5.6.

**Figura 5.6** – Esquema da montagem experimental utilizada na análise LC×LC (RP-C18×SEC)^[97].

O processo consistiu na injeção de 20 µl de amostra na coluna C18. Nesta coluna C18, a amostra é separada através de interações hidrofóbicas entre os compostos e a fase estacionária. Após a saída da coluna C18, o efluente da coluna foi sendo armazenado nos loops (50 µl) de uma válvula de transferência. Assim que o primeiro loop se encontrou totalmente cheio, a amostra foi novamente arrastada pelo eluente da segunda dimensão e injetado na coluna SEC. Uma vez na coluna SEC, os compostos foram separados por mecanismos de exclusão por tamanhos moleculares. Isto levou a que as moléculas maiores saíssem em primeiro lugar enquanto que as mais pequenas ficaram retidas durante mais

tempo na coluna. O processo de separação das amostras foi seguido através de um detetor de UV a 245 nm. As condições operacionais aplicadas nesta análise foram semelhantes às estabelecidas por *Duarte* e co-autores^[97].

Os gráficos de contorno obtidos para cada um dos filtrados pelo método RP-C18×SEC encontram-se expostos na Figura 5.7. Cada um dos gráficos representa o tempo de eluição da coluna C18 em função do volume de eluição na coluna SEC o que permite, através da correta análise, caracterizar as amostras quanto ao seu tamanho molecular (eixo x) e polaridade (eixo y). As frações identificadas em cada um dos gráficos de contorno, os seus respetivos tempos de eluição na primeira dimensão, e massas moleculares médias encontram-se listadas na Tabela 5.2. Na calibração da coluna SEC foram utilizados padrões com massas moleculares (M_w) entre 100 Da e 15800 Da, pelo que não foi possível determinar o tempo de eluição e o valor exato da massa molecular média ($\overline{M_w}$), para as frações com tamanhos moleculares inferiores a 100 Da.

De acordo com a Figura 5.7, a técnica RP-C18×SEC separou cada uma das amostras de filtrados em diferentes frações, com diversos tamanhos moleculares e polaridades. Observando a Figura 5.7a verifica-se a existência de duas frações distintas que apresentam tamanhos moleculares diferentes, contudo polaridades semelhantes. Após aplicar o processo Fenton ao filtrado, nota-se uma degradação evidente de alguns compostos que passaram a ter um tamanho molecular mais reduzido e cuja polaridade se mantém praticamente inalterada (fração 2 da Figura 5.7b). Da análise efetuada às massas moleculares (Tabela 5.2), verifica-se que antes do tratamento, o filtrado D_0 apresentava dois conjuntos de componentes com tempos de eluição bastante semelhantes (19,5 min e 18,5 min) e com massas moleculares médias distintas uma da outra (3938 Da e 1044 Da). Após o tratamento, as duas frações evidenciaram tempos de eluição semelhantes ($\cong 21$ min) sendo que a primeira fração apresentou uma massa molecular média de 4756 Da e a segunda fração exibiu um $\overline{M_w} < 100$ Da. O facto de se ter obtido uma massa molecular de 4756 Da, ou seja, superior às determinadas antes do processo Fenton, pode estar relacionada com a delimitação das frações para a determinação dos valores de $\overline{M_w}$. Uma vez que existe uma sobreposição dos picos, a respetiva delimitação é passível de ser pouco rigorosa na zona de sobreposição, tal como indicado na Figura 5.8.

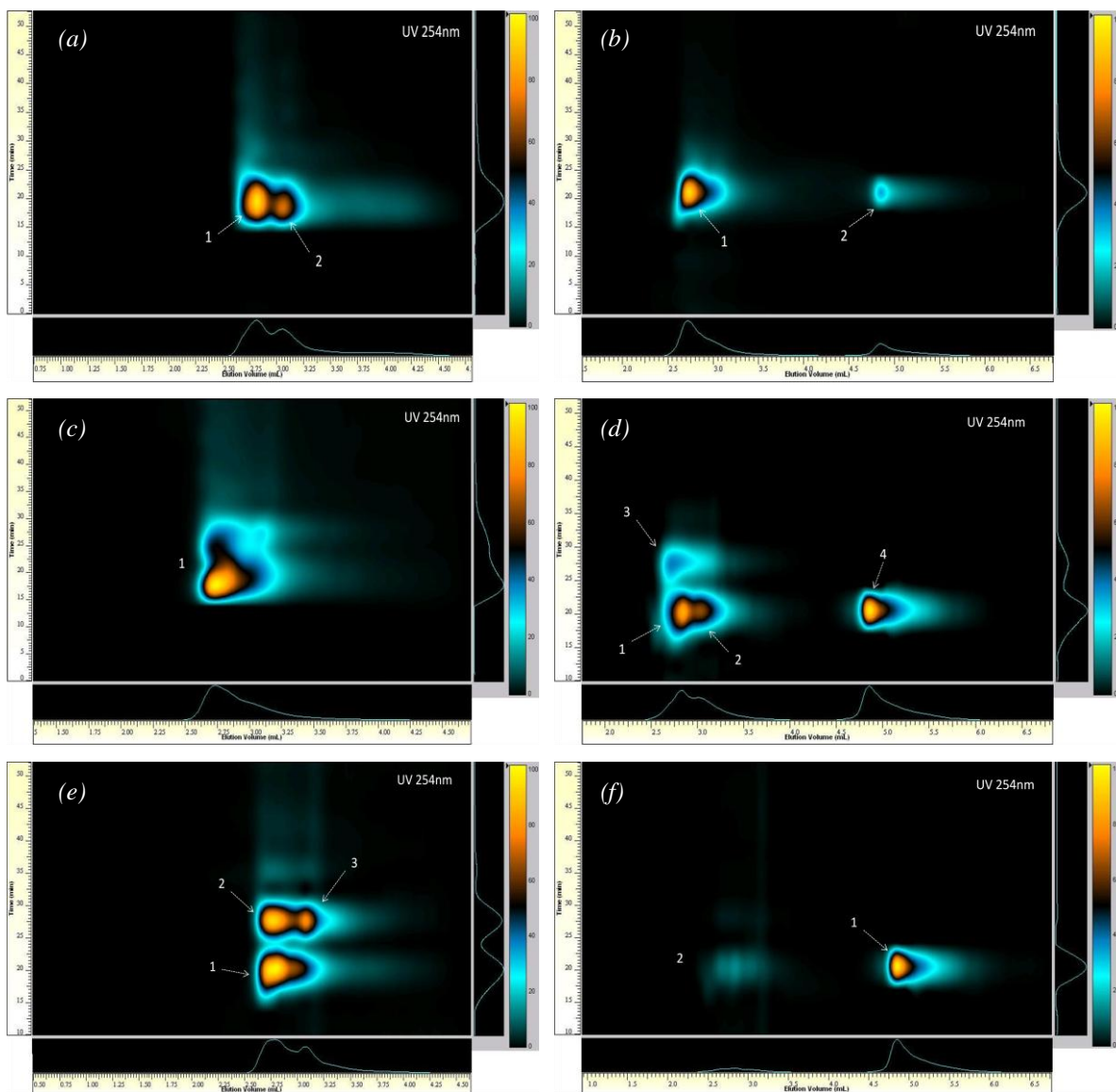


Figura 5.7 – Gráficos de contorno RP-C18xSEC (detetor UV a 245 nm) para cada um dos filtrados antes e após o processo Fenton: (a) filtrado D₀ antes da reação, (b) filtrado D₀ após a reação, (c) filtrado D₁ antes da reação, (d) filtrado D₁ após a reação, (e) filtrado D₂ antes da reação e (f) filtrado D₂ após a reação.

Analisando os resultados obtidos para o filtrado D₁ (Figuras 5.7c e 5.7d), verifica-se a existência de apenas uma fração de compostos ($\overline{M}_w=3919$ Da) que é, após a reação de oxidação, decomposta em quatro frações. As frações 1, 2 e 4 apresentam tamanhos moleculares diferentes porém polaridades semelhantes. Por outro lado, existe um grupo de compostos (fração 3) que apresenta uma polaridade bem diferente dos restantes e um tamanho molecular próximo ao da fração 1. No que respeita às massas moleculares médias obtidas, verifica-se que o processo originou as seguintes

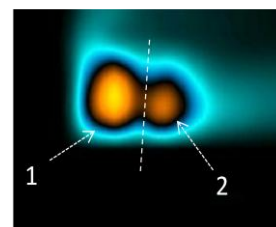


Figura 5.8 – Representação da divisão dos picos efetuada no cálculo da \overline{M}_w e M_p .

5. Processo Fenton Aplicado a Filtrados de Branqueamento

frações: duas frações de compostos (2 e 4) com um \overline{Mw} inferior ao obtido antes do processo Fenton (1107 Da e <100 Da), uma fração de compostos que não sofreu alteração (fração 1) e uma fração (3) que apresenta um \overline{Mw} mais elevado (4750 Da) que o estimado antes da oxidação. Este valor da fração 3 pode ser explicado pelo facto de que, para a determinação do \overline{Mw} da Figura 5.7c, apenas se considerou um único pico levando por isso a uma estimativa do \overline{Mw} por defeito, e conseqüentemente a um erro superior.

Por último, o tratamento realizado ao filtrado D₂ foi o que evidenciou uma maior alteração ao nível do tamanho e polaridade dos compostos orgânicos. Antes de realizar a reação de oxidação (Figura 5.7e) denota-se claramente a presença de três frações de compostos, uma delas com polaridade diferente (fração1). Após o tratamento de Fenton (Figura 5.7f), ocorreu a formação de uma fração de compostos com tamanhos moleculares inferiores e manteve-se uma segunda fração com uma quantidade aparentemente residual de compostos. Antes do processo Fenton é evidente a presença de compostos com massas moleculares médias de 3981 Da, 4409 Da e 985 Da, no final do processo Fenton apenas subsiste uma fração pouco intensa de componentes com um \overline{Mw} de 4088 Da (fração 2 da Figura 5.7f) e uma fração muito intensa de compostos com \overline{Mw} inferiores a 100 Da (fração 1 da Figura 5.7f).

Tabela 5.2 – Valores das massas moleculares obtidas para cada uma das frações apresentadas na Figura 5.7 (Mp – massa molecular no máximo do pico).

Efluente	Antes/Após a reação de Fenton	Fração	Tempo Eluição (min)	\overline{Mw} (Da)	Mp (Da)
D₀	Antes	1	19,5	3938	3349
		2	18,5	1044	1047
	Após	1	21,1	4756	5315
		2	-	<100	<100
D₁	Antes	1	17,5	3919	5249
	Após	1	20,3	3899	2941
		2	20,4	1107	1321
		3	27,5	4750	5785
		4	-	<100	<100
D₂	Antes	1	20,2	3981	4012
		2	27,6	4409	4593
		3	27,6	985	971
	Após	1	-	<100	<100
		2	20,3	4088	3180

A alteração da polaridade e do tamanho dos compostos cromóforos presentes nos filtrados, torna evidente a transformação ocorrida durante o processo oxidativo. O processo

Fenton promoveu a quebra de ligações e a degradação de grupos funcionais, o que deu origem a frações de compostos com massas moleculares médias mais reduzidas e com diferentes hidrofobicidades. Há que ter em conta que o facto de se terem formado compostos mais pequenos, não significa um decréscimo da toxicidade do efluente. Uma vez que o processo de branqueamento é realizado através de reagentes à base de cloro, a presença de compostos organoclorados é passível de ser encontrada nas frações com menor tamanho molecular (<100 Da). Por esse motivo, seria importante identificar os compostos que ainda se encontram nos filtrados após o processo Fenton através de outras técnicas analíticas, como por exemplo as espectroscopias de infravermelho e de ressonância magnética nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C) e/ou de Hidrogénio (RMN ^1H)

Capítulo 6:

Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro

6.1. Conclusões

Com a realização deste trabalho foi possível estudar o efeito do processo Fenton na degradação de um composto orgânico modelo, e no tratamento de três filtrados de branqueamento provenientes da indústria da pasta de papel. A introdução do AF demonstrou ser eficiente na análise da aplicabilidade do processo Fenton tendo permitido identificar algumas limitações ao nível das condições operacionais. A reação de oxidação evidenciou uma velocidade bastante rápida atingindo rapidamente conversões elevadas para curtos intervalos de tempo.

O tratamento de três filtrados provenientes de diferentes estágios, ajudou a testar o próprio método de Fenton quando aplicado a um efluente industrial. Do tratamento realizado aos filtrados dos estágios D_0 , D_1 e D_2 , conclui-se que o processo Fenton é capaz de degradar a matéria orgânica utilizando concentrações de reagentes mais elevadas. O filtrado D_0 apresentou uma maior quantidade de agentes cromóforos e evidenciou a maior diminuição de cor dos três filtrados, apesar do baixo grau de oxidação atingido. Em relação aos filtrados D_1 e D_2 , ambos obtiveram uma degradação dos compostos orgânicos aceitável, demonstrando assim que o processo Fenton pode ser uma boa escolha no tratamento deste tipo de efluentes. A aplicação da cromatografia líquida bidimensional abrangente permitiu caracterizar os filtrados antes e após o processo Fenton. A alteração verificada ao nível do tamanho molecular e da hidrofobicidade dos compostos presentes nas amostras de filtrado, ajudou a ilustrar os efeitos provocados pela reação de oxidação.

Os dois modelos utilizados no estudo cinético do processo possibilitaram a análise de alguns parâmetros cinéticos ($1/b$, $1/w$, k e C_{Ainf}). Apesar de ambos terem apresentado algumas limitações, o modelo semi-empírico demonstrou ser o mais fiável na descrição do

processo para condições mais extremas. Por outro lado, o modelo de pseudo-primeira ordem forneceu uma informação mais quantitativa da constante cinética, o que fez com que a aplicação conjunta de ambos os modelos permitisse obter uma informação mais completa do processo.

6.2. Propostas de trabalho futuro

Após a realização deste trabalho existem algumas recomendações que não poderiam deixar de ser mencionadas, pois representam uma mais-valia para estudos futuros do processo Fenton. Desta forma começa-se por recomendar uma análise a um parâmetro que aqui não foi discutido mas que pode ser analisado, nomeadamente o modo de adição do H_2O_2 . Com isto pretende-se ter em conta se existe alguma vantagem em adicionar todo o H_2O_2 logo no início da reação, ou se, pelo contrário é preferível repartir a sua adição em intervalos de tempo (15-15 min) de forma a evitar um consumo inicial excessivo do HO^\bullet .

Outro ponto que não foi possível aplicar neste trabalho foi uma maior variação das condições operacionais para os filtrados. Seria importante otimizar a quantidade de reagentes de Fenton, ou até mesmo aplicar uma temperatura mais baixa, de modo a tentar atingir uma maior remoção da carga orgânica a condições mais amenas.

Pelo facto da estimativa das massas moleculares pelo método de $\text{LC} \times \text{LC}$ se encontrar limitada ao intervalo de 100 Da a 15800 Da, recomenda-se também que, numa etapa posterior, seja aplicado outro método, por exemplo, a osmometria de pressão de vapor, de modo a determinar o valor exato do \overline{M}_w .

Uma quarta recomendação engloba o acompanhamento da concentração de cada uma das espécies presentes durante a reação (Fe^{2+} , HO^\bullet , H_2O_2). Isso permitiria aplicar o modelo mecanístico referido no capítulo 3 e sobre o qual, seria possível determinar de uma forma segura as verdadeiras constantes cinéticas. Por último, seria essencial efetuar um estudo à escala piloto e uma análise de viabilidade económica, de modo a verificar se de facto o processo seria rentável para uma aplicação na indústria da pasta e do papel.

Capítulo 7:

Referências Bibliográficas

1. Poyatos, J. M., Muño, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., Osorio, F., “Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art.” *Water, Air, and Soil Pollution* 2010, 205(1-4), 187-204.
2. Shon, H. K., Vigneswaran, S., Snyder, S. A., “Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: constituents, effects, and treatment.” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2006, 36(4), 327-374.
3. Freire, R. S., Pelegrini, R., Kubota, L.T., Durán, N., “Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.” *Química Nova* 2000, 23(4), 504-511.
4. Mascolo, G., Balest, L., Cassano, D., Laera, G., Lopez, A., Pollice, A., Salerno, C., “Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment.” *Bioresource Technology* 2010, 101(8), 2585-2591.
5. Scott, J. P., Ollis, D. F., “Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations.” *Environmental Progress* 1995, 14(2), 88-103.
6. Andrade, A.A., Glória, P.M., d’Angelo, J.V., Perissoto, D.O., Lima, R.A., “Evaluation of white water reuse in the bleaching process for reducing fresh water consumption” *Water science and technology* 2007, 55(6), 199-204.
7. Gomes, C.M., (2006). “Tratabilidade dos efluentes de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com tecnologias de hidrólise ácida/dióxido de cloro a quente”, Tese de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, p 1.
8. Zhao, Z., Moghadasian, M. H., “Chemistry, natural sources, dietary intake and pharmacokinetic properties of ferulic acid: A review.” *Food Chemistry* 2008, 109(4), 691-702.
9. Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H., “Removal of AOX, total nitrogen and chlorinated lignin from bleached Kraft mill effluents by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as photocatalyst.” *Environmental Science and Pollution Research* 2009, 16(3), 265-273.

10. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." *Bioresource Technology* 2001, 77(3), 247-255.
11. Ahmed, B., Mohamed, H., Limem, E., "Degradation and mineralization of organic pollutants contained in actual pulp and paper mill wastewaters by a UV/H₂O₂ process." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48(7), 3370-3379.
12. Riffat, R., "Fundamentals of wastewater treatment and engineering", 1st edition, CRC Press, 2012, pp 76-80.
13. Woodard, F., "Industrial waste treatment handbook", 2nd edition, Butterworth-Heinemann, 2006, Chapter 8.
14. Silva, T. C. F., Silva, C.M., Reis, C., Bellato, C.R., Lucia, L.A., "Application of photo-oxidative processes for the remediation of bleached Kraft pulp effluent." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 49(22), 11214-11220.
15. Yeber, M. C., Oñate, K.P, Vidal, G., "Decolorization of Kraft bleaching effluent by advanced oxidation processes using copper (II) as electron acceptor." *Environmental Science & Technology* 2007, 41(7), 2510-2514.
16. Wang, Z., Chen, K., Li, J., Mo, L. Wang, Q., "The removal of COD from bleaching effluents by Fenton's reagent: effect of system parameters and kinetic study." *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2011, 30(2), 168-176.
17. Moyer, E.E., Kostechi, P.T., "MTBE remediation handbook", 1st edition, Springer, 2004, pp 325-236.
18. Vogelpohl, A., Kim, S. M., "Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewaters treatment." *Industrial Engineering Chemistry* 2004, 10(1), 33-40.
19. Bijan, L., Mohseni, M., "Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds." *Water Research* 2005, 39(16), 3763-3772.
20. Malhotra, S., Pandit, M., Kapoor, J.C., Tyagi, D.K., "Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H₂O₂ process." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2005, 80(1), 13-19.
21. Al-Kdasi, A., Idris, A., Sael, K., Guan, C.T., "Treatment of textile wastewaters by advanced oxidation processes – a review." *Global Nest: The International Journal* 2004, 6(3), 221-229.
22. Palit, S., "A brief insight into advanced oxidation processes for wastewater treatment: a keen and farsighted short overview." *Universal Journal of Environmental Research and Technology* 2012, 2(3), 106-109.

23. Fenton, H. J. H., "LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron." *Journal of the Chemical Society* 1894, 65, 899-910.
24. Munter, R., "Advanced oxidation processes – current status and prospects." *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* 2001, 50(2), 59-80.
25. Herrmann, J.M., "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants." *Catalysis Today* 1999, 53(1), 115-129.
26. Bhargava, S. K., Tardio, J., Prasad, J. Föger, K, Akolekar, D.B., Grocott, S.C., "Wet oxidation and catalytic wet oxidation." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006, 45(4), 1221-1258.
27. Wang, R., Chen, C.L., Gratzl, J.S., "Dechlorination of chlorophenols found in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes." *Bioresource Technology* 2005, 96(8), 897-906.
28. Abramovic, B.F., Anderluh, V.B., Topalov, A.S., Gaal, F.F., "Direct photolysis and photocatalytic degradation of 2-amino-5-chloropyridine." *Journal of the Serbian Chemical Society* 2003, 68(12), 961-970.
29. Crittenden, J.C., Trussel, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., "MWH's water treatment: principles and design", 3rd edition, Wiley, 2012, pp 1417-1419.
30. Garg, A., Mishra, I.M., Chand, S., "Catalytic wet oxidation of the pretreated synthetic pulp and paper mill effluent under moderate conditions." *Chemosphere* 2007, 66(9), 1799-1805.
31. Britto, J.M., Rangel, M.C., "Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais." *Química Nova* 2008, 31(1), 114-122.
32. Huber, M. M., Canonica, S. Park, G.Y., von Gunten, U., "Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes." *Environmental Science and Technology* 2003, 37(5), 1016-1024.
33. Bauer, R., Fallmann, H., "The photo-Fenton oxidation — a cheap and efficient wastewater treatment method." *Research on Chemical Intermediates* 1997, 23 (4), 341-354.
34. Rodrigues, A.C., Boroski, M., Shimada, N.S., Garcia, J.C., Nozaki, J. Hioka, N., "Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008, 194(1), 1-10.
35. Zioli, R.L., Jardim, W.F., "Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂." *Química Nova* 1998, 21, 319-325.
36. Chen, C.C., "Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 264(1–2), 82-92.

37. McTigue, N. E., Symons, J. M., "The water dictionary: a comprehensive reference of water terminology", 2nd edition, American Water Works Association, 2010, p 282.
38. Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H.D., Peral, J., "Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents." *Chemosphere* 2003, 53(10), 1211-1220.
39. Melin, G., "Treatment technologies for removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water: air stripping, advanced oxidation processes, granular activated carbon, synthetic resin sorbents.", 2nd edition, Center for Groundwater Restoration and Protection and National Water Research Institute, 2000, Chapter 3.
40. Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M., "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation." *Water Research* 2002, 36(4), 1034-1042.
41. Zazouli, M.A., Yousefi, Z., Eslami, A., Ardebilian, M.B., "Municipal solid waste landfill leachate treatment by Fenton, photo-Fenton and Fenton-like processes: effect of some variables." *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2012, 9(1), 3.
42. Zahrim, A.Y., Melissa, L., Janaun, J., "Treatment of pulp and paper mill effluent using photo-Fenton's process." *Journal of Applied Sciences* 2007, 7, 2164-2167.
43. Taner Yonar, "Advances in treating textile effluent.", 1st edition, Intech, 2011, Chapter 1.
44. Zhang, S., Zheng, Z., Wang, J., Chen, J., "Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature." *Chemosphere* 2006, 65(11), 2282-2288.
45. Nogueira, R. F. P., Jardim W. F., "A fotocatalise heterogénea e sua aplicação ambiental." *Química Nova* 1998, 21, 69-72.
46. Sun, J.H., Sun, S.P., Fan, M.H., Guo, H.Q., Qiao, L.P., Sun, R.X., "A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process." *Journal of Hazardous Materials* 2007, 148(1-2), 172-177.
47. Lundstedt, S., Persson, Y., Öberg, L., "Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil." *Chemosphere* 2006, 65(8), 1288-1294.
48. Lucas, M.S., Peres, J.A., "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation." *Dyes and Pigments* 2006, 71 (3), 236-244.
49. Schneider, C.D., Oliveira, A.R.d., "Radicais livres de oxigênio e exercício: mecanismos de formação e adaptação ao treinamento físico." *Revista Brasileira de Medicina do Esporte* 2004, 10, 308-313.

50. Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., “Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2006, 36(1), 1-84.
51. Santos, M.S.F., Alves, A., Madeira, L.M., “Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent.” *Chemical Engineering Journal* 2011, 175(0), 279-290.
52. Chemizmu, K., Fentona, R., “Fenton reaction – controversy concerning the chemistry.” *Ecological Chemistry and Engineering* 2009, 16(3), 347-357.
53. Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J., Jiang, J., “A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment.” *Journal of Hazardous Materials* 2010, 174(1–3), 813-817.
54. Lee, C., Yoon, J., “Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $h\nu/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems.” *Chemosphere* 2004, 56(10), 923-934.
55. Nogueira, R. F. P., Trovó, A. G., Silva, M.R.A., Villa, R.D., Oliveira, M.C., “Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.” *Química Nova* 2007, 30, 400-408.
56. De Laat, J., Gallard, H., “Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling.” *Environmental Science and Technology* 1999, 33(16), 2726-2732.
57. Duca, G., “Homogeneous catalysis with metal complexes: fundamentals and applications”, 1st edition, Springer, 2012, 55-57.
58. Balintova, M., Petrilakova, A., “Study of pH influence on selective precipitation of heavy metals from acid mine drainage.” *Chemical Engineering Transactions* 2011, 25:1-6.
59. Rivas, F. J., Navarrete, V., Beltrán, F.J., García-Araya, J.F., “Simazine Fenton's oxidation in a continuous reactor.” *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 48(4): 249-258.
60. Jung, Y. S., Lim, W. T., Park, J. Y.; Kim, Y. H., “Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation.” *Environmental Technology* 2009, 30(2), 183-190.
61. Hermanek, M., Zboril, R., Medrik, I., Pechousek, J., Gregor, C., “Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles.” *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129(35), 10929-10936.
62. Ozdemir, C., Oden, M.K., “Decolorization of azo dyes by modified Fenton process.” *Journal of Engineering and Architecture Faculty of Selcuk University* 2011, 26(2), 33-37.
63. Zazo, J. A., Pliego, G., Blasco, S., Casas, J.A., Rodriguez J.J., “Intensification of the Fenton process by increasing the temperature.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2010, 50(2), 866-870.

64. Guedes, A. M. F. M., Madeira, L. M. P., Boaventura, R. A. R., Costa, C. A. V., “Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis.” *Water Research* 2003, 37(13), 3061-3069.
65. “Fenton’s Reagent General Chemistry”, United States Peroxide, Acedido em 25 de Outubro de 2012, em <http://www.h2o2.com/industrial/fentons-reagent.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent>.
66. Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., Rodriguez, J. J., “An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment.” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2008, 83(10), 1323-1338.
67. Castro, J.P., Faria, P., (2001) “Oxidação química com reagente de Fenton”, Projeto de Investigação da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, p 21.
68. Watts, R.J., Asce, M. Teel, A.L., “Chemistry of modified Fentons’s reagent (catalyzed H₂O₂ propagations – CHP) for in situ soil and groundwater remediation.” *Journal of Environmental Engineering* 2005, 131(4), 612-622.
69. Kušić, H., Božić, A.L., Koprivanac, N., “Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization.” *Dyes and Pigments* 2007, 74(2), 380-387.
70. Heredia, B.J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., Peres, J. A., “Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent.” *Chemosphere* 2001, 45(1), 85-90.
71. Santos, A., Yustos, P., Rodríguez, S., Romero, A., “Mineralization lumping kinetic model for abatement of organic pollutants using Fenton's reagent.” *Catalysis Today* 2010, 151(1–2), 89-93.
72. Pérez, M., Torrades, F., Cargía-Hortal, J.A., Domènech, X., Peral, J., “Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions.” *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, 36(1), 63-74.
73. Mariñosa, P.C., Mononen, T., Fiskari, J., Tuhkanen, T., “A novel concept for monitoring AOX and DOC removal during Fenton treatment of bleached Kraft pulp mill effluents.” *Tappsa Journal* 2012, 3, 23-27.
74. Araujo, A. L.P., Cossich, E. S., Tavares, C.R.G., “Remoção de DQO de efluente de indústria de celulose e papel empregando Reagente Fenton.” *Scientia Plena* 2009, 5(7), 1–9.
75. Isoaho, J.P., Tarkkanen, S., Alén, R., Fiskari, J., “Oxidative degradation of AOX in softwood-based Kraft mill effluents from ECF bleaching” *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 2012, 27(4), 707-713.

76. Catalkaya, E.C., Kargi, F., “Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study.” *Journal of Hazardous Materials* 2007, 139(2), 244-253.
77. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R., “Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water.” *Water Research* 1997, 31(4), 787-798.
78. Vig, J.R., “UV/Ozone cleaning of surfaces.” *Journal of Vacuum Science and Technology* 1984, 3(3), 1027-1034.
79. Wang, Z., Chen, K., Li, J., Mo, L., “The decontamination of bleaching effluent by pilot-scale solar Fenton process.” *Environmental Technology* 2011, 32(7), 721-730.
80. Xu, M., Wang, Q., Hao, Y., “Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process.” *Journal of Hazardous Materials* 2007, 148(1–2), 103-109.
81. Chu, W., Kwan, C. Y., Chan, K.H., Chong, C., “An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton’s oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.” *Chemosphere* 2004, 57(9), 1165-1171.
82. Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Ghanbary, F., “A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process.” *Journal of Hazardous Materials* 2007, 148(1–2), 98-102.
83. “Ferulic Acid Technical Data”, Selleck Chemicals, Acedido em 22 de Novembro de 2012, em [http://www.selleckchem.com/products/Fumalic-acid\(Ferulic-acid\).html#pointer](http://www.selleckchem.com/products/Fumalic-acid(Ferulic-acid).html#pointer).
84. Kulik, T. V., Lipkovska, N. A., Barvinchenko, V.N., Palyanytsya, B.B., Kazakova, O.A., Dovbiy, O.A., Pogorelyi, V.K., “Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV–vis spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods.” *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, 339(1), 60-68.
85. Duarte, R. M. B. O., Santos, E. B. H., Duarte, A. C., “Spectroscopic characteristics of ultrafiltration fractions of fulvic and humic acids isolated from an eucalyptus bleached Kraft pulp mill effluent.” *Water Research* 2003, 37(17), 4073-4080.
86. Cho, H.H., Choi, J.Y., Goltz, M.N., Park, J.W., “Combined effect of natural organic matter and surfactants on the apparent solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons.” *Journal of Environmental Quality* 2002, 31, 275-280.
87. Sullivan, J., Krieger, G.R., “Clinical environmental health and toxic exposures”, 2nd edition, Lippincott Williams and Wilkins, 2001, pp 573-577.
88. Chakradhar, B., Shrivastava, S., “Colour removal of pulp and paper effluents.” *Indian Journal of Chemical Technology* 2004, 11, 617-621.

89. Gellerstedt, E.M., Henriksson, G., “Pulp and paper chemistry and technology.” 1st edition, De Gruyter, 2009, pp 122-123.
90. Ghoreishi, S. M., Haghighi, M. R., “Chromophores removal in pulp and paper mill effluent via hydrogenation-biological batch reactors.” *Chemical Engineering Journal* 2007, 127(1–3), 59-70.
91. Sjöström, E., “Wood chemistry: fundamentals and applications”, 2nd edition, Academic Press, 1993, Chapter 8.
92. Scults, T.P., “Lignin: historical, biological, and materials perspective”, 1st edition, American Chemical Society, 2000, Chapter 11, pp 250-264.
93. Stanko, J. P., Angus, R. A., “Paper manufacture and its impact on the aquatic environment reviews of environmental contamination and toxicology.” *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 2006, 185, 67-92.
94. Mara, D. D., Horan, N. J., “The handbook of water and wastewater microbiology”, 1st edition, Academic Press, 2003, pp 167-170.
95. Punmia, B. C., “Waste water engineering”, 1st edition, Firewall Media, 1998, pp 205-207.
96. Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S., “Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.” *Water Research* 2001, 35(4), 1047-1051.
97. Duarte, R. M. B. O., Barros, A. C., Duarte, A.C., “Resolving the chemical heterogeneity of natural organic matter: New insights from comprehensive two-dimensional liquid chromatography.” *Journal of Chromatography A* 2012, 1249(0), 138-146.

