

ESTUDO DE PROPOSTAS DE MODELAGEM CINÉTICA PARA A DEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES FENÓLICAS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS DO TIPO UV-H₂O₂, FENTON, FOTO-FENTON E ELETRO-FENTON

Décio Livrari Junior¹
Roberto Guardani²

Química Ambiental

Resumo

Fenóis e derivados fenólicos têm sido utilizados como contaminantes alvo em uma série de estudos experimentais envolvendo Processos Oxidativos Avançados, uma vez que podem ser apontados como compostos tóxicos e recalcitrantes a métodos convencionais de tratamento, como aos processos biológicos. Todavia, poucas ainda são as publicações focadas na modelagem matemática de efluentes submetidos aos diferentes tipos de POA. Nesse âmbito, esse trabalho visou estudar a formulação e aplicação de 5 modelos cinéticos distintos para a degradação de espécies fenólicas por meio de 4 diferentes tipos de configurações de POA: processo UV/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton solar e eletro-Fenton. Os modelos foram testados em relação a dados experimentais provenientes de estudos identificados na literatura, englobando a estimação de parâmetros cinéticos pouco conhecidos, principalmente de reações entre o radical hidroxila e intermediários oxidativos orgânicos e parâmetros característicos de reações de fotólise, como rendimento quântico e coeficiente de absorção molar. Os ajustes entre dados experimentais e resultados preditos pelo modelo foram realizados através do algoritmo Trust Region Reflective, implementado em rotinas de regressão não linear no pacote computacional MATLAB®. Critérios de estruturação de funções objetivo de otimização e de convergência foram discutidos ao longo do estudo. Houve adequada concordância para os modelos representados pelos processos UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton solar, embora os dois modelos apresentados para o processo eletro-Fenton tenham apontado menor conformidade. Uma vez estimadas as constantes cinéticas, os modelos foram empregados para a simulação dos processos, objetivando avaliar as variáveis críticas das diferentes configurações de POA analisadas.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados (POA), Modelagem matemática e cinética, Estimação de parâmetros cinéticos, Processo UV/H₂O₂, Processos Fenton.

¹ Aluno de Mestrado em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, deciolivrarijunior@yahoo.com.br

² Prof. Dr. Roberto Guardani, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, guardani@usp.br.

INTRODUÇÃO

No campo de tratamento de efluentes, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se mostrado, ao longo das últimas décadas, como tecnologias promissoras para a degradação de matéria orgânica no que tange a substâncias recalcitrantes, geralmente representadas pelas indústrias de fármacos, surfactantes, polímeros, agrotóxicos, corantes, etc. Baseiam-se na geração de radicais livres que oxidam a matéria orgânica, constituindo uma classe de processos com triunfo ao destruir contaminantes em contraposição a processos de tratamento baseados em transferência de fase ou sistemas de retenção. Nesse contexto, podem ser aplicados, também, para a degradação de micropoluentes, compostos que, mesmo em baixas concentrações, como $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} , atuam como disruptores endócrinos nos corpos hídricos de abastecimento, como ocorre com espécies fenólicas, tais como fenol, clorofenol e nitrofenol (EDALATMANESH, DHIB e MEHRVAR, 2007). A abordagem clássica de estudos nessa área engloba trabalhos baseados em planejamento experimental da degradação de uma série de compostos, porém com poucos estudos focados na modelagem matemática e fenomenológica das diversas configurações de POA (KUSIC et al., 2006; SIMUNOVIC et al., 2011). Assim, o projeto visou analisar o comportamento de 5 configurações de reatores para a degradação de compostos fenólicos através de 4 tipos diferentes de POA (Processo UV- H_2O_2 , Fenton, foto-Fenton solar e eletro-Fenton). Os modelos cinéticos desenvolvidos basearam-se em referências da literatura para a definição da rota reacional adotada em cada configuração e para a consulta das constantes cinéticas que foram mantidas como fixas por já terem bom aporte teórico em estudos anteriores e das constantes cinéticas arbitradas como passíveis de estimação numérica computacional. Objetiva-se com esse trabalho caracterizar modelos cinéticos de diferentes tipos de Processos Oxidativos Avançados, discutindo as hipóteses inerentes à sua construção; justificar as reações consideradas, estimar numericamente as constantes cinéticas de reações pouco elucidadas na literatura e analisar ferramentas para avaliação da adequação e coerência da estrutura desses modelos.

METODOLOGIA

Os modelos cinéticos foram desenvolvidos a partir da compilação de estudos prévios em literatura, de modo que as constantes cinéticas desconhecidas, tais como de reações entre radicais hidroxila e intermediários orgânicos oxidados, fossem estimadas através do método dos mínimos quadrados

implementado através do algoritmo Trust Region Reflective em rotinas do software MATLAB®, otimizando os resíduos entre dados experimentais e resultados preditos pelos modelos. As avaliações de validação e adequação foram determinadas por desvios, análises gráficas e comparação do fator Root Mean Square Error (RMSE). O modelo A foi aplicado a 11 experimentos distintos baseados na degradação de fenol em reator fotocatalítico UV-C/H₂O₂ cujo volume variou entre 3,24 e 3,93 L, acoplado a um tanque de mistura de 1,5 L, englobando 29 reações químicas, representadas pelas interações entre espécies reativas de oxigênio, intermediários orgânicos oxidados e fotólise tanto de fenol quanto de peróxido de hidrogênio, resultando assim em um sistema de 24 equações diferenciais ordinárias (EDO) com 15 constantes cinéticas a serem estimadas. A função de otimização computou concentrações mensuradas via HPLC para fenol, catecol e hidroquinona ao longo do tempo reacional. O modelo B, por sua vez, incluiu 30 reações e caracterizou a degradação de para-clorofenol em reator de batelada de 1,5 L submetido ao processo Fenton, percorrido por corrente gasosa de N₂ ou O₂ em duas variantes experimentais. As reações envolveram espécies reativas de oxigênio, catalisador de ferro nas formas Fe²⁺ e Fe³⁺, intermediários orgânicos aromáticos e alifáticos, culminando em um sistema de EDO de 14 equações com 11 constantes cinéticas estimadas e função de aproximação entre resultados experimentais e preditos pelo modelo que computou as concentrações de para-clorofenol, peróxido de hidrogênio, dióis e íons ferrosos. Já o modelo C relatou o decréscimo de TOC fenólico de um aparato experimental constituído por um reator solar do tipo coletor parabólico composto de 10 L integrado a um tanque de mistura de 20 L, considerando 25 reações e um sistema de EDO de 21 equações, diferenciando-se dos modelos anteriores pelas considerações fotolíticas presentes através da radiação UV-A e UV-B. Houve estimação de 6 parâmetros cinéticos, incluindo os coeficientes de absorção molar e rendimentos quânticos da fotólise dos complexos orgânicos de Fe³⁺ nas faixas tanto de UV-A como UV-B, considerando apenas a variação de COT como parte integrante da função objetivo de otimização. O modelo D estudou a aplicação do processo eletro-Fenton batelada em uma rota reacional completa de degradação de fenol até sua mineralização total (MOUSSET et al., 2016), incluindo 28 intermediários orgânicos em 52 reações. Todas as constantes cinéticas do modelo foram tomadas como passíveis de estimação para minimização entre as concentrações preditas e experimentais de fenol, catecol, hidroquinona e resorcinol. Por fim, o modelo E foi utilizado como contraprova para a avaliação das hipóteses adotadas no modelo D, verificando a degradação de para-nitrofenol através do processo eletro-Fenton em uma série de oxidações que levou em consideração 63 reações até a mineralização total do contaminante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos construídos para os POA do tipo UV-C/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton solar apresentaram boa conformidade com os dados experimentais, conforme demonstrado graficamente na Figura 1. Suas constantes cinéticas estimadas apresentaram resultados da mesma ordem de magnitude presentes na faixa de variações constatadas em literatura (KUSIC et al., 2006). No entanto, as estimações para o processo eletro-Fenton foram mais discrepantes e o problema de otimização mostrou-se mais sensível a convergir para mínimos locais distantes de soluções satisfatórias.

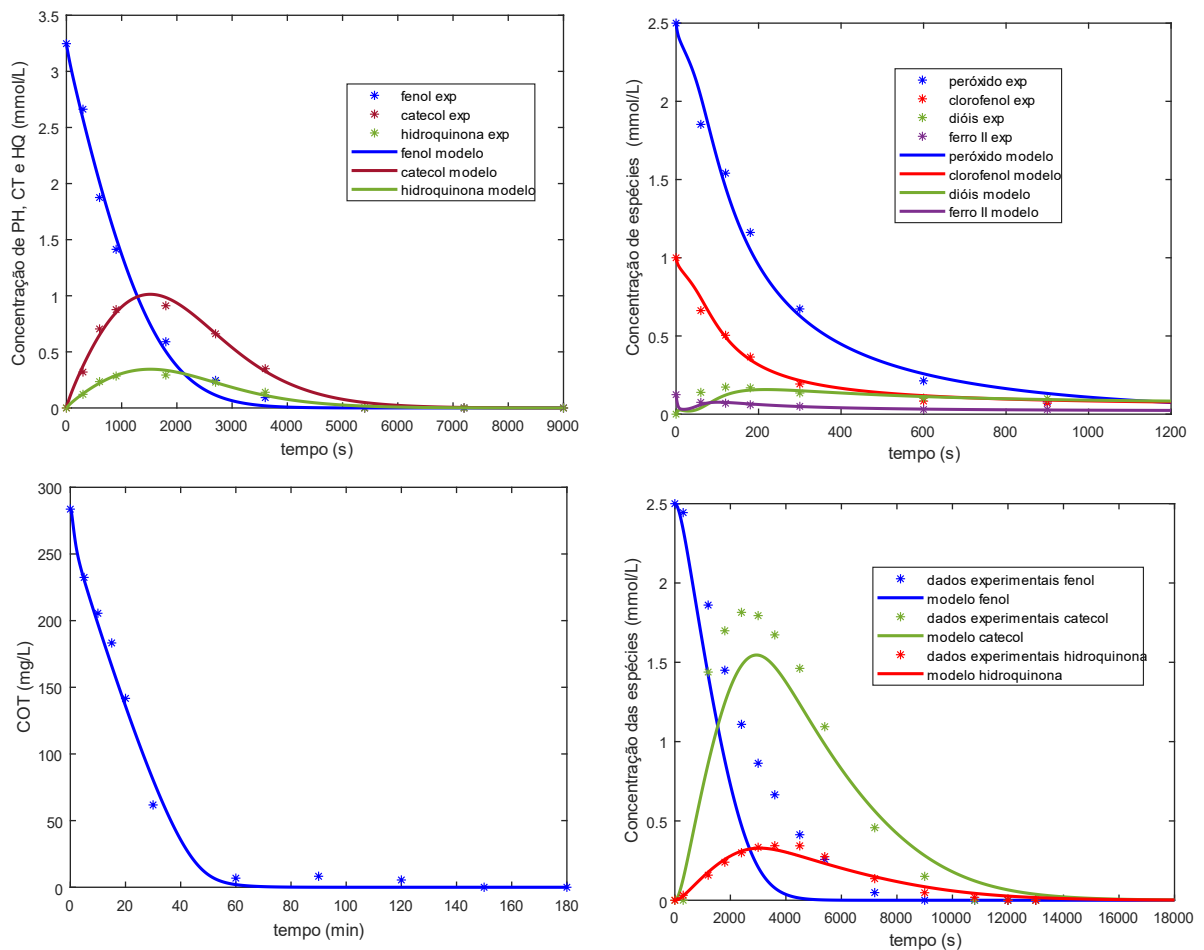


Figura 1 – Correspondência gráfica entre dados experimentais e resultados preditos pela aplicação dos modelos para os 4 tipos de POA caracterizados nos modelos A, B, C e D.

Os parâmetros chave assumidos nos modelos fotoassistidos e modelos do tipo Fenton não eletroquímicos resultaram em curvas consistentes, tanto para as espécies monitoradas por HPLC

quanto em relação às variantes de contorno testadas em simulações, demonstrando também o papel crucial da fotólise de peróxido para a geração de radicais hidroxila e da fotólise de complexos orgânicos férricos para que o ciclo de Fenton ocorra satisfatoriamente. Os modelos baseados em eletro-Fenton, embora menos congruentes com as mensurações experimentais, apresentaram também o comportamento esperado para variação da corrente elétrica, variação do oxigênio dissolvido e concentração catalítica inicial.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados são compatíveis para o estado da arte vigente quanto à elucidação da fenomenologia presente nos processos do tipo POA, contexto em que processos Fenton e fotoassistidos já foram detalhadamente estudados, abordando a importância de fatores tais como influência da concentração catalítica e da incidência de fótons, enquanto os processos do tipo eletro-Fenton ainda possuem pouco aprofundamento acerca do equacionamento de questões cinéticas, tais como de que forma exatamente a corrente elétrica, área e constituição porosa do cátodo influenciam sinergicamente na difusão de oxigênio contribuinte no meio reacional oxidativo e na geração catódica de peróxido, de modo que possam ser caracterizados do ponto de vista de modelagem matemática, enfatizando a necessidade de maiores estudos engajados em compreender as questões cinéticas específicas desse tipo de processo.

REFERÊNCIAS

EDALATMANESH, Maryam; DHIB, Ramdhane; MEHRVAR, Mehrab. Kinetic modeling of aqueous phenol degradation by UV/H₂O₂ process. *International Journal Of Chemical Kinetics*, [s.l.], v. 40, n. 1, p.34-43, 2007.

KUSIC, H et al. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 136, n. 3, p.632-644, 25 ago. 2006.

MOUSSET, Emmanuel et al. A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. *Applied Catalysis B: Environmental*, [s.l.], v. 180, p.189-198, jan. 2016.

SIMUNOVIC, Marina et al. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process: Part II. The development of mechanistic model. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 173, n. 2, p.280-289, set. 2011.