ESTUDO MECANÍSTICO DA REAÇÃO FENTON E CUPRO-FENTON POR ANÁLISE VOLTAMÉTRICA *in situ*

Leidi Cecilia Friedrich (USP)

Frank H. Quina (USP), Carmem L.P. S. Zanta (UFAL), Amilcar Machuleck Jr. (UFMTS)

2011 – May 18-20

3rd INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

Brazil – Sao Paulo-SP

"CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD"

Efluente → Fenol

* Agroindústria

* Indústria de papel

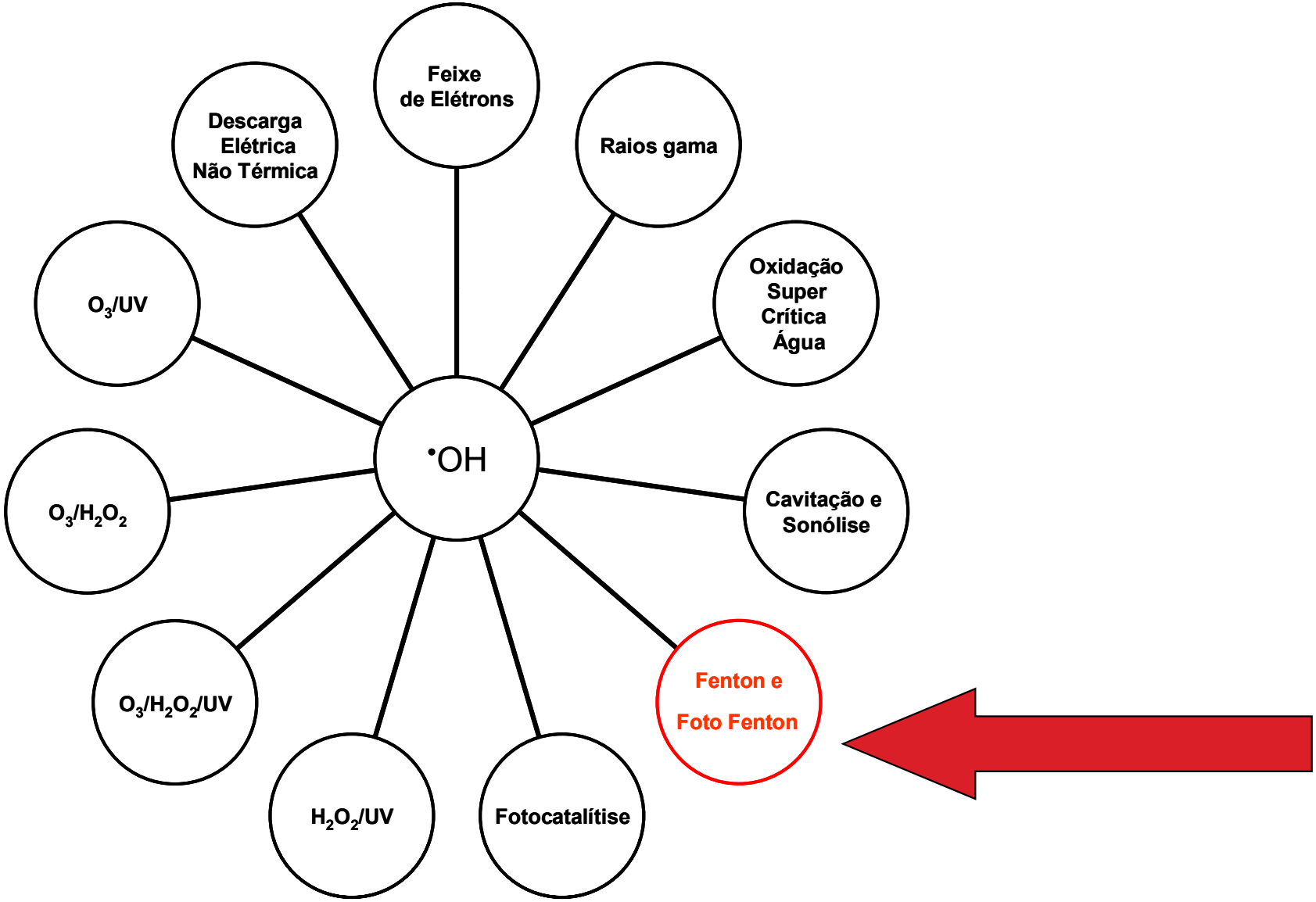
* Farmacêutica

* Petroquímica

Processos Oxidativos Avançados - POAs

Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J. *Envi. Sci. Tech.* 39, 9295-9302, 2005.

Processos Oxidativos Avançados - POAs



Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. *Catalysis Today*, 53, 51-59, 1999.

Reação Fenton:

Ox: $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^-$ $k_1 = 76\ M^{-1}s^{-1}$

Red: $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet}$ $k_2 = 0{,}01\ M^{-1}s^{-}$

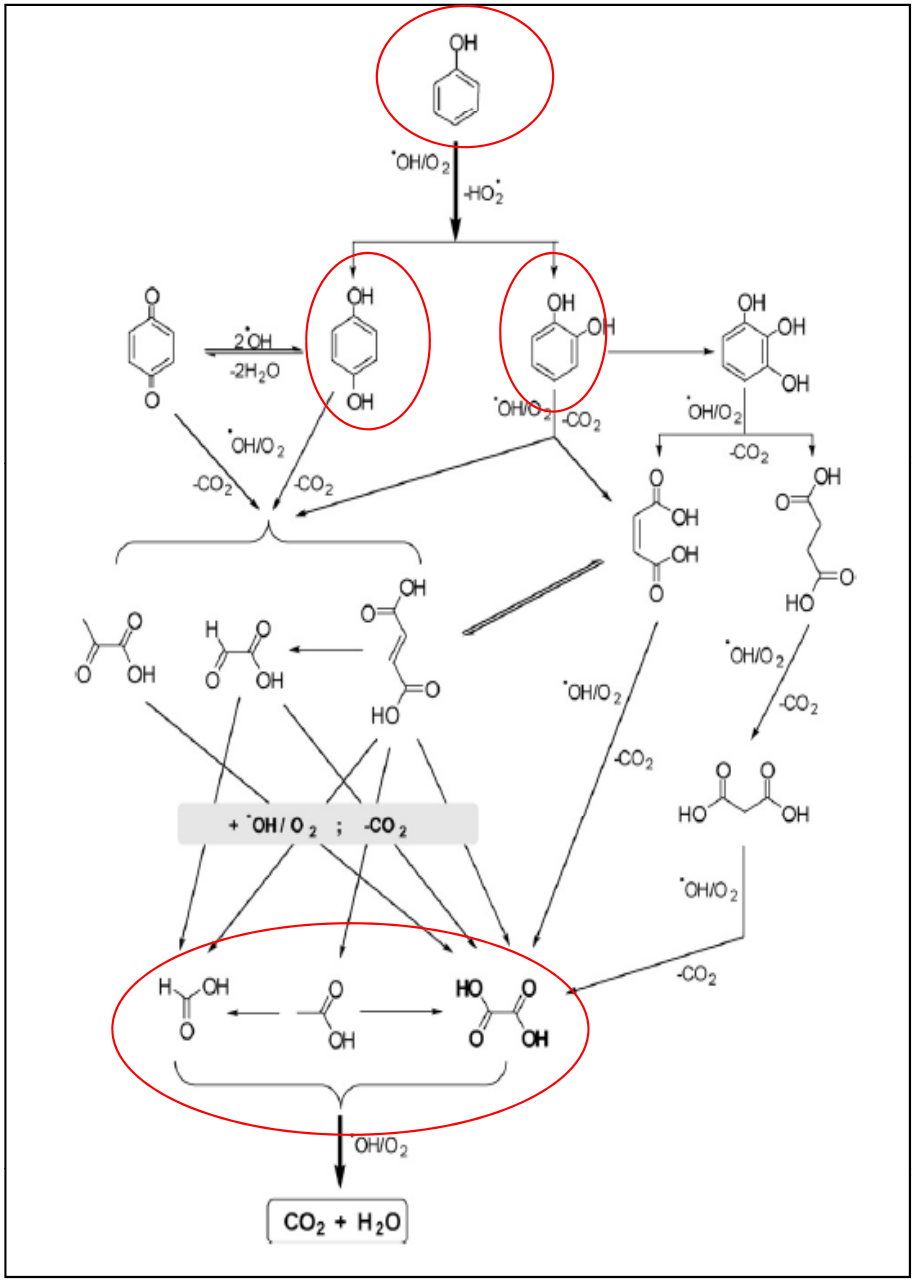
Fenton[1], H. J. H. *J. Chem. Soc.*, 65, 899 – 910, 1894.
Pignatello, J. J.; Oliveros, S.E.; Mackay, A. *Critical Reviews in Envi. Sci. Tech.*, 36, 1-84, 2006.

Vantagens operacionais e ambientais:

- H_2O_2 é um reagente de baixo custo e se decompõe em água e oxigênio;
- Fe^{2+} é adicionado em quantidade catalítica;
- Simplicidade de equipamentos e condições de trabalho.

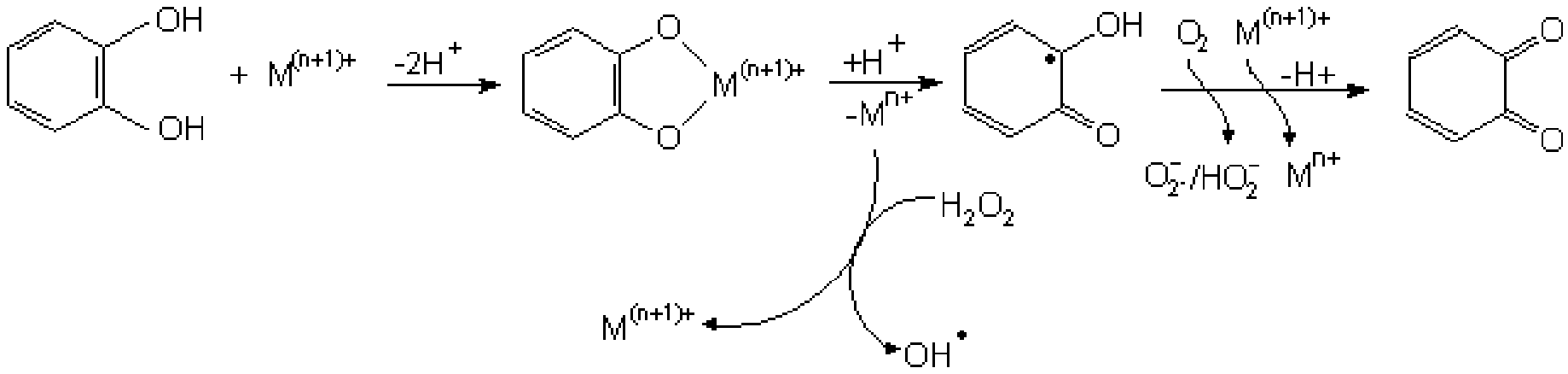
Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J. *Envi. Sci. Tech.* 39, 9295-9302, 2005.

Mecanismo proposto para oxidação do fenol pelo processo eletro-Fenton:



Pimentel, M. ; Oturan, N.; Dezotti, M.; Oturan, M. A. App. Catal. B: Environ. 83, 140-149, 2008.

Efeito catalítico do Catecol:



CAT + Fe(III) → Fe(II)

Aguiar, A.; Ferraz, A. *Chemosphere*, 66, 947-954, 2007.

Efeito Inibidor do Ácido Oxálico:

Ac. Oxálico + Fe(III) → Oxalato de Ferro(III)

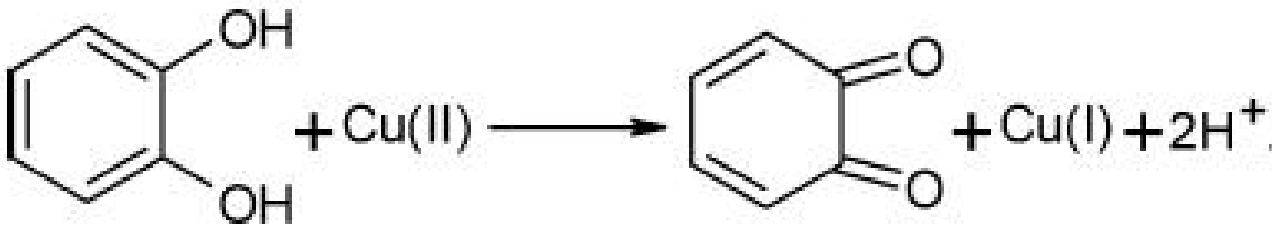
Complexa ferro livre da solução

Zanta, C. L. P. S.; Friedrich, L. C.; Machulek Jr., A.; Higa, K. M.; Quina, F. Q. *J. Hazard. Mater.*,178, 258-263, 2010.

Reação Cupro-Fenton:

Red: $Cu^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{+} + H^{+} + HO_2^{\bullet}$

Ox: $Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + HO^{\bullet} + OH^{-}$



Valenzuela, R.; Contreras, D.; Oviedo C.; Freer J.; Rodriguez, J. *Inter. Biodet. & Biodeg.* 61, 345-350, 2008.

Ácidos Alifáticos + Cu(II) → Pouca Informação

Objetivos:

Estudar o mecanismo de degradação de fenol através da reação Fenton e cupro-Fenton, utilizando técnicas convencionais e eletroquímicas aplicadas em análises *in situ.*

Condições experimentais:

Degradação:

Reator de 1,0L

[Fenol] = 10mM

[Fe(II)]=0,5mM

[Cu(II)] =0,5mM

$[H_2O_2]$=200mM

Análises:

✓TOC

✓HPLC-MS

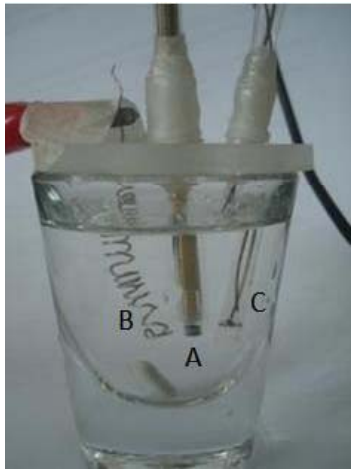
Voltametria cíclica *in situ* :

0,5 M de Na_2SO_4, em pH = 3,0

Eletrodo de trabalho: Carbono Vítreo (ø=2mm) (A)

Eletrodo auxiliar: fio de platina (B)

Referência: eletrodo Ag/AgCl/Cl^- (C)



Resultados:

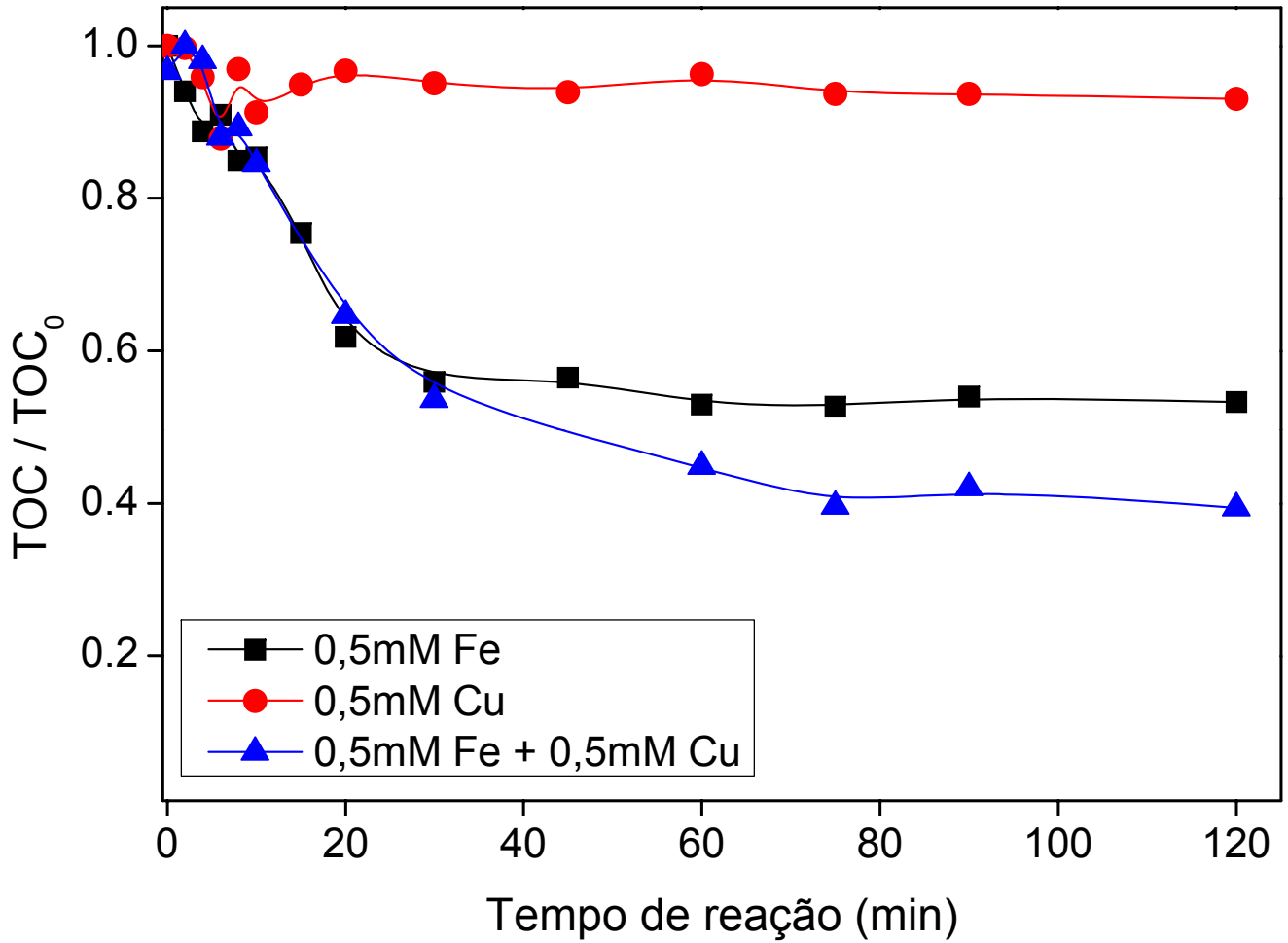


Figura 1: Efeito da adição de íons inorgânicos na degradação de fenol. $[H_2O_2]$ = 200mM, $pH_{inicial}$= 3,0 e T = 30 ºC.

Friedrich, L. C.; Zanta, C. L. P. S.; Machulek Jr., A.; Quina, F. Q. *J. Hazard. Mater. submetido*

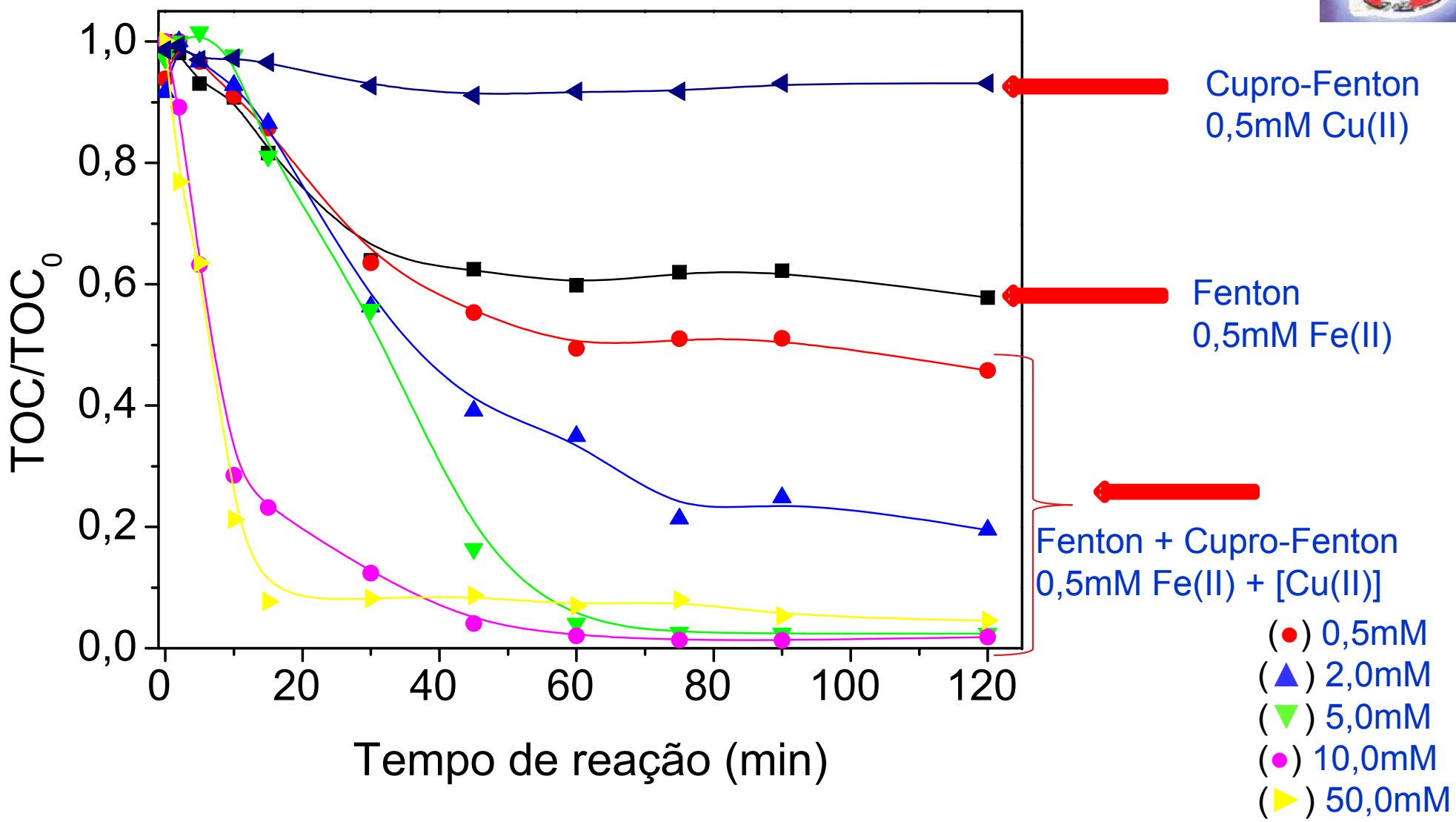


Figura 2: Efeito da adição de íons inorgânicos na degradação de fenol. $[H_2O_2]$ = 200mM, $pH_{inicial}$= 3,0 e T = 30 ºC.

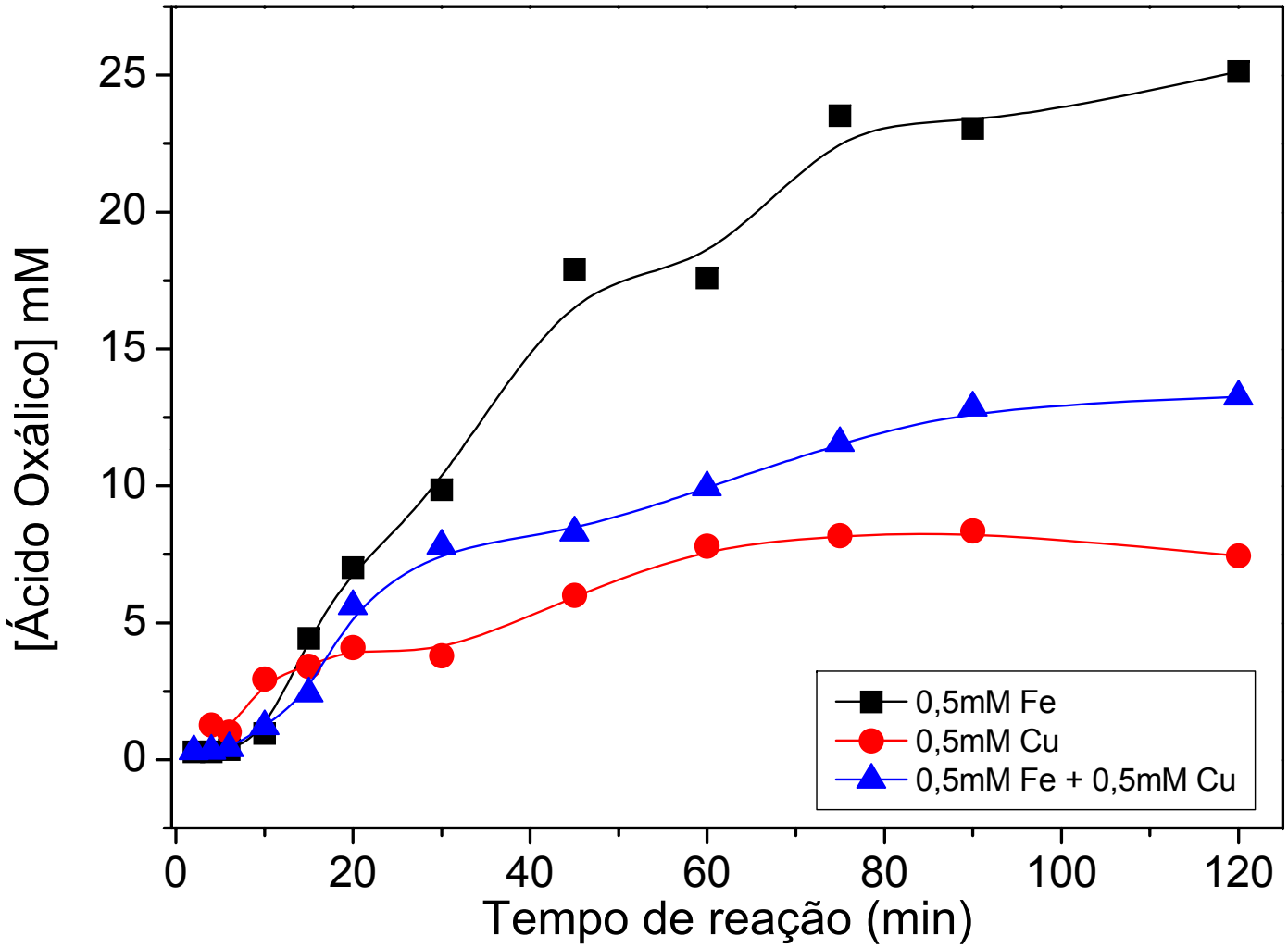


Figura 3: Variação da concentração de ácido oxálico com o tempo. Efeito da adição de íons inorgânicos na degradação de fenol.

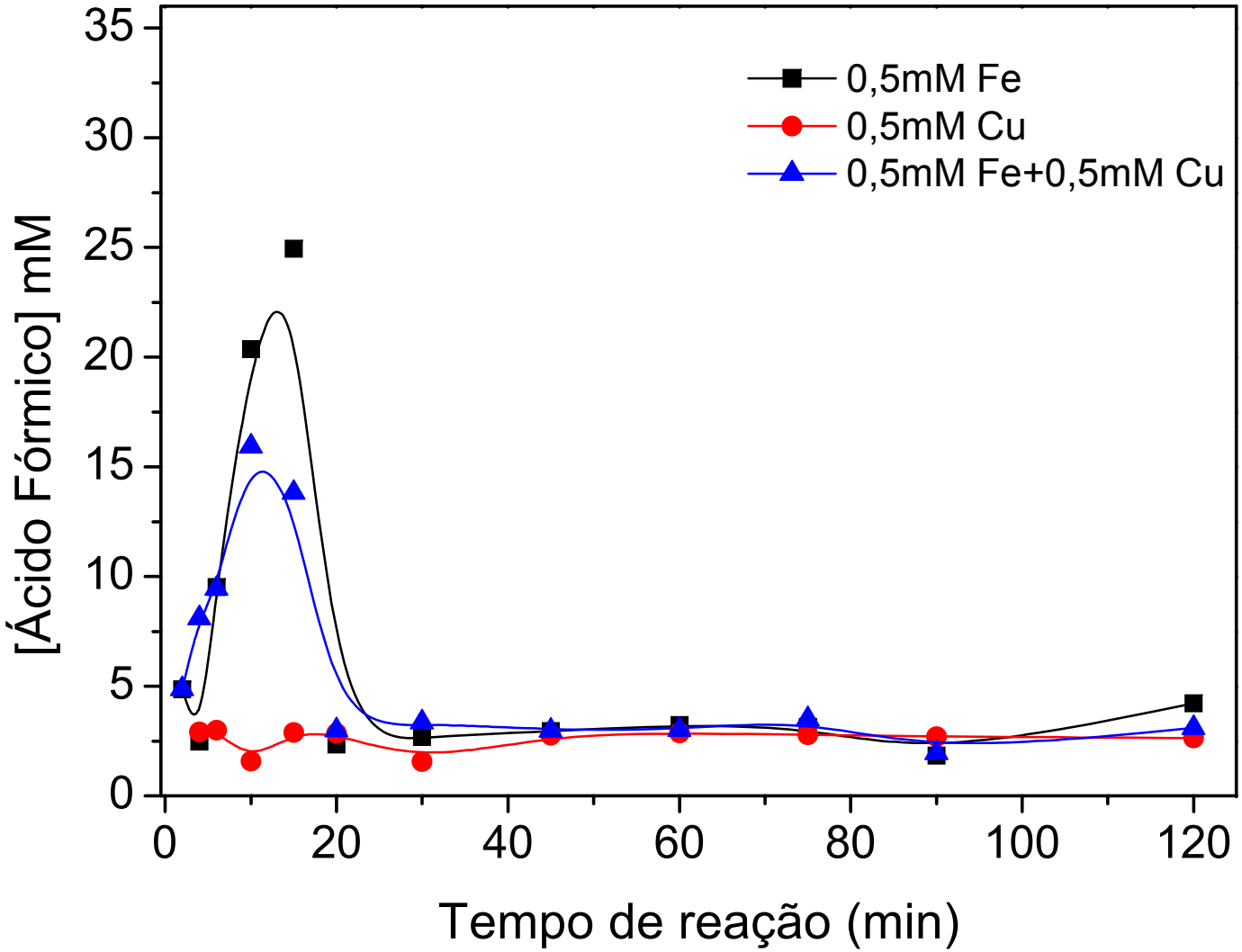


Figura 4: Variação da concentração de ácido fórmico com o tempo. Efeito da adição de íons inorgânicos na degradação de fenol.

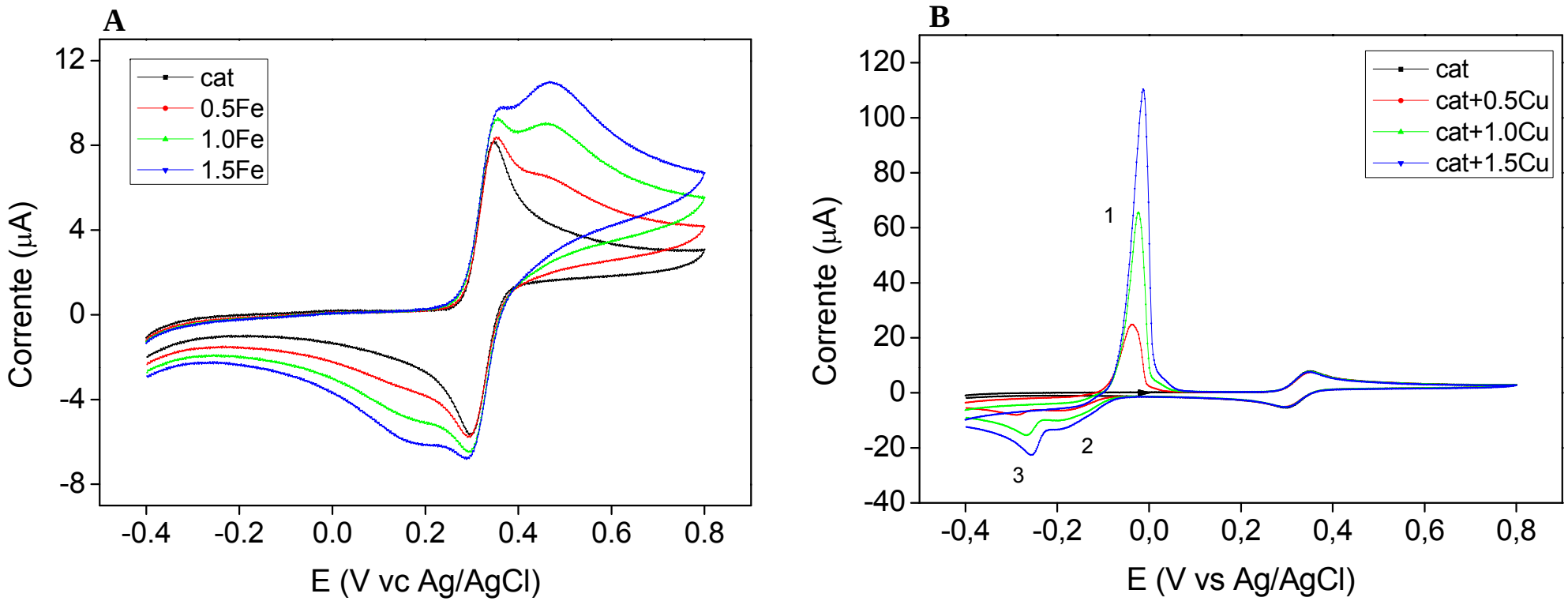
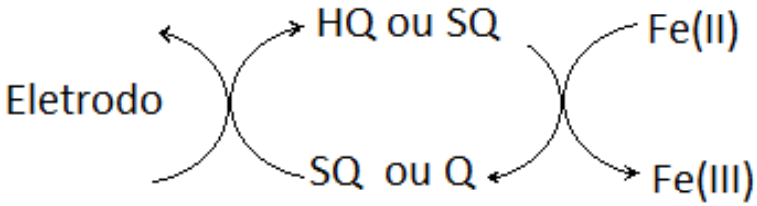


Figura 5: Voltamogramas cíclicos de 0,5mM de catecol em 0,5M Na_2SO_4, pH 3,0 na presença de Fe(II) (**A**) e Cu(II) (**B**).

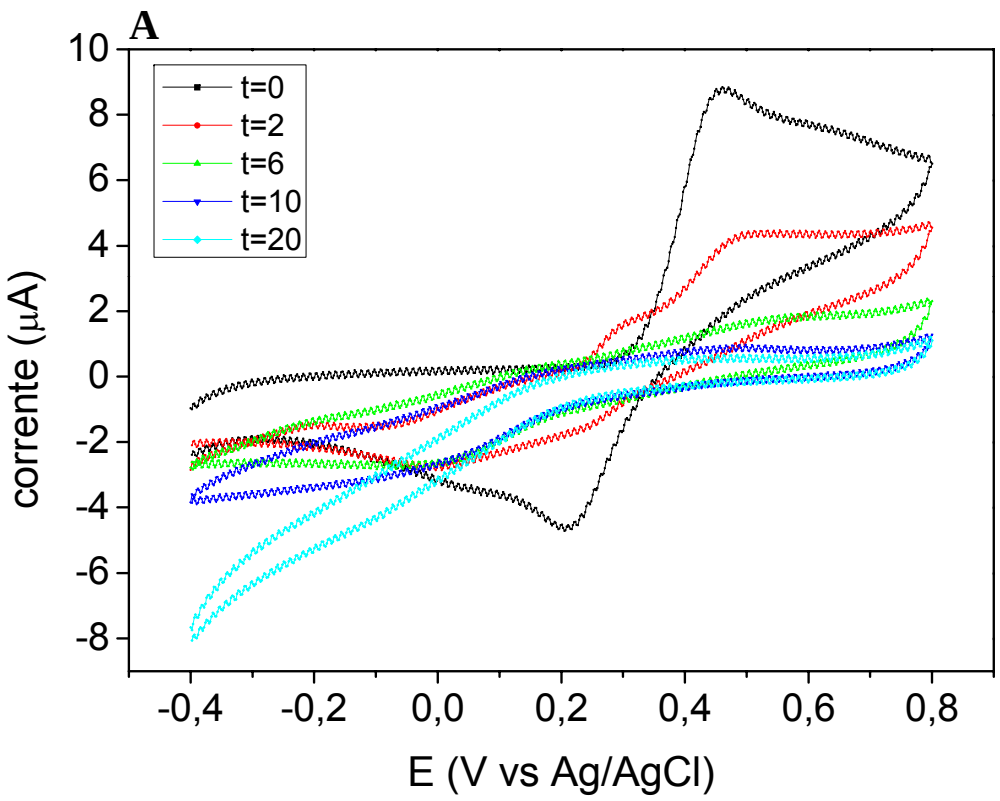


1- Cu(I) → Cu(II)
2- Cu(II) → Cu(I)
3- Cu(I) → Cu(0)

Friedrich, L. C.; Zanta, C. L. P. S.; Machulek Jr., A.; Quina, F. Q. *J. Hazard. Mater. submetido*

Análise voltamétrica *in situ*

Fenton



Fenton +Cupro-Fenton

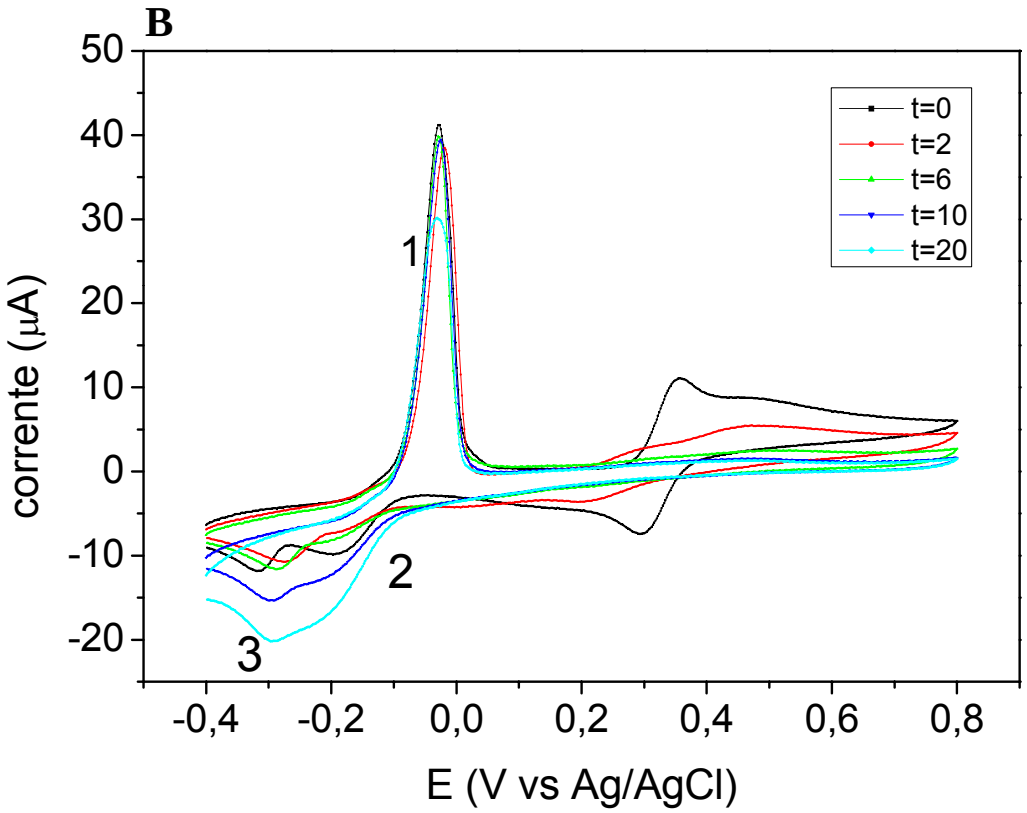
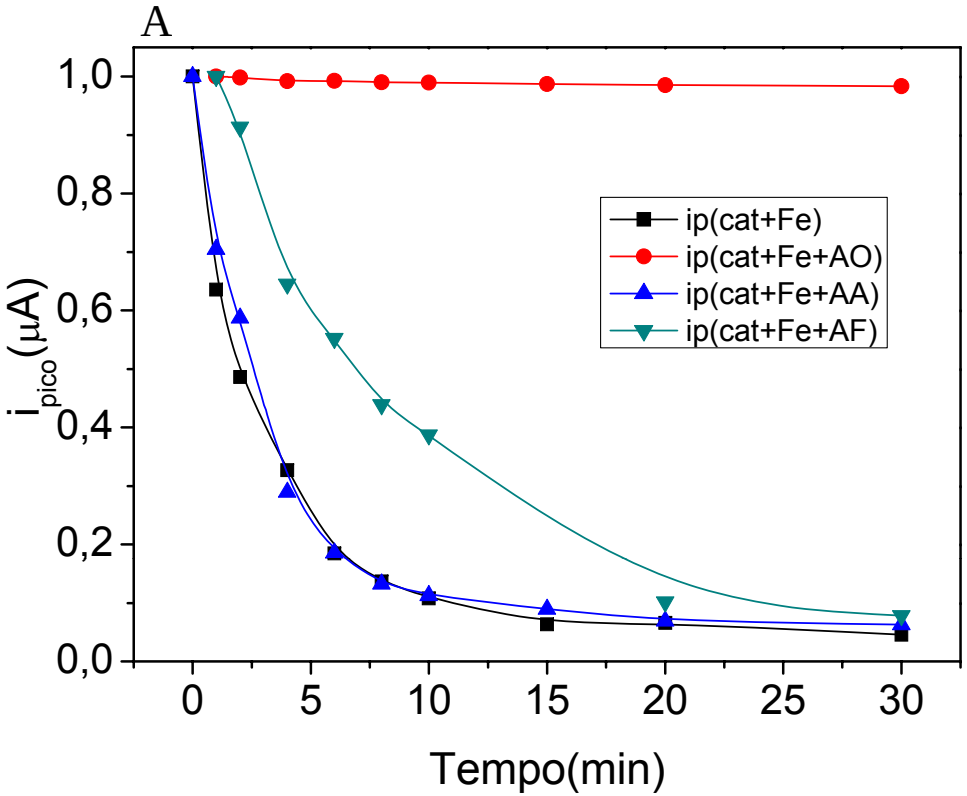
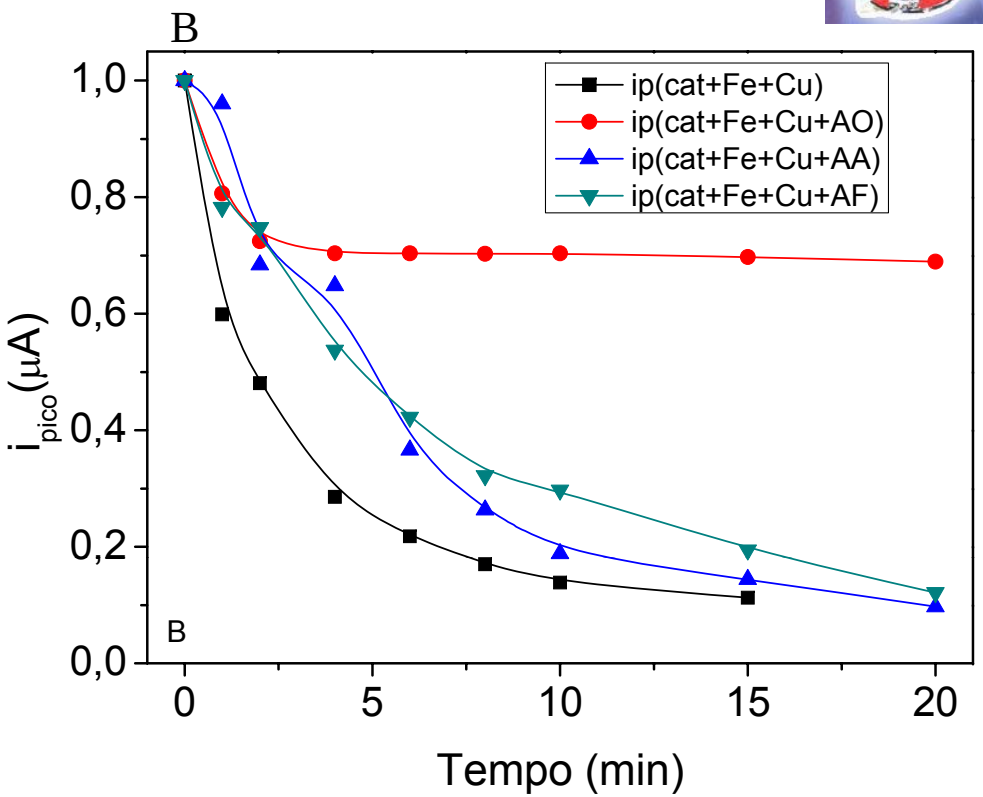


Figura 6: Voltamogramas cíclicos registrados *in situ* no reator de reação Fenton (A); Fenton + cupro-Fenton (B).

Friedrich, L. C.; Zanta, C. L. P. S.; Machulek Jr., A.; Quina, F. Q. *J. Hazard. Mater. submetido*





(■) Ausência de ácidos, (●) Ácido oxálico (AO),
(▲) Ácido acético (AA), (▼) Ácido fórmico (AF)

Figura 7: Valores de correntes máximas (i_{pico}) para o catecol na reação Fenton (A); Fenton + cupro-Fenton (B).

Conclusões:

✓ Íons Cu(II) aceleram a degradação de fenol via Fenton.

✓ Na presença dos dois íons, a degradação foi maior.

✓Foi observado a seguinte ordem de interação do íon Fe(III) com os ácido orgânicos: AO>>AF>AA.

✓ Comprovou-se também o efeito inibidor do ácido oxálico na reação Fenton clássica devido à formação do complexo oxalato férrico.

Agradecimentos:

3rd INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION
2011 - May 18-20
Brazil - Sao Paulo-SP
"CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD"

INSTITUTO DE QUÍMICA
USP

Escola Politécnica
Departamento de
Engenharia Química

CEPEMA
POLI • USP

CNPq

INCT
catálise
Laboratório Associado

OBRIGADA PELA ATENÇÃO!