

Proposta de Modelo Cinético para a Reação foto-Fenton na Presença de Íons Cloreto.

Cristina A. Silvério*¹ (PG), Carolina Vautier-Giongo² (PQ), Laura T. Okano¹ (PQ), Frank H. Quina (PQ)²

1. Depto de Química, FF CLRP, USP, Av. dos Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto – SP.

2. CEPEMA, IQ, USP, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900, São Paulo – SP.

* crisamaro@usp.br

Palavras Chave: Reação foto-Fenton, ajuste cinético, influência de íons cloreto.

Introdução

Estudos comprovaram que os processos oxidativos avançados podem ser empregados de forma eficiente no tratamento de diversos tipos de resíduos. Um exemplo é a reação foto-Fenton que utiliza ferro como catalisador para a produção de poderosas espécies oxidantes, como o radical hidroxila (OH[•]).

Um fator limitante do foto-Fenton é a presença de ânions como Cl⁻ que atuam como seqüestradores do OH[•] levando a uma diminuição na taxa de oxidação do resíduo. Esta interferência se torna significativa em pH's ≤ 2¹.

Com o objetivo de estudar a interferência do Cl⁻ neste processo foram realizadas simulações computacionais adotando o software de integração numérica Runge-Kutta, o qual viabilizou a proposição de um modelo cinético baseado em todas as possíveis reações químicas e constantes de velocidade existente no sistema.

Resultados e Discussão

Irradiações em 356 nm foram realizadas em reator tipo carrossel “merry-go-round” na ausência e presença de 5 mM de fenol e de 0,75 M de Cl⁻ em pH's 3 e 1,5. Empregou-se 1 mM de perclorato férrico e perclorato de sódio para ajustar a força iônica em 1 M. A formação de Fe²⁺ foi acompanhada por espectroscopia UV-vis quantificando-se o complexo Fe²⁺-orto-fenantrolina em 510 nm.

O modelo cinético proposto é baseado nas reações químicas e em suas respectivas constantes de velocidade discriminadas na Tabela I. A curva temporal de formação de Fe²⁺ gerada foi então comparada com os dados experimentais podendo ser visto na Figura 1 a boa correlação entre ambos.

A reação 4 representa o OH[•] sendo consumido por impurezas (X) presentes no meio provenientes do perclorato de sódio. A [X] empregada no modelo foi de 58 µM.

O modelo cinético proposto fornece um bom ajuste para os dados experimentais.

Tabela I. Reações envolvendo OH[•] e Fe³⁺ em solução aquosa na ausência de Cl⁻ empregadas no modelo cinético.

Nº	Equação	K (M ⁻¹ .s ⁻¹)
1	*Fe ³⁺ + hv → Fe ²⁺ + OH [•]	1,88.10 ⁻⁸ M.s ⁻¹
2	Fe ²⁺ + OH [•] → Fe ³⁺ + OH ⁻	3,2.10 ⁸
3	OH [•] + OH [•] → H ₂ O ₂	6,0.10 ⁹
4	OH [•] + X → P	6,0.10 ⁸
5	Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + OH ⁻ + OH [•]	63
6	Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + H ⁺ + HO ₂ [•]	0,01
7	HO ₂ [•] → O ₂ ^{•-} + H ⁺	1,58.10 ⁵
8	O ₂ ^{•-} + H ⁺ → HO ₂ [•]	1.10 ¹⁰
9	HO ₂ [•] + Fe ²⁺ + H ⁺ → Fe ³⁺ + H ₂ O ₂	1,2.10 ⁶
10	HO ₂ [•] + Fe ³⁺ → Fe ²⁺ + H ⁺ + O ₂	3,1.10 ⁵
11	O ₂ ^{•-} + Fe ²⁺ + 2H ⁺ → Fe ³⁺ + H ₂ O ₂	1,0.10 ⁷
12	O ₂ ^{•-} + Fe ³⁺ → Fe ²⁺ + O ₂	5,0.10 ⁷
13	HO ₂ [•] + HO ₂ [•] → H ₂ O ₂ + O ₂	8,3.10 ⁵
14	OH [•] + HO ₂ [•] → H ₂ O + O ₂	1,0.10 ¹⁰
15	OH [•] + O ₂ ^{•-} → OH ⁻ + O ₂	1,0.10 ¹⁰
16	HO ₂ [•] + O ₂ ^{•-} + H ⁺ → H ₂ O ₂ + O ₂	9,7.10 ⁷
17	OH [•] + H ₂ O ₂ → HO ₂ [•] + H ₂ O	2,7.10 ⁷

*constante de velocidade determinada experimentalmente.

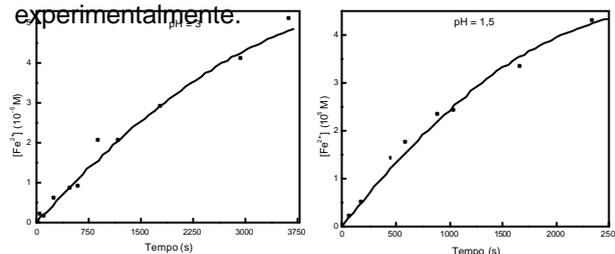


Figura 1. Perfil de formação de Fe²⁺ em função do tempo de irradiação, na ausência de Cl⁻: • dado experimental e — curva simulada.

Conclusões

O modelo cinético proposto é uma ferramenta útil para a implantação do processo foto-Fenton no tratamento de resíduos industriais, pois permite a eliminação de etapas experimentais de otimização.

¹ Machulek, A., Vautier-Giongo, C., Moraes, J.E.F., Nascimento, C.A.O., Quina, F.H. Photochem. Photobiol. **2006**, no prelo.