



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**LINALDO SANTOS BEZERRA**

**AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e Cu-MCM-41 NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO FENOL EM UM REATOR DE LEITO DE LAMA.**

**Salvador  
2008**

**LINALDO SANTOS BEZERRA**

**AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu-MCM-41 NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO FENOL EM UM REATOR DE LEITO DE LAMA.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires

**Salvador  
2008**

---

B574 Bezerra, Linaldo Santos.  
Avaliação dos sistemas catalíticos Cuo/Zno/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu-  
MCM-41 na oxidação catalítica do fenol em um reator de  
leito de lama / Linaldo Santos Bezerra. – Salvador, 2008.  
89 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da  
Bahia. Escola Politécnica, 2008.

1. Fenóis. 2. Oxidação. 3. Catalisadores. I. Pires,  
Carlos Augusto de Moraes. II. Universidade Federal da  
Bahia. III. Título.

---

CDD: 661.82



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

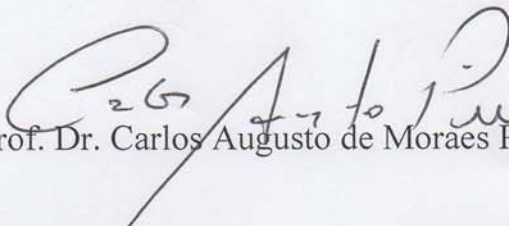


EPUFBA


A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação "Avaliação do sistema catalítico  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cu-MCM-41}$  na oxidação do fenol em um reator de leito de lama." elaborada por Linaldo Santos Bezerra, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.


Salvador Ba, 22 de fevereiro de 2008.

Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires

  
Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão

  
Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góis

  
Profa. Dra. Sandra Maria Sarmento

Aos meus pais, Liberino e Cecília, faróis  
do meu navegar e aos meus irmãos  
Cláudio e Débora.

## **AGRADECIMENTOS**

A elaboração de um trabalho teórico-experimental requer conhecimentos específicos e uma boa dose de esforço pessoal, entretanto, de nada serviriam se não tivéssemos podido contar com a ajuda de outros; pessoas que contribuíram de forma significativa ao desenvolvimento desta dissertação de mestrado. Gostaria, portanto de agradecer:

A Deus que tem me dado o cobertor de acordo com o frio surgido, que ilumina a estrada que devo percorrer, que me conforta nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof<sup>o</sup>. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires pela sua confiança, suas discussões e seus esclarecimentos.

A minha Co-orientadora Prof<sup>a</sup> Dra. Soraia Brandão pela sua contribuição acadêmica.

A meus pais, Liberino e Cecília, pelos ensinamentos e apoio em todos os momentos da minha vida. Aos meus irmãos, Cláudio e Débora, pela confiança que sempre tiveram em mim.

Aos Técnicos do LERQ Josenildes e Fernando, do Laboratório de Engenharia das Reações Químicas – LERQ, pela ótima receptividade e ensinamentos técnicos prestados na parte experimental.

A Márcio, aluno de graduação do Instituto de Química pela sua presteza e atenção com que sempre me atendeu.

Aos meus amigos Marcos Fábio, Juca Santana e Oziel Hora, pelo apoio prestado no momento em que precisei de suas habilidades profissionais.

Agradeço ainda a Sara, secretária do Mestrado Acadêmico em Engenharia Química, pela atenção com que sempre me atendeu.

Ao Ministério da Educação, por meio da agência de fomento CAPES, pelo auxílio financeiro durante todo mestrado.

## **RESUMO**

O crescimento industrial é algo desejado pela sociedade, mas quase sempre vem acompanhado com a degradação do meio ambiente. A redução de poluentes orgânicos no meio aquático é um dos grandes desafios da sociedade. Uma solução bastante estudada e utilizada pelas indústrias é a implantação de processos que aumente a biodegradabilidade do meio. Um processo importante é o de oxidação catalítica por via úmida. Com o objetivo de contribuir com o avanço da ciência, este trabalho tem a intenção de investigar o comportamento de dois sistemas catalíticos na oxidação úmida do fenol, o  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  e o Cu-MCM-41. O trabalho foi realizado em um reator de mistura de bancada de 300 mL (Parr Instruments Co), equipado com controladores de temperatura pressão e vazão. Os catalisadores avaliados foram preparados pelos métodos da co-precipitação e hidrotérmico sendo caracterizados por DRX (Shimadzu), XRF (Shimadzu) e IV (ABB BOMEM). Empregou-se a cromatografia gasosa (3400 CX Varian) para analisar as amostras retiradas do reator. Os ensaios realizados tiveram o intuito de identificar as variáveis que mais influenciam o sistema, pela técnica de planejamento fatorial. A otimização dos sistemas envolvidos foi feita através da técnica de superfície de resposta. Verificou-se que, para os sistemas catalíticos, as variáveis que mais influenciaram o processo foram a temperatura, pressão e concentração de catalisador. As condições operacionais ótimas para os catalisadores proporcionaram uma redução de fenol de 89% para o  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  e 93% para o Cu-MCM-41. A otimização dos sistemas utilizando a técnica de planejamento estatístico é uma ferramenta adequada, e pouco utilizada, para avaliar o desempenho comparativo entre catalisadores. A principal virtude desta técnica é considerar a influência, ao mesmo tempo, de todas as variáveis envolvidas, obtendo assim resultados mais confiáveis. Neste trabalho, chegou-se a conclusão que o catalisador Cu-MCM-41 é o mais eficiente.

---

**Palavras – Chaves:** Oxidação, fenol, catalisador,  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , Cu-MCM-41.

## **ABSTRACT**

The industrial growth is something desired by the society, but almost always it comes followed with the degradation of the environment. The reduction of organic pollutants in the aquatic way is one of the great challenges of the society. A solution sufficiently studied and used by the industries is the implantation of processes that increases the degradation of the way. An important process is of catalytic oxidation saw humid. With the objective to contribute with the advance of science, this work has the intention to investigate the behavior of two catalytic systems in the humid oxidation of phenol, the CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the Cu-MCM-41. The work was carried through in a group of benches reactor of 300 mL (Parr Instruments Co) equipped with temperature controllers pressure and outflow. The evaluated catalysts had been prepared by the methods of the coprecipitation and hidrotérmico being characterized by DRX (Shimadzu), XRF (Shimadzu) and IV (ABB BOMEM). It was used gaseous chromatography (3400 CX Varian) to analyze the removed samples of the reactor. The carried through assays had had intention to identify the variable that more influence the system, for the technique of factorial planning. The optimization of the involved systems was made through the technique of reply surface. It was verified that, for the catalytic systems, the variable that had more influenced the process they had been to the temperature, pressure and concentration of catalyst. The excellent operational conditions for the catalysts had provided a phenol reduction of 89% for CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 93% for Cu- MCM-41. The optimization of the systems using the technique of statistical planning is an adjusted tool, and little used, to evaluate the comparative performance between catalysts. The main virtue of this technique is to consider the influence, at the same time, of the entire involved variable, thus getting resulted more trustworthy. In this work, it was arrived conclusion that the Cu-MCM-41 catalyst is most efficient.

---

**KEYWORDS:** Oxidation, phenol, catalyst, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-MCM-41.



## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| Lista de Figuras   |    |
| Lista de Tabelas   |    |
| Nomenclatura   |    |
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO  | 13 |
| CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DA LITERATURA                                       | 15 |
| 2.1 Introdução   | 15 |
| 2.2. Propriedades e Toxicidade do Fenol                                  | 18 |
| 2.3 Reação de Oxidação do Fenol  | 20 |
| 2.3.1 Mecanismo de Reação  | 20 |
| 2.3.2 Efeitos dos Parâmetros Operacionais sobre a Eficiência do Processo | 27 |
| 2.3.2.1 Efeito da Temperatura  | 27 |
| 2.3.2.2 Efeito da Pressão parcial de oxigênio                            | 28 |
| 2.3.2.3 Efeito do pH da solução  | 29 |
| 2.3.2.4 Efeito da Concentração do catalisador                            | 29 |
| 2.3.2.5 Efeito da Concentração inicial da solução                        | 30 |
| 2.4 Modelos Cinéticos  | 31 |
| 2.4.1 Modelo Levec e colaboradores                                       | 31 |
| 2.4.2 Modelo de Levec et al.   | 32 |
| 2.4.3 Modelo Langmuir – Hinshelwood                                      | 33 |
| 2.5 Catalisadores  | 33 |
| 2.5.1 Introdução   | 33 |
| 2.5.2 Peneiras Moleculares   | 36 |
| 2.5.3 Catalisadores para Oxidação do Fenol                               | 40 |
| 2.6 Sistemas Reacionais  | 42 |
| CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS   | 45 |
| 3.1 Introdução   | 45 |
| 3.2 Preparação dos Catalisadores   | 46 |
| 3.2.1 Preparação do Catalisador CuO-ZnO –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 47 |
| 3.2.2 Preparação do Catalisador Cu-MCM-41                                | 50 |
| 3.2.3 Caracterização dos Catalisadores                                   | 50 |
| 3.2.3.1 Difração de raios X  | 50 |
| 3.2.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho            | 52 |
| 3.2.3.3 Análise por fluorescência de raios X (XRF)                       | 53 |
| 3.3 Sistema e Procedimento Experimental                                  | 54 |
| 3.4 Curva Analítica de Calibração do Fenol                               | 57 |
| CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO                                      | 60 |
| 4.1 Caracterização dos Catalisadores                                     | 60 |
| 4.1.1 Fluorescência de Raios X (XRF)                                     | 61 |
| 4.1.2 Difratoograma de Raios X   | 62 |
| 4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho                                    | 63 |
| 4.2 Oxidação Catalítica do Fenol   | 65 |
| 4.2.1 Variáveis que influenciam que o Processo                           | 65 |
| CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS               | 83 |
| 5.1 Conclusão  | 83 |
| 5.2 Sugestões  | 84 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS   | 86 |

## **LISTA DE FIGURAS**

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Mecanismo de reação simplificado da oxidação do fenol ( <i>Otha et al, 1980</i> ). ..22  | 22 |
| Figura 2: Mecanismo de reação simplificado da oxidação do fenol em reator de lama ( <i>Vogel et al, 1999</i> ). .....23  | 23 |
| Figura 3: Mecanismo reacional para a oxidação de fenol utilizando como catalisador o óxido de cobre suportado em alumina, <i>Sadana &amp; Katzer (1974)</i> .....24                                  | 24 |
| Figura 4: Esquema simplificado para oxidação do fenol, ( <i>Devlin &amp; Harris1984</i> ). .....26   | 26 |
| Figura 5: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas conforme <i>Mascarenhas, Oliveira &amp; Pastore, 2001</i> : a.hexagonal; b.cúbica; c.lamelar. ....39                                       | 39 |
| Figura 6: Diferentes tipos de reatores trifásicos e suas peculiaridades. a) Reator com recirculação. b) Reator mecanicamente agitado. c) Reator tipo coluna de bolhas ( <i>Luna, 2000</i> ). .....43 | 43 |
| Figura 7: Padrão de fluxo em um reator com chicana cruciforme.....44   | 44 |
| Figura 8: Diagrama Esquemático da Aparelhagem Experimental.....55  | 55 |
| Figura 9: Programação da temperatura do cromatógrafo. ....57   | 57 |
| Figura 10: Curva Analítica de Calibração do Fenol.....58   | 58 |
| Figura 11: Cromatograma do fenol. ....59   | 59 |
| Figura 12: Difratoograma de raios-X da MCM-41 calcinada. ....62  | 62 |
| Figura 13: Espectrometria de infravermelho para MCM-41 sem sofrer calcinação. ....63   | 63 |
| Figura 14: Espectrometria de infravermelho para MCM-41 calcinada. ....64   | 64 |
| Figura 15: Espectro de Infravermelho para o Catalisador Cu-MCM-41. ....64  | 64 |
| Figura 16: Superfície de resposta descrita no caso do CO <sub>2</sub> .....70  | 70 |
| Figura 17: Valores previstos versus valores experimentais para o CO <sub>2</sub> .....71   | 71 |
| Figura 18: Superfície de resposta descrita para o fenol.....72   | 72 |
| Figura 19: Deslocamento catalisador CuO.ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....73   | 73 |
| Figura 20 : Valores previstos versus valores experimentais para o fenol .....74  | 74 |
| Figura 21: Superfície de resposta descrita para o CO <sub>2</sub> .....78  | 78 |
| Figura 22: Valores previstos versus valores experimentais para o CO <sub>2</sub> .....79   | 79 |
| Figura 23: Superfície de resposta descrita no caso do fenol.....80   | 80 |
| Figura 24: Valores previstos versus valores experimentais para o fenol .....80   | 80 |
| Figura 25: Evolução dinâmica da conversão do fenol em CO <sub>2</sub> .....82  | 82 |
| Figura 26: Efeito da Pressão de oxigênio na formação de CO <sub>2</sub> .....82  | 82 |

## LISTA DE TABELA

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Propriedades físico-químicas do fenol.....   | 20 |
| Tabela 2: Resultado da determinação da concentração de elementos.....  | 61 |
| Tabela 3: Fatores e níveis do planejamento fatorial.....   | 65 |
| Tabela 4: Resultados do planejamento fatorial do CuO.ZnO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....                | 66 |
| Tabela 5: Estimativas de efeitos produzidos CuO.ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....                      | 67 |
| Tabela 6 : Fatores e níveis do planejamento fatorial.....  | 70 |
| Tabela 7:Resultado do experimento Fatorial 2 <sup>3</sup> para o CuO.ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .... | 68 |
| Tabela 8: Estimativas de efeitos produzidos CuO.ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....                      | 68 |
| Tabela 9: Catalisador CuO.ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> deslocamento .....                                | 69 |
| Tabela 10: Experimento final catalisador CuO.ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                          | 70 |
| Tabela 11: Resultados do planejamento fatorial, realizado no estudo<br>do Cu-MCM-41.....                       | 74 |
| Tabela 12: Estimativas de efeitos produzidos Cu-MCM-41.....  | 75 |
| Tabela 13: Fatores e níveis do planejamento fatorial.....  | 75 |
| Tabela 14 Resultado do experimento Fatorial para o Cu-MCM-41 .....   | 76 |
| Tabela 15: Estimativas de efeitos produzidos Cu-MCM-41.....  | 80 |
| Tabela 16: Catalisador Cu-MCM-41 deslocamento.....   | 77 |
| Tabela 17: Experimento final catalisador Cu-MCM-41 .....   | 78 |

## NOMENCLATURA

Esta seção contém os símbolos e abreviaturas empregadas em todo o trabalho.

| <b>Símbolo</b>  | <b>Descrição</b>  |
|-----------------|---|
| POA             | Processo oxidativos avançados   |
| EPA             | <i>Enviromental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)</i> |
| ATSDR           | <i>Agency for Toxic Substances and disease registry</i>               |
| DQO             | Demanda química de oxigênio   |
| COT             | Conversão do carbono Orgânico Total                                   |
| RCBR            | Reator de cesto rotativo  |
| <i>pol</i>      | Poluente modelo   |
| PIB             | Produto interno bruto   |
| E               | Energia de ativação da reação   |
| IUPAC           | <i>International Union of Pure and Applied chemistry</i>              |
| AP              | Alta Pressão  |
| FID             | <i>Flame Ionization Detector</i>                                      |
| R <sup>2</sup>  | Coefficiente de correlação  |
| FTIR            | Infravermelho com Transformada de Laplace                             |
| DRX             | Difração de Raios-X   |
| μm              | Mícron  |
| Kj              | Quilojoule  |
| mol             | Moles   |
| R <sub>A</sub>  | Taxa de reação  |
| -r <sub>A</sub> | Taxa de desaparecimento   |

|                |   |
|----------------|---|
| ln             | Logaritmo neperiano   |
| cat            | Catalisador   |
| t              | Tempo   |
| T              | Temperatura   |
| s              | Segundos  |
| rpm            | Rotações por minutos  |
| mg             | Miligramas  |
| MPa            | Mega-pascal   |
| bar            | Unidade e Pressão do sistema inglês equivalente a 0,98 atm. |
| O <sub>2</sub> | Oxigênio  |
| N <sub>2</sub> | Nitrogênio  |
| UFBA           | Universidade Federal da Bahia                               |

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A conferência de águas das nações unidas, realizada em 1977, pode ser considerada como marco inicial das discussões, em esfera mundial sobre, os problemas relacionados à água para consumo e condições sanitárias adequadas para o ser humano.

Em Janeiro de 1992, na Conferência Internacional de Água e Meio Ambiente, realizada em Dublin, Irlanda, já alertava sobre a escassez e o mau uso da água como fatores de grande e crescente risco ao desenvolvimento sustentável e à proteção do meio ambiente. Deste debate, resultou um documento, que ficou conhecido como, a Declaração de Dublin, onde claramente se destaca que os problemas relacionados à gestão de recursos hídricos não são de natureza especulativa e necessitam de uma ação imediata e definitiva em diversos níveis.

Atualmente, a quantidade de água potável disponível encontra-se cada vez mais escassa na natureza, o aumento da população e o crescimento industrial levam a um maior consumo e também ao aumento dos despejos de efluentes, tanto domésticos quanto químicos. Em muitos casos, os resíduos aquosos, contêm combinações orgânicas em concentrações muito pequenas, de forma que a recuperação dos produtos não é viável economicamente. Contudo, as transformações das moléculas nocivas em espécies menos agressivas ao meio vem proporcionando uma alternativa viável de tratamento para as indústrias. Neste sentido, algumas tecnologias foram desenvolvidas no intuito de reduzir, ou até mesmo eliminar, a carga poluente das diversas correntes líquidas industriais ou domésticas.

Uma das tecnologias mais importante e capaz de eliminar completamente os compostos orgânicos de correntes líquida é a oxidação úmida catalítica. Os processos envolvidos com a oxidação úmida geralmente trabalham com pressão e temperatura elevadas e por isso apresentam alto custo operacional. Entretanto, alguns trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de desenvolver novos catalisadores que podem tornar este processo mais viável economicamente.

Os catalisadores mais empregados na oxidação catalítica são baseados em metais nobres, óxidos metálicos e sais metálicos e seus complexos. Os catalisadores mássicos, como o  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  têm demonstrado boa atividade na

decomposição de moléculas orgânicas, fazendo parte inclusive de sistemas catalíticos heterogêneos, já os catalisadores impregnados com cobre, como é o caso da peneira molecular Cu-MCM-41, são poucos estudados possibilitando assim estudos com esse material.

As peneiras moleculares têm vasta aplicação na indústria química, como no craqueamento catalítico nos processos petroquímicos, cujo uso foi iniciado em 1960; na conversão de álcoois em hidrocarbonetos, realizada pela primeira vez por *Mattox* (1962) e na isomerização de xilenos, produzindo o p-xileno, que é um dos importantes intermediários químicos requeridos em larga escala para produzir fibras sintéticas de poliéster. A Cu-MCM-41 é uma peneira molecular que tem como vantagens, alta área específica, tamanho do poro de 2-10nm e estabilidade térmica. Esses catalisadores sólidos têm despertado grande interesse no meio científico, pois podem participar de inúmeras reações formando um carbânion como intermediário, (*POUBEL, 2007*).

Com o objetivo de contribuir com o desenvolvimento da oxidação úmida catalítica, serão comparados neste trabalho dois sistemas catalíticos distintos: a) CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que é um catalisador comercial amplamente utilizado, e b) Cu-MCM-41, catalisador não muito estudado, apresentando poucas pesquisas nos processos de oxidação. O meio reacional considerado envolve uma solução aquosa de fenol que possui elevada toxidez e odor que o torna de alto risco para a saúde do homem e meio ambiente.

## CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DA LITERATURA

### 2.1 Introdução

O crescente aumento da poluição das águas, ocorrido nos últimos anos, tem sido acompanhado de um grande avanço nas pesquisas relacionadas ao tratamento de águas contaminadas. Para o tratamento de efluentes industriais, hospitalares contendo compostos orgânicos tóxicos, nos quais o tratamento biológico não é aplicável, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como uma alternativa para a decomposição de substâncias orgânicas tóxicas, baseadas na geração, de radicais livres, sendo o mais importante a hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), (*MURANAKA et al., 2006*).

Os compostos orgânicos estão presentes na manufatura de diversos produtos, dos mais variados ramos como nas industriais químicas, petroquímicas, farmacêuticas. Muitas vezes seus efluentes são lançados em ambiente aquático sem tratamentos adequados, alterando as condições físicas, químicas e biológicas desse meio. Com a demanda crescente pela reutilização da água e o aumento do rigor das leis que regulamentam as emissões de poluentes no meio ambiente, torna-se necessário a transformação dos resíduos industriais em substâncias cada vez mais biodegradáveis.

*Metcalf e Eddy (1991)* estudaram o tratamento de resíduos orgânicos por lodo ativado, que apesar da sua simplicidade e de seu baixo custo, operacional apresenta resultados satisfatórios apenas para pequenas concentrações de compostos orgânicos. O principal fator desta limitação é a baixa biodegradabilidade e alta toxidez de alguns compostos orgânicos quando em concentrações elevadas,



agindo como verdadeiros antibióticos. Para resolver este problema, costuma-se diluir os efluentes nas bacias de equalização com grande volume de água. Segundo *Fortuny et al (1995)* esta solução é pouco aceitável do ponto de vista ambiental e econômico.

Outras tecnologias foram desenvolvidas com o objetivo de eliminar lançamentos de resíduos orgânicos em mananciais aquáticos. Dentre elas tem-se:

- Oxidação Biológica;
- Oxidação química;
- Air Stripping;
- Incineração;
- Adsorção;
- Oxidação catalítica em fase aquosa, em condições rigorosas de pressão (60 - 70 bar) e temperatura de (200 – 350°C);
- Oxidação catalítica em condições supercríticas (temperatura e pressão acima, respectivamente de 374°C e 220 bar);
- Oxidação catalítica em fase aquosa,

A oxidação química é realizada mediante a utilização de compostos oxidantes, como compostos clorados, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dentre outros *Yamamoto et al. (1979)*. Este tipo de tratamento apresenta altos custos em decorrência da grande quantidade de reagentes utilizados. Além disso, poderá ocorrer simplesmente “troca” de poluentes. Compostos fenólicos ao reagirem com compostos clorados, por exemplo, podem levar à formação de clorofenóis, responsáveis por desenvolverem linfomas e leucemia em animais de laboratório (*BERNARDO, 1993*).

A incineração também é uma tecnologia inadequada devido aos subprodutos tóxicos formados pela combustão, além de contar com grande consumo de energia (HEIMBUCH & WILHELMI, 1985).

A adsorção, semelhante á incineração, transfere o contaminante do meio líquido para o sólido, não resolvendo diretamente o problema de contaminação do meio, Charest & Chornet (1976).

A utilização da oxidação catalítica em fase aquosa em condições rigorosas de pressão e temperatura e a oxidação total em condições supercríticas, surgem como tecnologias que muitas vezes eliminam completamente os resíduos orgânicos. O empecilho desta tecnologia reside nas condições de operação que geram altos custos energéticos, Vieira (2005).

Vieira (2005) estudou a oxidação de soluções aquosas de compostos orgânicos, com catalisadores sólidos, atmosfera de oxigênio e condições moderadas de reação.

A literatura apresenta diversas referências sobre a oxidação catalítica em fase aquosa, com efluente modelo e contendo apenas um composto orgânico. Pintar et al, (1997) & Akyurtlu et al, (1998) realizaram estudos sobre a oxidação do fenol, alcançando conversões de 90%, com tempos de reação inferiores a 80 min, evidenciando a eficácia deste tratamento.

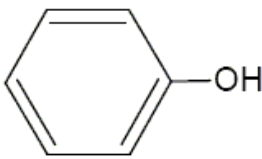
## 2.2. Propriedades e Toxicidade do Fenol

Fenol é um composto inflamável, corrosivo, higroscópico, com volatilidade inferior a da água pouco solúvel ou insolúvel em água. É também conhecido como hidroxibenzeno, benzenol, álcool fenil ou fenil hidróxido. No estado puro, se apresenta como um sólido incolor, com odor forte característico, detectável em concentrações muito baixas (40g/L no ar e 1-80 mg. L<sup>-1</sup> em água (EPA 2000). EPA (Environmental Protection Agency) recomenda como limite máximo 3,5 mg fenol / L em águas superficiais, para proteção das pessoas da contaminação da água e de peixes.

De acordo com a Resolução CONAMA nº. 20 (1986) os índices de fenol permitidos em águas doces Brasileiras variam na faixa de 0, 001-1,0 mg. L<sup>-1</sup> de acordo com as classes das águas.

Algumas propriedades físico-químicas do fenol encontram-se listadas na Tabela 1 (EPA, 2000).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do fenol

| Propriedades                     | Dados   |
|----------------------------------|---|
| Estrutura química                |  |
| Fórmula empírica                 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O   |
| Massa molar (g/mol)              | 94,12   |
| Ponto de fusão (°C)              | 43,00   |
| Ponto de ebulição (°C)           | 181,80  |
| Pressão de vapor (mm Hg, 25°C)   | 0,35  |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )   | 1,06  |
| Solubilidade em água (g/L, 25°C) | 87,00   |
| pK <sub>a</sub>                  | 9,89  |

*Fonte: EPA (2000)*

O fenol é altamente irritante á pele, aos olhos e às membranas mucosas em humanos depois de um curto período de inalação ou exposição dermal. Segundo a EPA (2000) é considerado tóxico aos humanos em concentração de 13mg/kg corporal e fatal quando se encontra 10,0g no organismo. A capacidade produtiva de fenol no Brasil passará de 195 mil para 245mil t/ano até o final de 2008. Os principais motivos dessa estimativa são: a) ampliações do consumo de produtos elaborados com base em fenol, como resinas de fundição, abrasivos e resinas para madeiras b) fabricação de bifenol e de intermediários para poliamida (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 2007).

## 2.3 Reação de Oxidação do Fenol

### 2.3.1 Mecanismo de Reação

Um dos pontos fundamentais para o estudo da oxidação catalítica de compostos orgânicos em meio aquoso é o conhecimento das rotas pela qual a reação processa-se. Isto oferece a possibilidade de variar as condições do processo de oxidação no sentido de atingir a completa degradação dos contaminantes orgânicos, ou de possibilitar a produção preferencial de um determinado produto.

Em comparação com numerosos estudos para líquidos orgânicos, poucos conceitos relativos a mecanismos, foram publicados para oxidação catalítica de combinações orgânicas em soluções aquosas (*Sadana & Katzer, 1974*). Atualmente são muitos os estudos relacionados com líquidos orgânicos, possibilitando assim um melhor entendimento da reação de oxidação catalítica.

O estudo das reações de oxidação total de compostos orgânicos em fase aquosa, utilizando catalisadores sólidos, apresenta dificuldades, em razão de possuírem mecanismos complexos, com a produção de diversos compostos intermediários durante o curso da oxidação, (*Vieira, 2005*).

A oxidação homogênea não catalisada ocorre através de radicais livres, apresentado dois períodos consecutivos e inter-relacionados: a) período de indução, que corresponde ao tempo necessário para estabelecer uma concentração constante de hidroperóxido, b) período estacionário, que envolve a decomposição de hidroperóxido em radicais e o envolvimento destes radicais na reação de oxidação (*Robertson & Waters, 1948*).

Porém, o mecanismo de radicais livres também ocorre, segundo *Levec & Pintar (1995)*, na oxidação catalítica de fenol em soluções aquosas, utilizando o óxido de cobre como sítio ativo. Neste caso a reação considera inicialmente radicais livres sobre a superfície do catalisador, seguida da propagação por via homogênea e a terminação tanto homogênea quanto heterogênea.

Os sais de metais de transição (Cu, Cd, Cr) com baixas concentrações são frequentemente utilizados como catalisadores na oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida.

O período de indução observado nos testes experimentais sugere que a oxidação catalítica do fenol ocorre pelo mecanismo homogêneo-heterogêneo de radicais livres. Esta hipótese tem suporte na evidência experimental de que a taxa de reação é acelerada significativamente quando pequenas quantidades de  $H_2O_2$  (0,1% em peso) são adicionados à solução de fenol, antes do início da reação.

Alguns pesquisadores como *Otha et al (1880)* e *Vogel et al (1999)* estudaram a degradação do fenol e propuseram alguns caminhos reacionais que apresentam como produto final da oxidação  $CO_2$  e  $H_2O$ .

*Otha et al (1980)* em estudos realizados com dois tipos de reatores catalíticos, um leito de lama e outro de cesto rotativo, utilizando  $CuO$  (10%) sobre alumina como catalisador, conseguiram identificar compostos intermediários como a p-hidroquinona, o pirocatecol, os ácidos maleíco e oxálico (Figura 1).

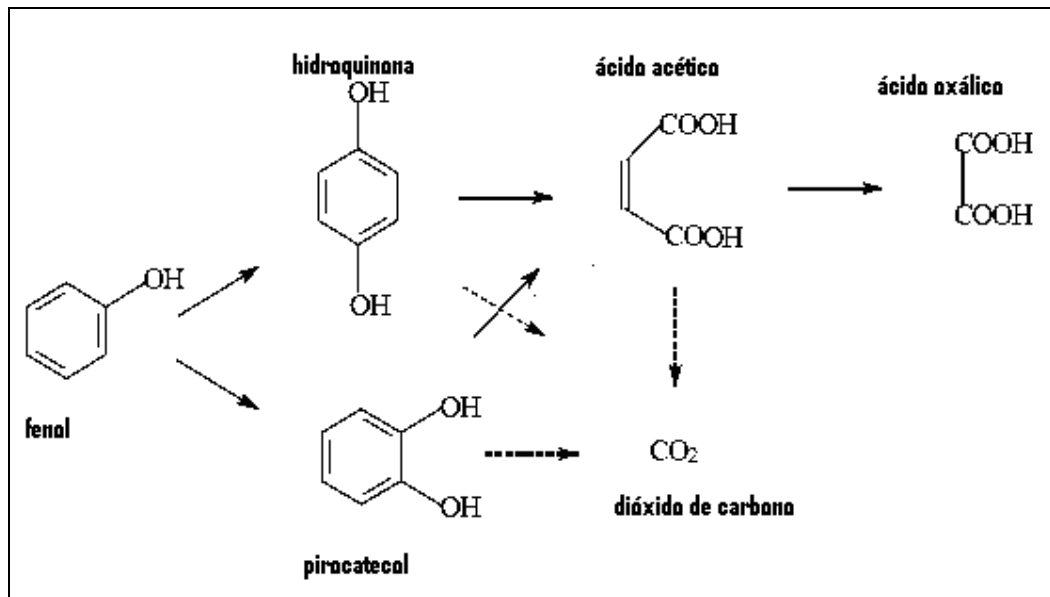


Figura 1: Mecanismo de reação simplificado da oxidação do fenol (Otha et al, 1980).

Vogel et al (1999), apresentaram um esquema reacional simplificado para a reação de oxidação do fenol em reator leito de lama conforme mostra Figura 2. Neste mecanismo, os polímeros foram formados por duas reações que acontecem na fase líquida:

1- polimerização através da adição do aldeído C-2 ao fenol.

2- polimerização do aldeído C-2.

De acordo com os autores, os polímeros foram formados principalmente pela primeira reação.

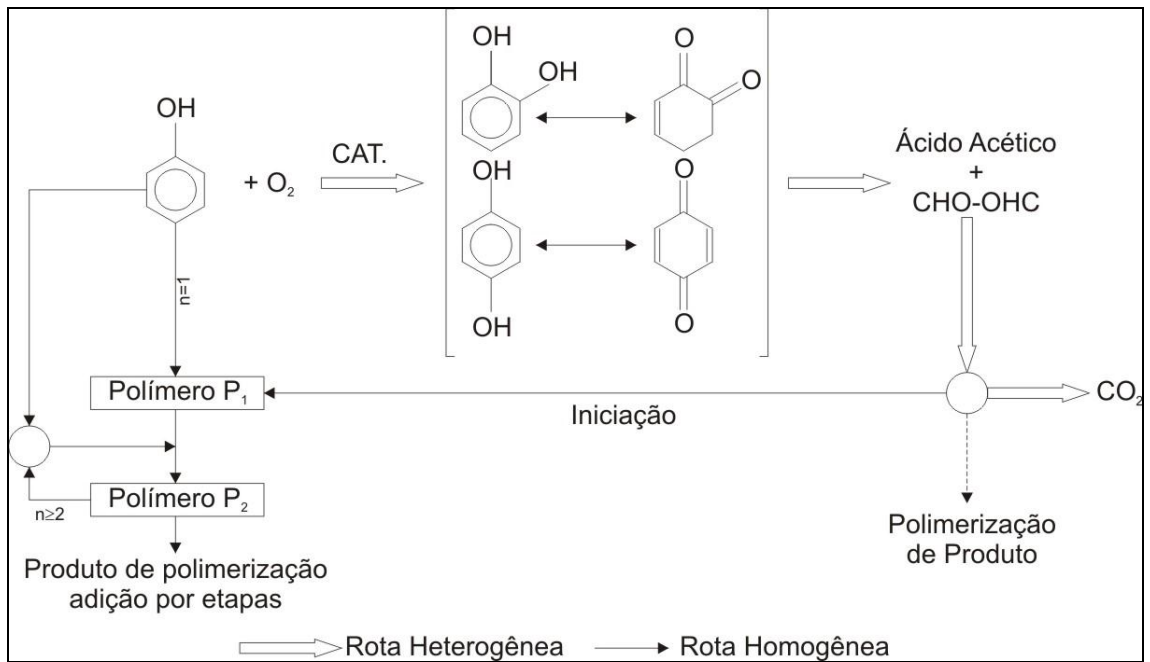


Figura 2: Mecanismo de reação simplificado da oxidação do fenol em reator de lama (Vogel et al, 1999).

Sadana & Katzer (1974), assumindo que o catalisador ativa diretamente as moléculas reagentes e facilita a sua decomposição em radicais, propuseram o mecanismo reacional ilustrado na Figura 3. Este mecanismo refere-se à oxidação de fenol com o catalisador de óxido de cobre suportado em alumina.



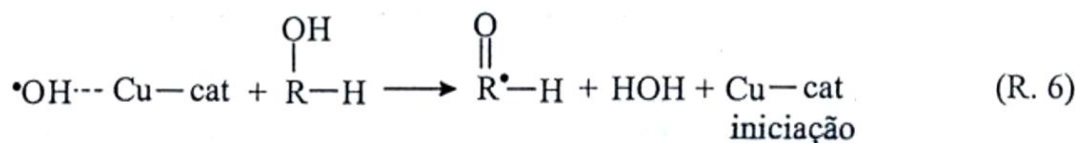
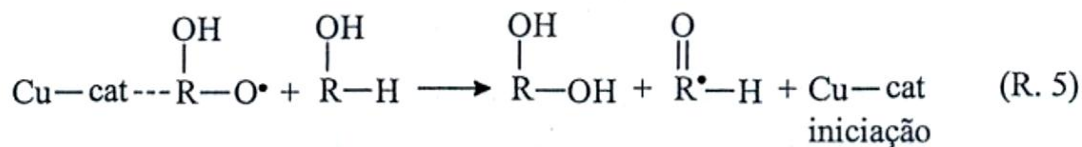
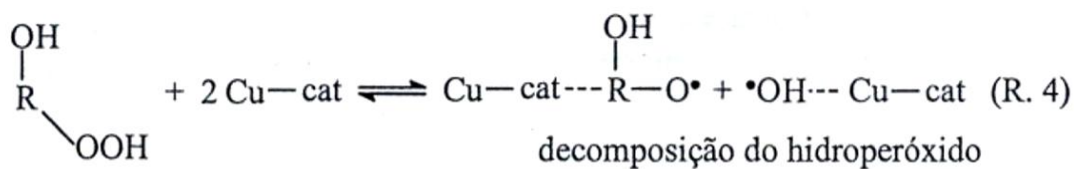
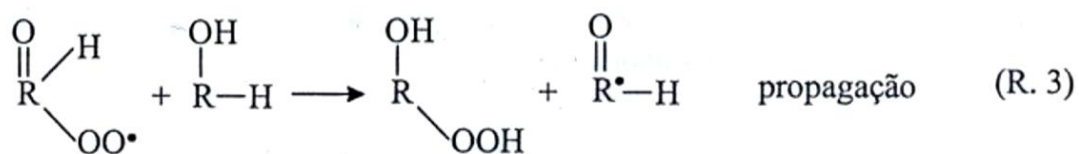
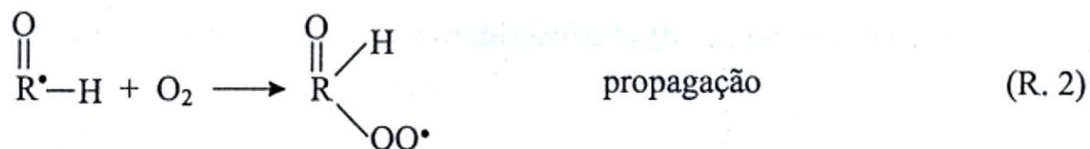
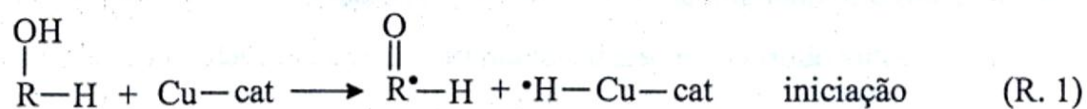


Figura 3: Mecanismo reacional para a oxidação de fenol utilizando como catalisador o óxido de cobre suportado em alumina, *Sadana & Katzer (1974)*.

Nas reações descritas na Figura 3, RH-OH se refere ao fenol, RH-O ao radical fenoxi e RHO-OO· ao radical peróxido, onde - OO pode estar localizado tanto na posição orto quanto na para.

Após a formação dos radicais, mediante a retirada do hidrogênio da hidroxila (R.1), estes podem reagir com o oxigênio da fase líquida, gerando os radicais peróxidos (R.2). Os radicais podem então, reagir com o fenol, formando os hidroperóxidos fenólicos (R.3).

A decomposição do hidroperóxido (R.4) ocorre rapidamente e é tipicamente a maior fonte de radicais nas oxidações de hidrocarbonetos, durante o período autocatalítico.

*Devlin & Harris (1984)* estudaram a oxidação não catalisada do fenol em fase aquosa, com oxigênio dissolvido, a altas temperaturas (150-225°C) e propuseram um caminho com diversos intermediários, chegando alguns deles a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, (Figura 4). Os autores verificaram que, em presença de água, o oxigênio é capaz de realizar três diferentes tipos de reação de oxidação: a) o oxigênio pode substituir o anel aromático formando a hidroquinona, b) o catecol e as respectivas quinonas (para e orto); c) pode ser capaz de atacar as duplas ligações para formar compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos.

Intermediários alifáticos, tais como os ácidos malêico e acrílico, e produtos finais, como os ácidos fórmico e acético, foram encontrados na maioria das reações de oxidação de fenol com oxigênio, em diferentes razões molares de fenol/ oxigênio, (*Devlin e Harris 1984*).

A formação de hidroquinona atinge durante a reação um valor máximo de aproximadamente 30%, enquanto que a de catecol não ultrapassa a 8%. Isso indica que quando a quantidade de fenol é igual ou superior a de oxigênio (fenol/ oxigênio

≥1), o caminho preferencial observado na reação de oxidação do fenol é o da formação da hidroquinona.

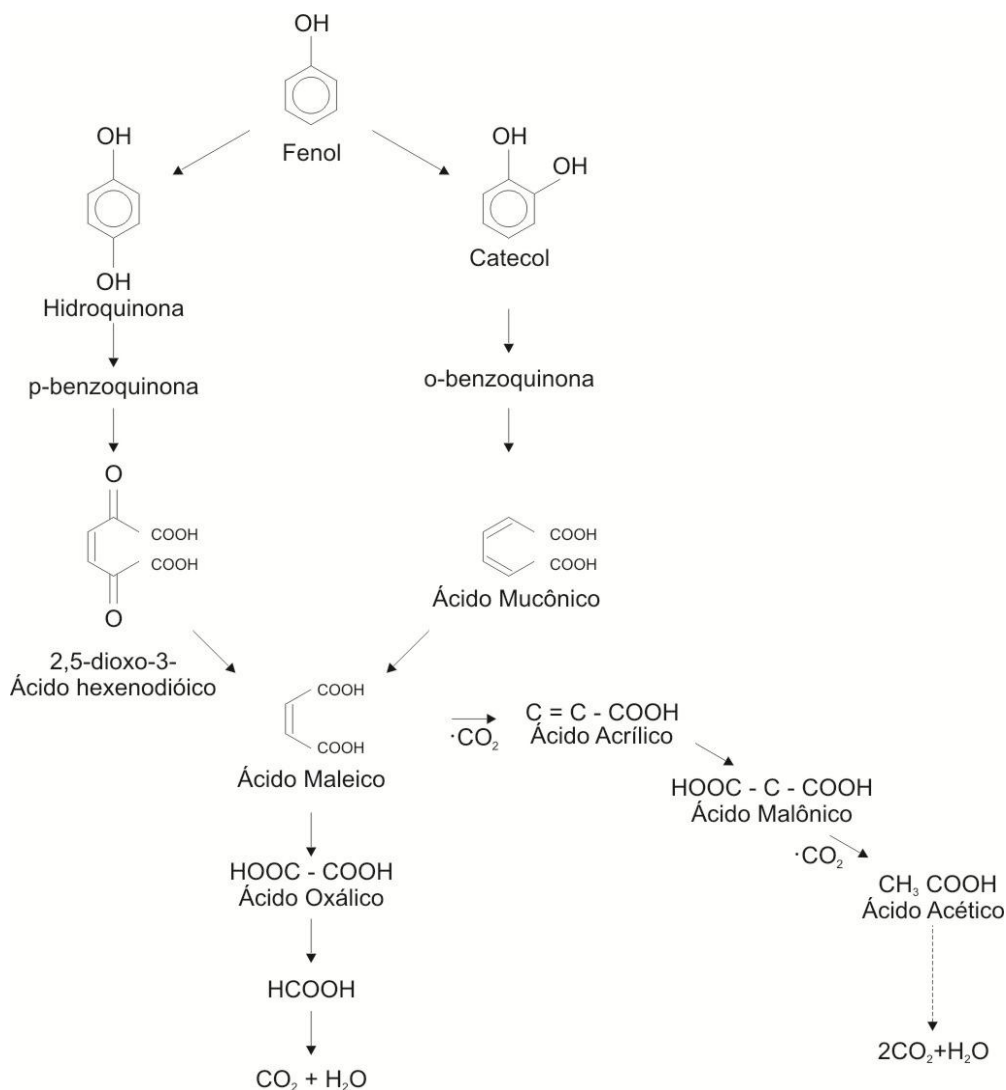


Figura 4: Esquema simplificado para oxidação do fenol, ( Devlin & Harris1984).

*Pintar et al. (1997)*, estudando a oxidação do fenol, supuseram que o catalisador ativa ambos os reagentes, o fenol e o oxigênio, sendo que cada uma das etapas de ativação requer diferentes sítios ativos da superfície do catalisador. Acredita-se que o fenol seja adsorvido exclusivamente sobre os sítios ativos nos seus estados mais elevados de oxidação, através de um ciclo redox de superfície e da remoção do hidrogênio da hidroxila, gerando assim os radicais fénoxi, (*Sadana &*

*Katzer, 1974*). Já o oxigênio provavelmente deve ser adsorvido nos íons ativos  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^+$  ou  $\text{Co}^{2+}$  (no caso de catalisadores óxidos formados por esses elementos).

### **2.3.2 Efeitos dos Parâmetros Operacionais sobre a Eficiência do Processo**

Com base na literatura existente em oxidação total de compostos orgânicos, os parâmetros operacionais importantes, que afetam a eficiência do processo de oxidação catalítica de compostos orgânicos são a temperatura, a pressão parcial de oxigênio, o pH da solução, a concentração de catalisador e a concentração inicial da solução.

#### **2.3.2.1 Efeito da Temperatura**

A temperatura é a variável operacional mais importante do processo. Usualmente, sistemas catalíticos não são operados à temperatura ambiente, isso faz com que o processo tenha como principal objetivo o controle eficaz dessa variável.

*Pintar et al, (1997)* realizaram estudos com um catalisador comercial ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o qual foi pré-tratado em uma corrente de  $\text{O}_2$ , por duas horas, na temperatura de 1133K. Nos primeiros experimentos, todas as condições operacionais foram mantidas constantes, variando apenas a temperatura. Como resultados, verificaram que uma corrida que levava 350 minutos para consumir todo fenol da solução a 378K, passava para meros 50 minutos quando a temperatura era elevada para 403K.

*Lin & Ho (1996)*, utilizando sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) e nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) como catalisadores, trabalharam com uma ampla faixa de temperatura. Observou que um aumento significativo de DQO ocorria quando a temperatura era elevada de  $175^\circ\text{C}$  para  $200^\circ\text{C}$  para temperaturas entre  $200^\circ\text{C}$  e  $260^\circ\text{C}$  o incremento na remoção de DQO foi de apenas 6%.

Estes resultados experimentais constataam que a temperatura é uma das variáveis mais importantes do processo de oxidação catalítica, e que o controle da mesma implica em uma melhor eficiência do processo.

#### **2.3.1.2 Efeito da pressão parcial de oxigênio**

A presença de oxigênio no processo permite a oxidação do fenol e possibilita assim um meio reacional propicio à degradação da espécie orgânica.

*Fortuny et al. (1995) & Pintar et al. (1997)* em estudos realizados chegaram à conclusão que ganhos significativos no decaimento da concentração do fenol foram obtidos com o aumento da pressão parcial do  $\text{O}_2$ . Esta influência da pressão parcial de oxigênio reacional possibilita uma maior degradação do composto orgânico, garantindo assim a uma maior eficiência da reação.

### **2.3.1.3 Efeito do pH da solução**

Algumas contradições aparecem com relação ao efeito do pH da solução. *Pintar & Levec (1994)*, mudando o pH da solução que continha um catalisador comercial de CuO, ZnO e Co, o qual foi pré-tratado em uma corrente de O<sub>2</sub> por duas horas à temperatura de 1133K, variaram o pH da solução, adicionando hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. Verificou-se que a taxa da reação era afetada pelo valor de pH, em torno 11. Este resultado reforça a hipótese do envolvimento de radicais livres, já que as reações de formação destes, na fase líquida são tipicamente dependentes do pH.

*Sadana & Katzer (1974)*, a partir de experimentos com catalisador de óxido de cobre (CuO) suportado em  $\gamma$ -Alumina, obtiveram um valor máximo da taxa de reação trabalhando em pH ácido, em torno de 4, divergindo, portanto dos primeiros autores.

*Pintar & Levec (1994)*, justificaram os resultados discrepantes, como sendo fruto das diferentes situações físicas empregadas no experimento; estes autores utilizaram um reator de leito fixo enquanto *Sadana & Katzer*, um reator de leito de lama.

### **2.3.1.4 Efeito da concentração do catalisador**

A concentração do catalisador de maneira geral, não existe um consenso a respeito de sua influência na reação.

Vários são os estudos feitos para determinar a influencia da concentração do catalisador na taxa de reação, porém há uma divergência entre os resultados encontrados.

Em pesquisas feitas por *Sadana & Katzer (1974)*, trouxe a luz que durante o período de indução, a taxa inicial da reação diminui bastante à medida que é aumentada a concentração do catalisador, até atingir um valor no qual este parâmetro passa a não mais influenciar.

*Otha et al (1980)*, sugerem que a taxa global decresce com o aumento da concentração do catalisador. *Akyurtlu et al (1998)* afirmam que a extensão do período de indução, aumenta com o aumento da razão catalisador/fenol, em concordância com *Sadana & Katzer*.

#### **2.3.1.5 Efeito da Concentração inicial da solução**

*Hamoudi et al. (1998)*, pesquisaram o efeito da concentração inicial de fenol em um reator tipo leito de lama, utilizando  $Pt/Al_2O_3$  e  $Mn/Ce$  como catalisadores e verificaram que, ao manter-se se os demais parâmetros constantes, o aumento da concentração inicial de fenol, leva a uma menor conversão.

*Savage & Yu (1999)*, estudaram o efeito da concentração inicial de fenol sobre a taxa de reação, em um reator leito fixo utilizando  $MnO_2$  como catalisador. Segundo os autores, altas concentrações de fenol alimentadas ao reator resultam em aumento da conversão e da taxa de reação, com os demais parâmetros operacionais mantidos constantes.

Fica evidente a grande divergência nos trabalhos apresentados pelos autores acima, mas o que acontece na maioria das vezes na pratica é que, o aumento da concentração inicial da solução aumenta consideravelmente a conversão do fenol. Os tipos de reatores também têm sua influência no processo

## 2.4 Modelos Cinéticos

Para que um reagente gasoso possa ser removido cataliticamente em produtos, torna-se necessário que seja transferido de fase gasosa para a superfície do catalisador onde é adsorvido e reage, formando um produto adsorvido. Este tem que ser desorvido e transferido à fase gasosa.

Os dados referentes aos modelos cinéticos e parâmetros cinéticos, para a reação de oxidação catalítica do fenol são poucos e divergentes.

Visando descrever a natureza das reações de oxidação total em fase líquida, alguns pesquisadores têm proposto cinéticas simplificadas, agrupando algumas espécies de forma a representar corretamente os dados experimentais. São apresentados, a seguir, modelos propostos por alguns investigadores para oxidação úmida catalítica de diversos efluentes industriais, inclusive o fenol, em presença de catalisadores sólidos.

### 2.4.1 Modelo Levec e colaboradores.

*Levec et al (1976)*, estudando a oxidação do ácido acético num reator operado a leito fixo, concluíram que esta apresenta ordem aparente de  $\frac{1}{2}$  para concentração de oxigênio e uma ordem mista em relação ao ácido acético (equação 2.1).

$$r_{CO_2} = \frac{k' C_{ac}}{1 + k'' C_{ac}} C_{O_2}^{1/2} \quad (2.1)$$



#### 2.4.2 Modelo de Levec et al.

Levec et al (1974), estudaram a cinética utilizando reator de leito de lama, e modelaram a reação dividindo-a em duas etapas, sendo uma equação representativa ao período de indução (Equação 2.2) e outro ao período estacionário (Equação 2.3).

$$-\frac{V_1}{M_c} \frac{dC_{fe}}{dt} = k_1 C_{fe} P_{O_2} \quad (2.2)$$

$$-\frac{V_1}{M_c} \frac{dC_{fe}}{dt} = k_2 C_{fe} P_{O_2}^{1/2} \quad (2.3)$$

Onde:

- $C_{fe}$  - é a concentração de fenol (gmol/cm<sup>3</sup>);
- $V_1$  - é o volume da solução (cm<sup>3</sup>)
- $M_c$  - é a massa de catalisador (g)
- $k_1$  - é a constante da reação no período de indução (cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub> atm s);
- $k_2$  - é a constante da reação no período estacionário (cm<sup>3</sup>/(atm<sup>1/2</sup> s g<sub>cat</sub>);
- $P_{O_2}$  - é a pressão parcial de oxigênio (atm).

### 2.4.3 Modelo Langmuir – Hinshelwood.

*Pintar et al. (1997)*, comprovaram que o mecanismo e a cinética das reações de oxidação catalítica são fortemente dependentes do tipo de reator utilizado. Em reatores de leito fixo (leitões trifásicos saturados de líquido) a razão volumétrica líquido /sólido é baixa, de modo que as reações de propagação que tem lugar na fase líquida não são observadas e então, o balanço de massa indica a transformação de quase todo o fenol em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Neste caso, os autores demonstraram que a taxa de desaparecimento do fenol pode ser descrita pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, para o qual a expressão proposta para a taxa intrínseca é:

$$-r_{pol} = \frac{k_r K_{pol} K_{O_2}^{1/2} C_{pol} C_{O_2}^{1/2}}{\left(1 + K_{pol} C_{pol}\right) + \left(1 + K_{O_2}^{1/2} C_{O_2}^{1/2}\right)} \quad (2.4)$$

onde o processo de adsorção do poluente modelo como também o da adsorção dissociativa do O<sub>2</sub> ocorre em diferentes tipos de sítios ativos. A subscrita “*pol*” representa o poluente modelo.

## 2.5 Catalisadores

### 2.5.1 Introdução

Desde que as indústrias químicas, petroquímicas e de petróleo relataram a utilidade do processamento catalítico, cientistas empenham-se em conhecer os

aspectos fundamentais e aplicados da catálise. A catálise é fenômeno no qual o catalisador aumenta a taxa da reação química, pela diminuição da energia de ativação sem ser o catalisador consumido.

O desenvolvimento de catálise como ciência autônoma passou por diversas fases desde que Berzelius, em 1836 criou o termo “*catálise*”, para descrever processos que eram ativados por pequenas quantidades de substâncias, dando origem a transformações químicas sem serem consumidas. Essas substâncias que permitem que transformações de matérias primas, num determinado processo químico sejam rápidas sem serem consumidos, foram denominadas catalisadores (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

A síntese de mais de 80% dos produtos químicos envolve o uso de catalisadores e os produtos derivados de reações catalíticas contribuem diretos ou indiretamente por 10-15% do PIB dos USA.

A capacidade de um catalisador aumentar a atividade catalítica de um sistema, reduzindo a energia de ativação, pode ser explicada por uma série de fenômenos sucessivos que se dão na reação catalisada. Em se tratando de catálise heterogênea, além da adsorção e da desorção de reagentes e produtos, há a formação de complexos intermediários, cujas reações são termodinamicamente favorecidas, estes porém são instáveis, transformando-se rapidamente, facilitando a reação global ao vencerem barreiras energeticamente menores em etapas sucessivas.

Segundo Figueiredo & Ribeiro (1987), na catálise heterogênea pode-se classificar os catalisadores quanto ao modo de incorporação da fase ativa:

1. Mássicos - constituídos de substâncias ativas na massa do catalisador;
2. Suportados – constituídos de suporte mais a fase ativa;

O catalisador suportado é constituído principalmente por três componentes:

Fase ativa – aquela constituída pelos sítios expostos e responsáveis pela atividade catalítica.

Promotores – são substâncias adicionadas em pequenas quantidades que atuam no sentido de aumentar a atividade da fase ativa de um catalisador. Também podem ser promotores texturais que elevam a área específica.

Suporte – são veículos para as fases ativas e promotores, que tem como característica aumentar a área da fase ativa exposta às moléculas dos reagentes, além de poderem atuar como fase ativa secundária.

As principais propriedades dos catalisadores são: seletividade, atividade, estabilidade, regenerabilidade, propriedades mecânicas, térmicas e custo.

Essas propriedades estão intimamente relacionadas a composição do catalisador e a técnica de preparação empregada.

O termo seletividade é usado para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reações simultâneas. É a propriedade mais importante do catalisador industrial, já que na maior parte dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, pretendendo-se que o catalisador favoreça um dos produtos possíveis.

A atividade do catalisador pode ser expressa pela velocidade da reação catalítica, embora outras medidas de atividade relativa também podem ser usadas como : a) a temperatura necessária para atingir uma conversão fixada , b) o tempo de contato para o qual se obtém, com um dado reator, uma conversão pré-fixada c) constantes cinéticas.

Em geral, os catalisadores sofrem uma perda de atividade ao longo de sua vida útil pelo que pode ser conveniente exprimir a atividade pelo quociente entre a

velocidade da reação nas condições atuais e a velocidade obtida com a carga de catalisador novo, medidas nas mesmas condições operatórias.

A estabilidade do catalisador é fundamental para que ele possa ter uma vida útil longa. É determinada pela estabilidade dos seus constituintes e pela sua resistência aos diversos processos de desativação entre os quais avulta a sinterização.

A forma e o tamanho dos catalisadores industriais dependem do processo a que se destinam e, sobretudo do estado físico dos reagentes. Cada tipo de reator faz exigências diferentes do ponto de vista das propriedades mecânicas do catalisador. Assim em reatores de leito fluidizado ou móvel, exige-se uma elevada resistência ao atrito, para evitar a formação de finos e reduzir as perdas de catalisador. Em reatores a leito fixo, o fator mais importante é a perda de carga através do leito, que deve ser minimizada, e que determina o tamanho mínimo das partículas a usar.

A forma e a resistência mecânica das partículas do catalisador são, pois os fatores que determinam o correto escoamento do fluido no reator.

### **2.5.2 Peneiras Moleculares**

Segundo *Baur, (1911)*, o reino mineral é abundante em exemplos de materiais porosos. A pedra-pomes é um ótimo exemplar de material poroso porque sua porosidade é evidente, mesmo sem o auxílio de equipamento ótico.

O desenvolvimento da porosidade em minerais depende de uma série de fatores que controlam a solidificação do magma. Durante a cristalização do magma em regiões de média a grande profundidade, os compostos anidros cristalizam-se

primeiramente. Isto faz com que os componentes voláteis, principalmente a água, acumule-se em zonas de cristalização subterrâneas. Esse acúmulo de componentes voláteis já foi considerado uma das causas do vulcanismo e da expulsão de lava (Baur, 1911).

A precipitação de materiais anidros e o acúmulo de água tornam o magma mais fluido, por causa do aumento do grau de dissolução de seus componentes. Além disso, compostos contendo ligações Si-O-Si e Si-Al-Si são hidrolisadas. As temperaturas e as pressões envolvidas são altas, o que acelera os processos de cristalização e aumenta ainda mais o acúmulo de água.

Duzentos anos de trabalho científico acumulado foram necessários para que McBain criasse o conceito de peneira molecular em 1932. O termo aplica-se a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais do material (Luna & Schuchardt, 2001).

A partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas assumiram a posição de catalisadores mais importantes na indústria química (Luna & Schuchardt, 2001).

As zeólitas são materiais tecnologicamente importantes e encontram aplicações em uma série de processos químicos. Sua vasta utilização em petroquímica, e na indústria de detergentes tem impulsionado a pesquisa desses materiais nas mais variadas aplicações, (Dias, 2006).

Por definição, zeólitas são compostas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e de  $\text{AlO}_4$  conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices. A substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  gera uma densidade de carga negativa estrutural que é balanceada por cátions que podem ser trocados ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ , etc.), assegurando a estabilidade do sólido. É notável

a estabilidade térmica conferida aos zeólitas quando os cátions de terras raras fazem parte de sua estrutura, contrabalanceando a carga.

Um aluminossilicato é considerado um zeólito quando tem mais de um íon alumínio por cela unitária do material. Quando isso não ocorre, o material é denominado silicalita e a presença do alumínio é considerada uma dopagem. Por outro lado, outros metais representativos, com número de oxidação +3 ou +4, podem ser incorporados à estrutura de um silicato, (*Mascarenhas, 2001*).

Devido à grande diversificação de composições disponíveis, convencionou-se chamar essa grande família de materiais micro e mesoporosos de peneiras moleculares, abrangendo, mas não eliminando, todas as denominações anteriores.

Uma das principais diferenças entre uma zeólita e qualquer outra peneira molecular está no fato de que a estrutura de uma zeólita tem que ser obrigatoriamente cristalina, enquanto que a estrutura de outras peneiras moleculares pode ser não cristalina. Outra grande diferença entre um zeólito e uma peneira molecular é que os zeólitos são constituídos apenas por átomos de Si, Al, O e um cátion qualquer, e as peneiras moleculares podem possuir outros elementos em sua composição, como por exemplo, o fósforo.

De acordo com a definição da IUPAC os materiais são classificados, quanto ao tamanho dos poros que constituem (*Cielsa & Schut, 199*)

1. Microporosos (<2nm)
2. Mesoporosos (2-50nm)
3. Macroporosos (>50nm)

As zeólitas são membros bem conhecidos da primeira classe de materiais. Zeólitas possuem excelentes propriedades catalíticas para o refino de óleo, petroquímica e síntese orgânica. Entretanto, as aplicações das zeólitas estão limitadas pelos poros relativamente pequenos, (Dias, 2006).

Foi somente em 1992 que peneiras moleculares com poros relativamente maiores foram sintetizadas. Essa família de peneiras moleculares mesoporosas ficou conhecida como M41S(Móbil 41: Synthesis) e é composta por três membros. O primeiro deles, e de síntese mais simples é um arranjo hexagonal de tubos paralelos (Figura 5a); esse membro é chamado MCM-41(Móbil Composition of Matter). Outro membro é formado por tubos organizados em um arranjo cúbico, MCM-48 (Figura 5b) e o terceiro componente dessa família é o sólido lamelar (Figura 5c) (Mascarenhas, Oliveira & Pastore ,2001).

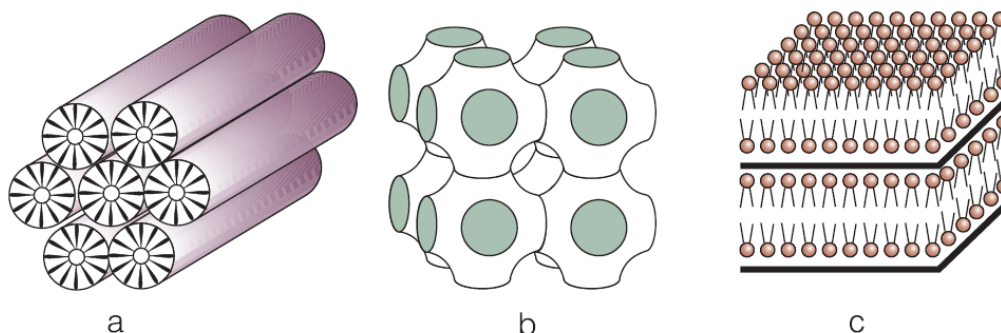


Figura 5: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas conforme Mascarenhas, Oliveira & Pastore, 2001: a.hexagonal; b.cúbica; c.lamelar.

Os canais da peneira molecular MCM-41, os poros do MCM-48 e o espaço interlamelar no material bidimensional podem ser modulados para ter de 2 a 10nm,isto é, abrangendo a maior parte da faixa destinada ao mesoporos.



Essa foi uma descoberta importante na área de peneiras moleculares, sendo comparada inclusive à síntese dos aluminosfosfato no começo da década de 1980.

Uma diferença entre essas peneiras microporosas e zeólitos está na organização das paredes desses materiais.

A sílica mesoporosa MCM-41 é um dos membros mais importantes desta família, por ser de simples preparação apresentando arranjo hexagonal de poros unidimensionais com diâmetro de 2-10 nm, áreas superficiais específicas maiores que  $700\text{m}^2\text{ g}^{-1}$  (podendo atingir valores maiores que  $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , boa estabilidade térmica, não apresenta cristalinidade, além da acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros. Estas características vêm tornado a MCM-41 um material promissor para o uso em catálise e adsorção, (*Sampaio,2005*).

A característica hidrofílica da MCM-41 facilita a adsorção de poluentes polares, como é o caso do fenol. Aplicações desses novos materiais vêm sendo pesquisadas em diversas áreas, incluindo catálise ácido-base de compostos carbonílicos, hidrocraqueamento com Ni/Mo impregnados ou suporte para enzimas lipolíticas, (*Valença, 2003*).

### **2.5.3 Catalisadores para Oxidação do Fenol**

*Akyurtlu et al. (1998)*, utilizaram catalisadores comerciais na oxidação do fenol em fase aquosa cujas composições são relacionadas a seguir:

- 35% CuO+ ZnO;
- 5- 15% CuO + 85-95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- 26% CuO + 74% Cu cromita;

- 5-10% Ba<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + < 5% C + 30-40%CuO + 60-70% ZnO;
- 8-15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1-5% C + 35 – 45% CuO + 40- 50% ZnO.

A depender das condições de operação, foi observada completa conversão do fenol em tempos inferiores a 90 min. Os autores observaram que os catalisadores mais ativos foram 26% CuO + 74% Cu cromita e 8-15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 15% C + 35 – 45% CuO +40-50% ZnO.

*Santos et al. (1999)* realizaram a oxidação catalítica do fenol em fase aquosa, utilizando um catalisador comercial de composição CuO-2(CuO). Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -CrO<sub>4</sub> Ba-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à temperatura de 400K e pressão parcial de oxigênio de atm. Altas conversões de fenol foram obtidas em tempos inferiores a 100 min.

*Pintar et al. (1997)*, avaliaram a cinética da reação de oxidação de soluções de fenol na presença de vários óxidos de metais de transição e de peneiras moleculares. Foram avaliados os seguintes catalisadores à base de materiais zeolíticos: CuZSM-5 (Si/Al: 143), CuZSM-5 (Si/Al:63), CuY e CoAlPO-5, tendo sido observado que a atividade catalítica específica das peneiras moleculares é limitada pela concentração de centros redox localizados nos micro poros ou na própria estrutura da zeólita. Embora as peneiras moleculares tenham uma concentração muito menor de metais, estas apresentam boa atividade para oxidação do fenol em fase líquida, comparável aos catalisadores à base de metais. Foi observado também, que a alta razão Si/Al do catalisador CuZSM-5 faz com que a superfície da partícula apresente um caráter hidrofóbico, aumentando a quantidade de fenol adsorvido e, conseqüentemente, sua taxa de desaparecimento.

## 2.6 Sistemas Reacionais

O reator é o equipamento onde se realizam as reações químicas, e como tal constitui o equipamento indispensável para a realização do processo químico. Os reatores utilizados em laboratório variam bastante em forma, tipo e tamanho.

Em catálise heterogênea, os reatores descontínuos são muito pouco utilizados, sendo mais comuns os reatores do tipo tubular e depois os reatores perfeitamente agitados.

A característica mais importante de um reator de laboratório é a manutenção da temperatura de reação constante. A isothermicidade é fundamental, uma vez que as constantes cinéticas são funções exponenciais da temperatura e as variações destas implicam em falsos resultados, impossibilitando uma análise correta dos dados experimentais.

No estudo da oxidação total de compostos orgânicos, na qual estão envolvidas três fases distintas, sólida (catalisador), líquida (solução do contaminante), e gás (oxigênio ou ar), são comumente utilizados dois tipos de reatores:

- Leito fixo bifásico;
- Leito de lama.

Nos reatores de leito fixo, tanto o gás oxidante quanto a fase líquida contendo o contaminante estão continuamente alimentando o reator, onde irão entrar em contato com o leito, de modo a promover a reação. As principais limitações deste

tipo de reator consistem no controle de temperatura e na possibilidade de má distribuição das fases fluidas no leito catalítico (Hamoudi *et al.*, 1998).

Nos reatores a leito de lama, o gás é continuamente borbulhado na solução que contem as partículas sólidas do catalisador em suspensão. A fase líquida deve estar em contínua agitação, para diminuir ou impedir as limitações de transferência de massa e calor. Nesses reatores é necessária a separação do catalisador, terminada a reação, implicando em tempos maiores de operação e custos. A relação massa de catalisador/massa de líquido é baixa e, como consequência, eles são particularmente interessantes em reações altamente exotérmicas, com fácil controle de temperatura. Por outro lado, como a concentração de catalisador é pequena, podem ocorrer reações homogêneas em paralelo.

Alguns tipos de reatores trifásicos podem ser visto na Figura 6. No primeiro (Figura 6a), a agitação é promovida pela circulação da fase líquida em contracorrente ao fluxo de gás.

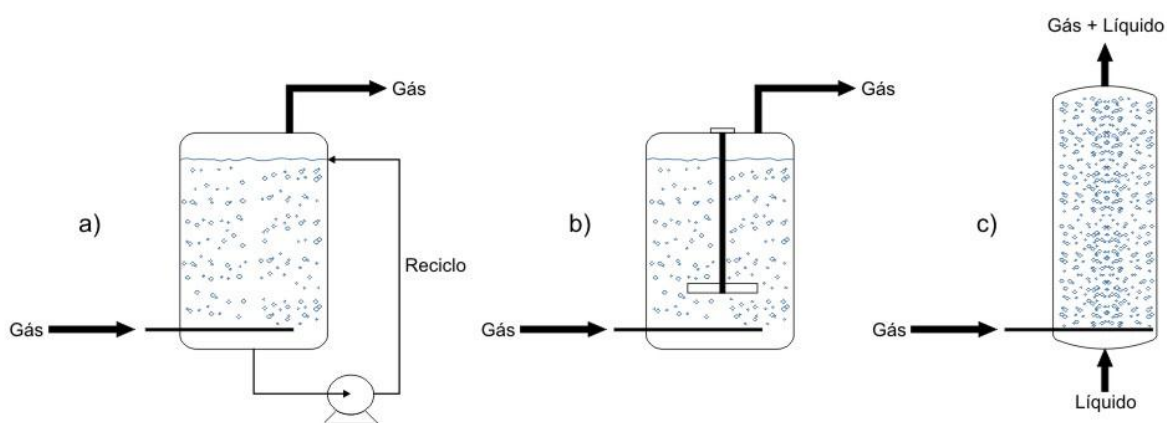


Figura 6: Diferentes tipos de reatores trifásicos e suas peculiaridades. a) Reator com recirculação. b) Reator mecanicamente agitado. c) Reator tipo coluna de bolhas (Luna, 2000).

O segundo (Figura b), trata-se de um tanque mecanicamente agitado, onde o contato entre as fases sólidas, líquida e gasosa é intensificado pela forte agitação. Neste tipo de reator a concentração e a temperatura do meio tendem a uma maior uniformidade. O terceiro (Figura c) é do tipo coluna de bolhas. Este reator tem a vantagem de promover uma maior economia de energia por dispensar a agitação mecânica. Algumas alterações foram realizadas em reatores agitados com o objetivo de melhorar o contato entre as fases. A Figura 7 ilustra um sistema citado por *Coulson & Richardson (1965)*, mostrando um agitador com chicana cruciforme no fundo do reator, que permite obter melhor dispersão. O rotor está preparado para forçar o fluido a subir; este traçado apresenta melhor fluxo axial e evita o estabelecimento de movimento de rotação do líquido.

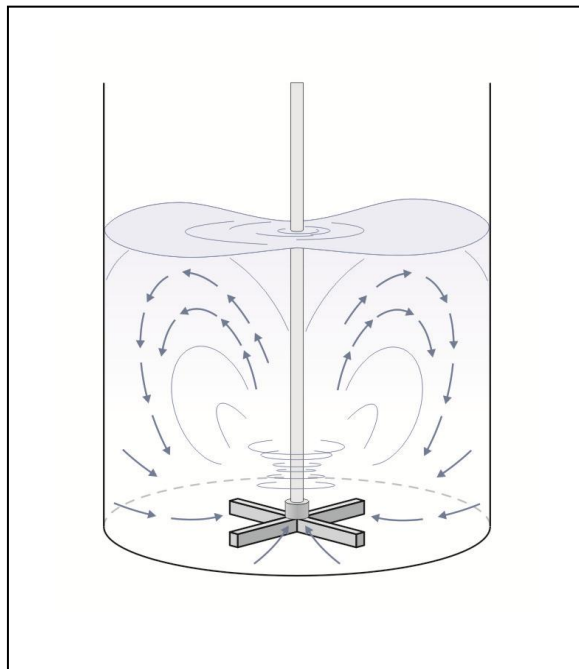


Figura 7: Padrão de fluxo em um reator com chicana cruciforme.  
(Fonte: Coulson e Richardson, 1965).

## **CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Introdução**

O projeto e a montagem de uma linha experimental para a determinação de dados cinéticos confiáveis e reprodutivos exigem uma série de cuidados e requisitos.

É de fundamental importância os cuidados com a pureza dos reagentes, limpeza dos recipientes, a calibração dos equipamentos e, principalmente, com a padronização e repetição dos procedimentos a fim de identificar os erros experimentais.

Na última década, as bases teóricas da preparação dos catalisadores tem sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje uma ciência. Dois exemplos podem ilustrar esta afirmação: a) síntese de zeólitos de estrutura cristalina com poros de abertura de alguns angstroms b) deposição de baixos teores de metal disperso quase atômicamente sobre suportes.

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para poder explicar e prever algumas de suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. Os catalisadores sintetizados neste estudo foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios – X (DRX) e fluorescência de raios – X (XRF) no laboratório raios – X do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA.

### 3.2 Preparação dos Catalisadores

Catalisadores sólidos são materiais de natureza complexa, preparados a partir de compostos químicos, geralmente inorgânicos.

As propriedades catalíticas dos catalisadores heterogêneos são fortemente afetadas por todas as etapas da preparação, bem como pela qualidade das matérias-primas utilizadas. A escolha do método de preparação depende das características físicas e químicas desejadas no material final.

O método de impregnação do suporte envolve, essencialmente, três etapas:

1. Contato do suporte com a solução que contém o precursor;
2. Secagem do suporte para remover a fase líquida;
3. Ativação do catalisador por calcinação.

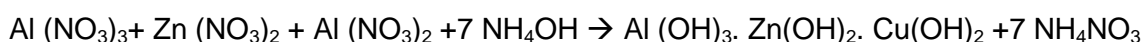
Os catalisadores empregados neste trabalho foram obtidos pelo método da co-precipitação, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (65% / 14% / 21%) e impregnação Cu – MCM-41(5% Cu), dada à facilidade de manipulação dos precursores ao longo do processo de preparação.

A escolha desses catalisadores se deve ao fato de que o catalisador CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> além de ser comercial, apresenta espécies cataliticamente ativas em processos de oxidação (*Hernández et al, 2006*). Já o catalisador Cu - MCM-41 é um catalisador pouco estudado nos processos de oxidação. Uma grande vantagem na utilização destes pode-se destacar a facilidade de sua separação, dos reagentes e dos produtos e o fato de eles não serem corrosivos.

### 3.2.1 Preparação do Catalisador CuO-ZnO –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A metodologia empregada na preparação do catalisador CuO (65%)-ZnO(14%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (21%) (percentagem teórica em peso) envolveu a técnica da coprecipitação. O gel precursor foi obtido mediante a adição simultânea de uma solução aquosa de nitrato dos metais – nitrato de cobre [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O] P.A 0,5M (*Synth*), nitrato de zinco [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O] P.A 0,5M (*Synth*) e nitrato de alumínio [Al<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O] P.A 0,5M (*Synth*) e neutralizada com uma solução de hidróxido de amônio [NH<sub>4</sub>OH] P.A 0,3M (*Synth*).

De maneira simplificada, a reação que representa a coprecipitação do precursor pode ser escrita como:



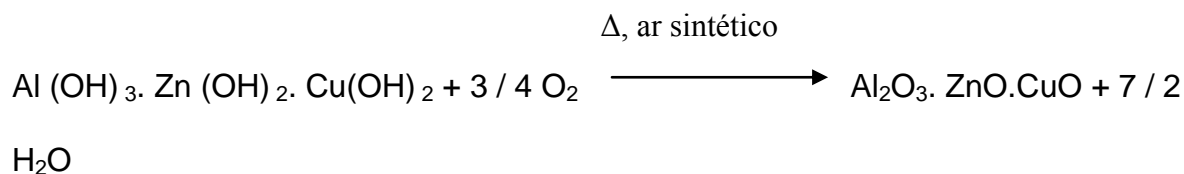
Dissolveram as massas de nitratos em 1,5L de água, juntaram as três soluções em um béquer de 4.0L para a formação de uma solução 0,5M .

Durante a obtenção do gel precursor, gotejou-se lentamente sob fluxo constante com o auxílio de um funil de separação a solução de hidróxido de amônio 0,3M. Sob agitação magnética constante o sistema foi mantido à temperatura de 70°C e a solução foi neutralizada (pH entre 6,5 - 7.0 devido ao ponto isoelétrico das espécies).

A agitação foi suspensa após completa precipitação do gel. O sistema foi deixado em repouso por 12 horas. O precipitado foi, então, filtrado à vácuo, lavado com água e seco por 12 horas a temperatura ambiente.



O precipitado foi colocado na estufa à temperatura de 100°C, onde permaneceu por 12h, sendo posteriormente triturado. Em seguida, o material foi calcinado à temperatura de 500°C sob uma corrente de ar sintético a uma vazão de 200mL/min por 12 horas, originando o catalisador, conforme reação simplificada:



### 3.2.2 Preparação do Catalisador Cu-MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico descrito em *Beck et al., (1992)* com modificações. A preparação do gel formador segue a seguinte composição molar: 1,0 SiO<sub>2</sub> Aerosil 200 (*Sigma-Aldrich*) como fonte de silício; 0,175 C<sub>16</sub>TMABr (Brometo de hexadecil trimetilamônio) (*Sigma-Aldrich*), 0,263TMAOH (Hidróxido de tetrametilamônio) (*Sigma-Aldrich*) 4,57ml de água destilada. Misturaram-se as composições molares de cada reagente em um béquer de teflon sob agitação magnética à temperatura ambiente por 2 horas, até completo envelhecimento do gel.

Após este período o gel reativo foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável revestida em teflon e submetido ao tratamento hidrotérmico por 22 h a 140°C com pressão endógena.

Após o tratamento hidrotérmico o suporte foi retirado da estufa e resfriado com banho de gelo até atingir a temperatura ambiente, em seguida, o sólido resultante foi separado da solução por filtração à vácuo. O sólido foi lavado com 250 mL de água destilada e seco em estufa por 18 h a 95°C. Posteriormente foi realizada a sua calcinação, em atmosfera de ar com vazão de 50mL por minuto, para a remoção do direcionador estrutural orgânico. A calcinação ocorreu com rampa de aquecimento que iniciou em 50° C passando para 250 °C em 70 min, permanecendo em 250 °C por 20 min, aquecendo a 370 °C em 120 min, permanecendo em 370 °C por 40 min, aquecendo a 550 °C em 60 min e permanecendo em 550 por 420 min.

Após a preparação do suporte, passou-se à fase de preparação do catalisador por impregnação onde se utilizou uma solução aquosa de nitrato de cobre como precursor. Misturou-se 6,65g de MCM-41 com a solução de nitrato de cobre 0,5 mol/L em um rota-evaporador por 20h na temperatura ambiente. O produto final foi seco em uma estufa por 20h a temperatura de 100°C. O suporte impregnado foi calcinado em um forno em uma célula de quartzo. O catalisador foi colocado na célula com adaptações em suas extremidades para entrada e saída de gás. A alimentação de gás (ar sintético) foi feita em fluxo ascendente, a uma vazão de 50mL. min<sup>-1</sup> a uma temperatura de 500°C durante 6 horas.

### **3.2.3 Caracterização dos Catalisadores**

O interesse crescente na síntese na, modificação e nas aplicações dos catalisadores gerou uma forte demanda para o desenvolvimento de métodos analíticos dos mais simples aos mais complexos, efetivos para caracterização de suas propriedades superficiais e estruturais.

A caracterização de catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder interpretar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade.

#### **3.2.3.1 Difração de raios X**

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica analítica útil para o estudo de cristais sólidos, aplicada quando o objetivo é obter informações sobre a estrutura cristalina da amostra (através de identificação das fases cristalinas até mesmo a quantidade que se apresentam na amostra).

É uma técnica fundamental para se avaliar a natureza das amostras . Permite seguir a estabilidade dos sólidos durante o tratamento . Estes materiais podem ser em pó, cristais simples, filmes finos de multicamadas, fibras ou modelos irregulares.

O princípio da técnica de raios X (DRX) é fundamentado na lei de Bragg (Eq. 2.13) e considera que a amostra realizada é constituída por uma rede cristalina, na qual os átomos são regularmente espaçados, podendo atuar como centros de difração. Além

disso, considera que os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas nos cristais.

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

(2.13)

sendo:

d, distância interplanar;

$\theta$ , ângulo de incidência do feixe;

n, número de comprimento de onda;

$\lambda$ , comprimento de onda.

O difratograma é obtido pela varredura da amostra a diferentes ângulos de incidência do feixe de raios X, ou seja, é formado a partir do sinal refletido pela amostra em um determinado ângulo  $\theta$ .

A análise de difratograma de raios X de um pó policristalino é feita com uma fonte estacionária, usualmente a radiação  $K\alpha$  do Cu e um detector móvel, os quais exploram a intensidade da radiação difratada como função do ângulo  $2\theta$  entre o feixe incidente e o difratado.

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Marca Shimadzu, Modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram registrados num intervalo de  $1$  a  $80^\circ(2\theta)$ , com uma velocidade de varredura de  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio.

### 3.2.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise química qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais e nas síntese orgânica e inorgânica moderna. A região mais utilizada é o infravermelho médio que vai de 670 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 a 14,9  $\mu\text{m}$ ) em número de onda.

Esta é uma das técnicas espectroscópicas mais comuns usadas na química inorgânica. Simplesmente, é a medida de absorção de diferentes na região do IV por uma amostra posicionada no caminho dessa radiação. A meta principal da espectroscopia no infravermelho é determinar os grupos funcionais químicos nas amostras.

Geralmente, nesta técnica, a amostra precisa ser moída até que o tamanho das partículas seja menor que o comprimento de onda da radiação, para evitar os efeitos de espalhamento de radiação.

Um das técnicas mais populares para o manuseio de amostras sólidas é o pastilhamento com KBr. Ao se usar esta técnica, um miligrama ou menos da amostra finamente moída é misturado com cerca de 100mg de pó de brometo de potássio seco. A mistura é, então, prensada em um molde especial entre 10000 e 15000 lbf por polegada quadrada (de pressão) produzindo um disco transparente. O disco é então, posicionado no feixe do instrumento para exame espectroscópico. Os espectros resultantes frequentemente exibem bandas em 3450 e 1640  $\text{cm}^{-1}$  (2,0 a 6,1  $\mu\text{m}$ ) devido à umidade absorvida.

Para as amostras analisadas foi utilizado o método KBr, utilizando-se pastilhas com uma concentração de 3%, na região compreendida entre 4000 e

500cm<sup>-1</sup>. O equipamento utilizado para realizar as análises foi de Marca ABB BOMEM, Modelo MB, Series 102.

### **3.2.3.3 Análise por fluorescência de raios X (XRF)**

A análise por fluorescência de raios -X é um método quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos devido ao fenômeno de fluorescência que constituem a amostra (*Boumans, 1989*). Esta é uma técnica não-destrutiva para todos os tipos de amostras, incluindo sólidos, pós e líquidos.

A fluorescência de raios X (XRF) foi realizada com o objetivo de determinar se o teor real de metais presentes nas amostras, possibilitando a comparação destes valores com aqueles dos catalisadores sintetizados neste trabalho, permitindo uma estimativa da eficiência do método de preparação dos catalisadores.

A quantificação foi feita em espectrômetro por fluorescência de raios-x utilizando um equipamento de Marca Shimadzu, Modelo XRF-1800. A metodologia de análise utilizou curvas de calibração. Tanto os padrões quanto as amostras foram analisados em forma de pastilhas prensadas que consistiam de uma mistura de ácido bórico e do material a ser analisado.

### 3.3 Sistema e Procedimento Experimental

Para o estudo da reação de oxidação catalítica total do fenol em fase aquosa, foi utilizado um sistema experimental com um reator em aço inoxidável do tipo Parr agitado com capacidade de 300mL( Autoclave Engineers - modelo STD). Outros equipamentos e acessórios estão ilustrados na Figura 8.

Inicialmente o reator é carregado com a solução de fenol (5g/L) em constante agitação de 500 rpm. Em seguida inicia-se a pressurização do sistema com aquecimento até a temperatura desejada (através da camisa de aquecimento elétrica, CA). O sistema é pressurizado com nitrogênio através da linha L2, estando abertas apenas às válvulas V2, V3, V7 e V8.

Alcançada a temperatura desejada, é iniciado então o borbulhamento do oxigênio, pela linha L1, estando abertas somente às válvulas V1, V3, V7 e V8. Este momento é considerado o tempo zero da reação. O controle da vazão de oxigênio é obtido com o controlador de vazão (MFC) MKS tipo 246 e o controle de pressão, através do monitoramento da pressão indicada no manômetro instalado na válvula V7 e a conseqüente regulação da válvula V8.

Os gases da saída (linha L4), oriundos da reação e os reagentes não consumidos escoam para um frasco lavador (FL), contendo uma solução saturada de hidróxido de Bário. Nesta etapa do processo, o CO<sub>2</sub> é transformado em BaCO<sub>3</sub>, proporcionando por balanço de massa a quantidade de CO<sub>2</sub> formada na reação. Durante os experimentos, é também utilizada água, á baixa vazão na serpentina de troca térmica (entrada de água “EA” e saída de água “AS”) de modo a resfriar o cabeçote do reator.

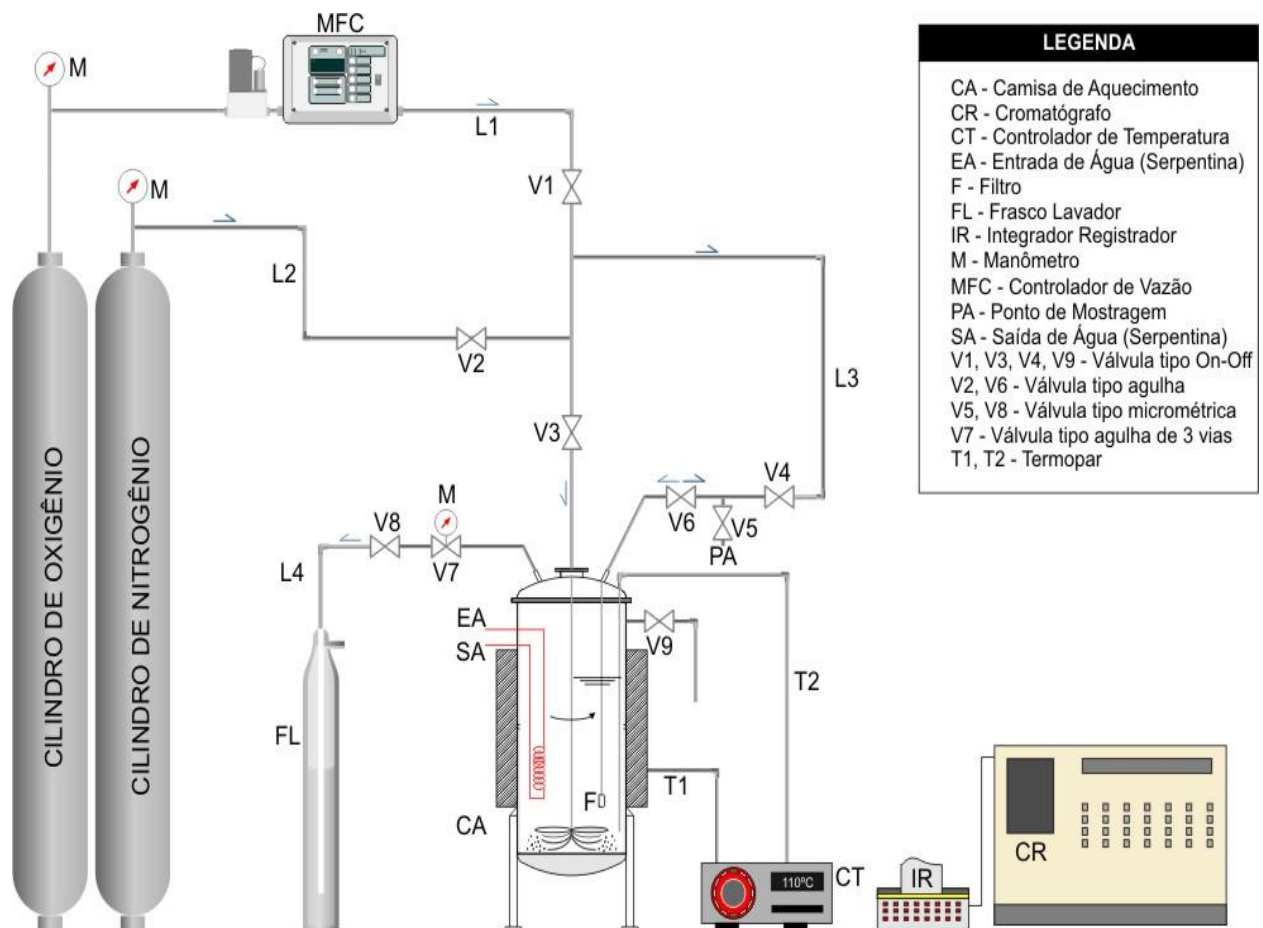


Figura 8: Diagrama Esquemático da Aparelhagem Experimental



As amostras coletadas são analisadas em um cromatógrafo (CR), de fase gasosa, modelo 3400 CX Varian, munido de detector de ionização de chama, equipado com injetor capilar modelo 1177 com razão de split 1:1 acoplado a um integrador/registrator (IR) CG. Os cromatogramas integrados são registrados por um integrador/registrator (IR) acoplado ao cromatógrafo.

A coluna cromatográfica capilar utilizada foi a CP9010 VF com , 30 m x 0,25mm ID df= 0,25 +5mEZ Guard, com filme de dimetilpolisiloxana.

Os gases utilizados foram:

- Arraste: H<sub>2</sub> AP, a vazão de 1mL / min (split 1:100).;
- Chama: H<sub>2</sub> AP, vazão de 30 mL/ min e ar sintético AP , vazão de 300 mL / min;
- Auxiliar (make-up): N<sub>2</sub> AP, vazão de 30mL / min.

A programação da temperatura do cromatógrafo é apresentada na Figura 10 que mostra a rampa adotada com temperatura inicial de 60°C, e até atingir a temperatura final de 200°C.

Os dados obtidos neste teste catalítico para a oxidação do fenol foram avaliados pela metodologia de planejamento experimental, utilizando a técnica de superfície de resposta que otimizou as respostas através da modelagem e do deslocamento. A modelagem é feita ajustando-se modelos simples (lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá

sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória em que a resposta varia de forma mais pronunciada.

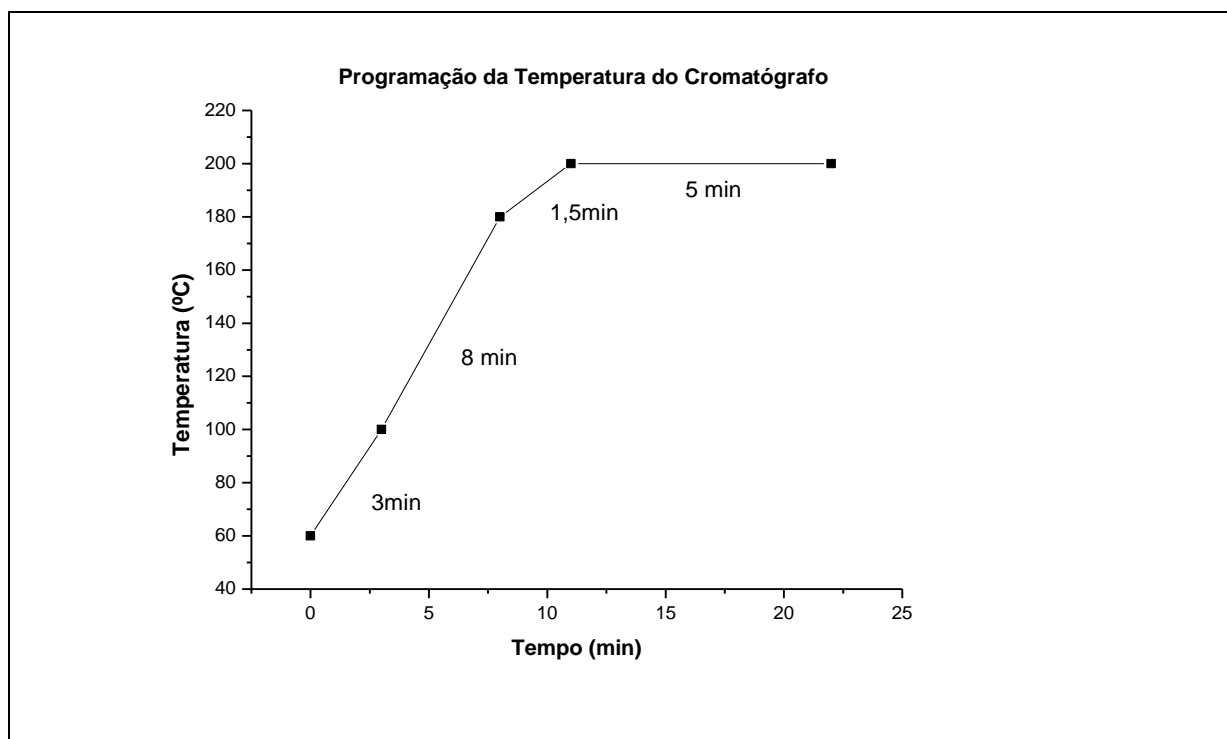


Figura 9: Programação da temperatura do cromatógrafo.

### 3.4 Curva Analítica de Calibração do Fenol

Para a determinação da concentração do fenol foi necessário construir a curva de calibração desta espécie, injetando no cromatógrafo soluções com concentrações conhecidas de fenol na faixa de 0,01 – 5g/L. Cada concentração foi analisada 03 vezes a fim de investigar a repetibilidade da operação. A Figura 9 ilustra a curva de calibração.

Os pontos experimentais encontrados na Figura 10 foram ajustados a um modelo empírico, gerando a equação (2.5) com coeficiente de correlação igual a

0,996 para a determinação das concentrações de fenol proveniente da mistura reacional.

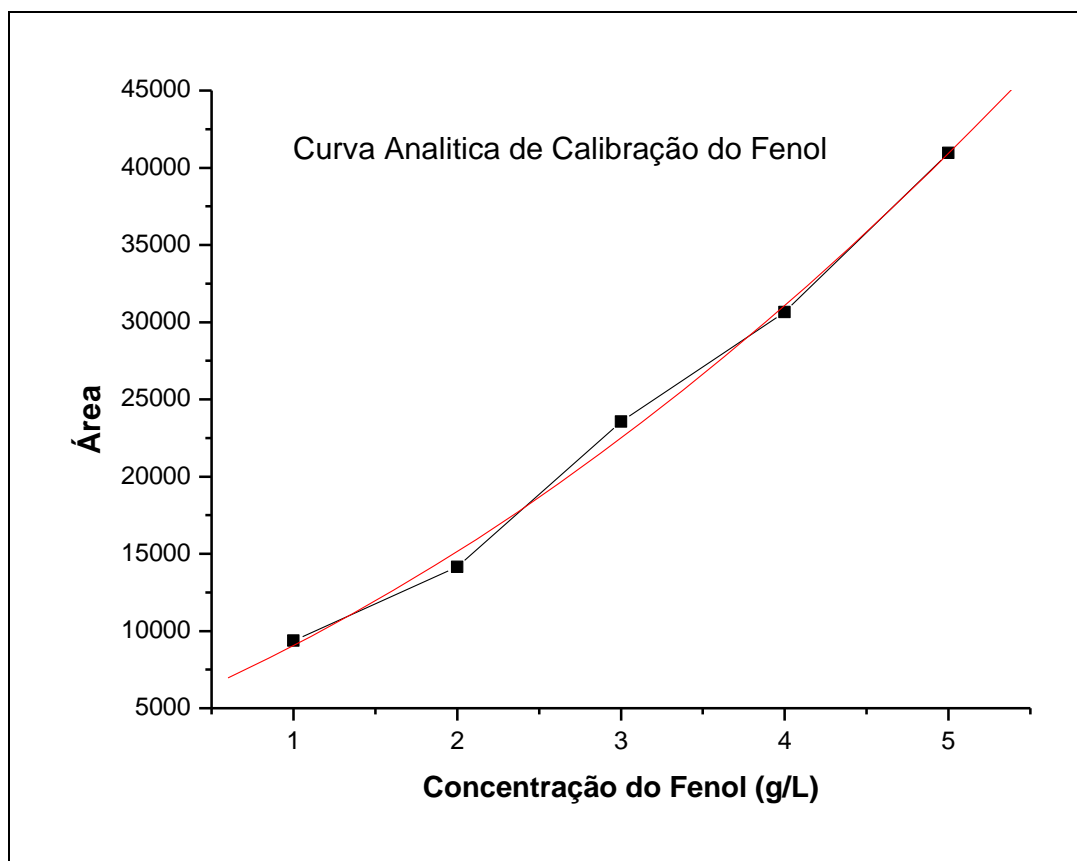


Figura 10: Curva Analítica de Calibração do Fenol.

$$A = 4,222,2 + 4209,15714 C + 626,35714 C^2 \quad (2.5)$$

onde,

C, concentração do fenol ( $\text{g.L}^{-1}$ );

A, área do fenol obtida por cromatografia gasosa.

A Figura 11 ilustra um cromatograma típico do fenol.

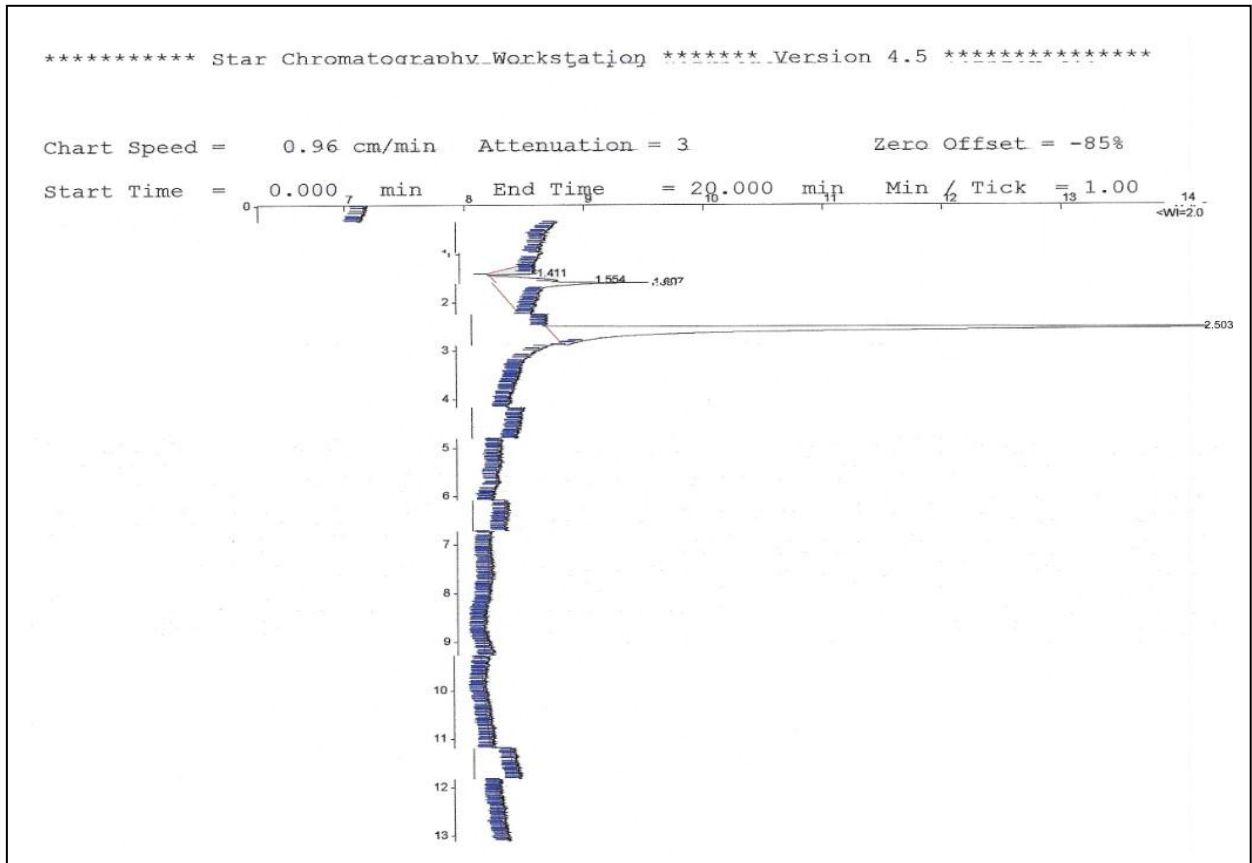


Figura 11: Cromatograma do fenol.

## **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

Neste capítulo são discutidos os resultados referentes a caracterização dos catalisadores CuO .ZnO .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu-MCM-41 e a oxidação catalítica do fenol em solução aquosa na presença destes catalisadores.

O procedimento de medidas para a obtenção dos dados experimentais foi descrito no Capítulo 3. Os resultados das corridas referentes a oxidação catalítica do fenol foram interpretados com o objetivo de verificar o desempenho dos catalisadores utilizados no processo, dentro de um determinado conjunto de condições operacionais.

### **4.1 Caracterização dos Catalisadores**

As amostras de MCM-41 e Cu-MCM-41 foram caracterizadas com a finalidade de identificar as fases cristalinas (DRX) e presença de resíduos orgânicos IV do direcionador de estrutura, e o teor de cobre (XRF). Por sua vez, a amostra de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi caracterizada por (XRF) raio-x de fluorescência para identificar os compostos químicos e suas quantidades percentuais, contidas no catalisador.

### 4.1.1 Fluorescência de Raios X (XRF)

A espectrometria por fluorescência de raios X é uma ferramenta dinâmica e extremamente útil para a determinação quantitativa da presença de elementos no catalisador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta técnica ofereceu a vantagem de poder analisar a presença de vários compostos que constituem a amostra conforme mostra a Tabela 2.

As análises foram realizadas com, aproximadamente, 1g da amostra em atmosfera de ar.

Alguns dos compostos encontrados na Tabela 2 em quantidades menores, como o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e RuO<sub>2</sub> são classificados como impurezas provenientes dos reagentes utilizados na co-precipitação do catalisador.

Esta técnica permitiu a determinação simultânea da concentração de vários elementos químicos na amostra, como cobre, alumínio e zinco, presentes no catalisador.

Tabela 2: Resultado da determinação da concentração de elementos Químicos no CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% p/p).

| <b>Compostos</b>               | <b>Resultados (%) *</b> |
|--------------------------------|-------------------------|
| CuO                            | 64.1589                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20.6001                 |
| ZnO                            | 14.0024                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4807                  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.2944                  |
| RuO <sub>2</sub>               | 0.2322                  |

(\*) Porcentagem em peso

#### 4.1.2 Difratoograma de Raios X.

A amostra de MCM-41 foi caracterizada por DRX a fim de identificar - se a estrutura cristalina característica desta peneira molecular.

Como resultado desta análise, foi gerado o difratograma que se encontra na Figura 12. O difratograma apresentado é similar ao encontrado no trabalho de *Poubel (2007)*, cujos picos são característicos da peneira molecular MCM-41.

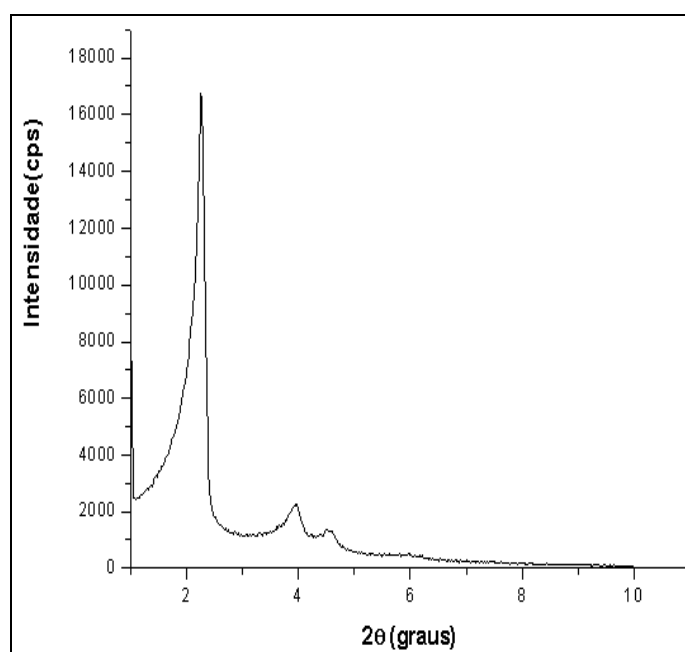


Figura 12: Difratoograma de raios-X da MCM-41 calcinada.

Na Figura 12 pode-se observar que a amostra apresenta difratograma com pico estreito a baixo ângulo e de maior intensidade, comprovando que o suporte MCM-41 foi obtido e que a ordenação da estrutura da MCM-41 foi mantida. Isto indica que a calcinação removeu completamente o material orgânico presente no direcionador.

### 4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 13 ilustra o espectro da amostra de MCM-41 sem ser calcinada. O espectro mostra uma banda de absorção larga em  $3451\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação OH - da água. Na região de  $2919$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$ , o espectro apresentou bandas relativas ao estiramento C-H de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  do agente direcionador de estrutura. Em  $1641$  e  $1488\text{ cm}^{-1}$ , observa-se bandas de deformação da ligação de OH<sup>-</sup> da água e da ligação C-H de grupos  $\text{CH}_2$  do direcionador de estrutura, respectivamente. As bandas  $1384$  e  $1961\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos trechos assimétrico e simétrico das associações Si-O-Si provenientes da sílica condensada, pois a sílica é responsável pela formação da superfície deste material.

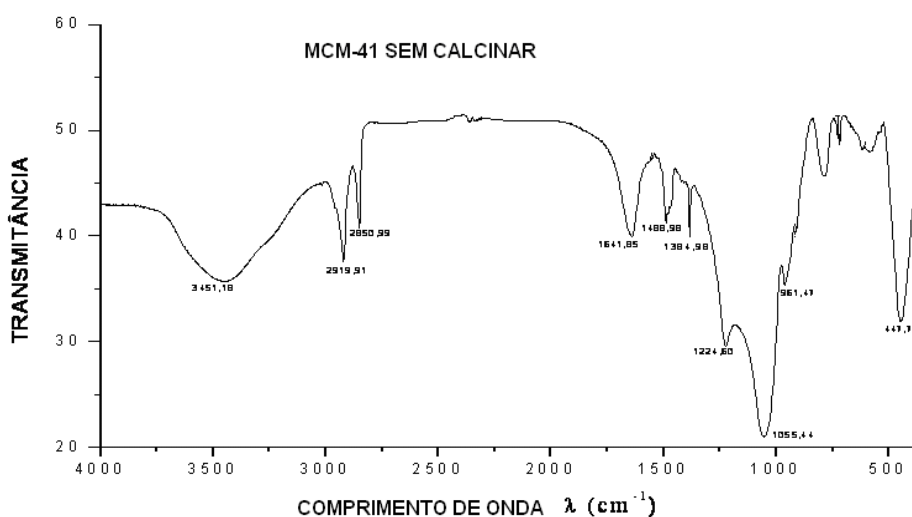


Figura 13: Espectrometria de infravermelho para MCM-41 sem sofrer calcinação.

Após a calcinação a  $500^{\circ}\text{C}$  as bandas  $2919$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$  relativas ao direcionador desapareceram, indicando que o processo de calcinação foi eficiente na remoção desses grupos, conforme Figura 14.



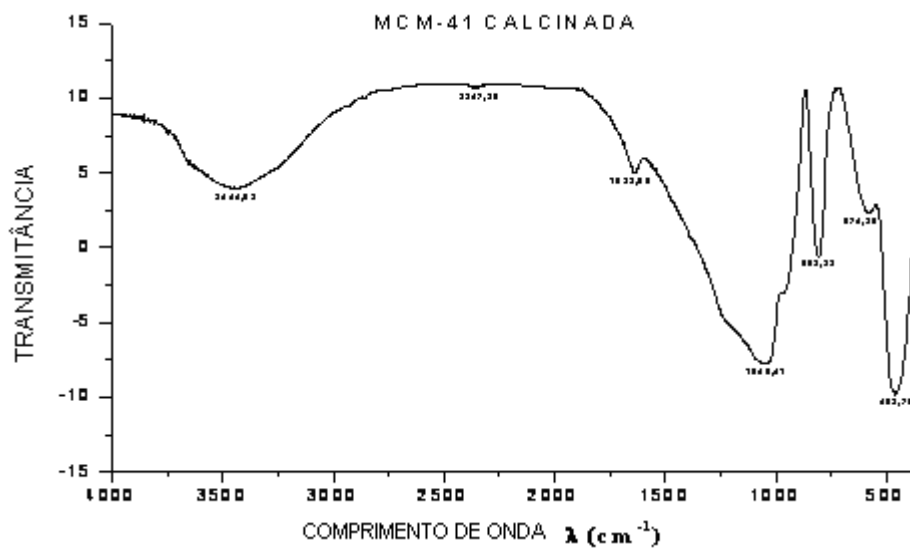


Figura 14: Espectrometria de infravermelho para MCM-41 calcinada.

Desse modo, pode-se inferir que a calcinação do material MCM-41 eliminou os resíduos do direcionador da estrutura e que os canais estavam desobstruídos.

A Figura 15 apresenta os espectros infravermelho, correspondentes a impregnação do Cu.

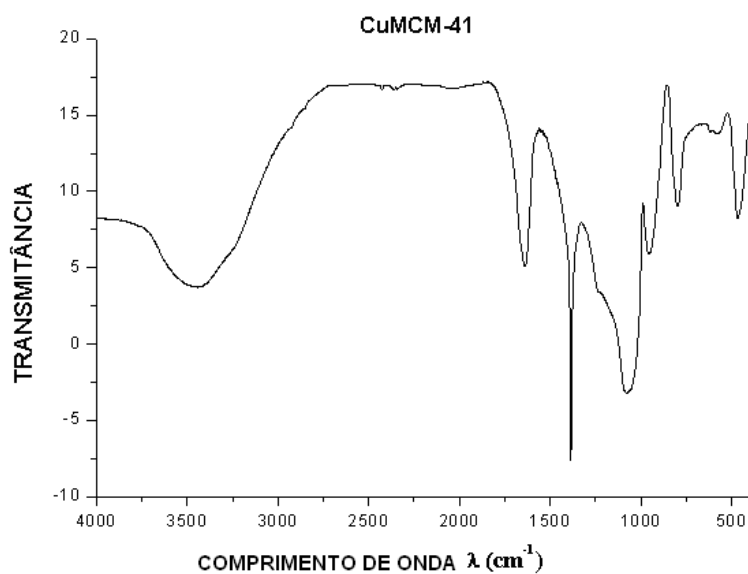


Figura 15: Espectro de Infravermelho para o Catalisador Cu-MCM-41.

## 4.2 Oxidação Catalítica do Fenol

### 4.2.1 Variáveis que influenciam o processo.

Antes de otimizar-se um sistema é necessário determinar quais variáveis do processo influenciam o experimento. Estudos preliminares baseados em trabalhos já realizados indicaram que as variáveis que mais influenciam os processos reativos heterogêneos são a temperatura, a pressão de oxigênio, a massa de catalisador e a rotação.

Neste item, serão avaliadas estas quatro variáveis no sentido de investigar-se quais deles influenciam a oxidação catalítica do fenol. Para isso, utilizou-se o método estatístico do planejamento fatorial, onde foram considerados as quatro variáveis em estudo como fator e suas respectivas faixas de trabalho ou níveis, como ilustra a Tabela 3.

A montagem desta técnica está no fato de não necessitar realizar todos os ensaios provenientes da combinação de quatro variáveis ( $2^4 = 16$ ). Podem-se obter os mesmos resultados considerando-se apenas três variáveis ( $2^3=8$ ), com o efeito da quarta variável misturada aos dos outros. Desta forma, empregou-se o planejamento fatorial  $2^{4-1}$  para identificar o efeito de cada uma das variáveis sobre a decomposição do fenol e definir finalmente quais das variáveis descritas na Tabela 3 realmente influenciam o processo.

Tabela 3: Fatores e níveis do planejamento fatorial

| Fator                       | Nível (-)       | Nível (+)       |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| 1. Temperatura (K)          | 383,15          | 403,15          |
| 2. Pressão (Pa)             | $5 \times 10^5$ | $7 \times 10^5$ |
| 3. Massa de Catalisador (g) | 0,1             | 0,3             |
| 4. Rotação (rpm)            | 500             | 1000            |

#### 4.2.1. Otimização do sistema com CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A técnica consiste em montar uma tabela com os oito ensaios com valores das variáveis escolhidas dentro dos níveis propostos conforme (Tabela 4). Os ensaios foram executados em ordem aleatória e em duplicatas, gerando valores de concentração do fenol.

Tabela 4: Resultados do planejamento fatorial do CuO.ZnO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| Ensaio | Temperatura (K) | Pressão O <sub>2</sub> (Pascal) | M <sub>cat</sub> (g) | Rotação (rpm) | Conc. Fenol (g/l) |
|--------|-----------------|---------------------------------|----------------------|---------------|-------------------|
| 01     | -               | -                               | -                    | -             | 0,0475            |
| 02     | +               | -                               | -                    | +             | 0,0               |
| 03     | -               | +                               | -                    | +             | 0,0               |
| 04     | +               | +                               | -                    | -             | 0,050             |
| 05     | -               | -                               | +                    | +             | 0,0               |
| 06     | +               | -                               | +                    | -             | 0,072             |
| 07     | -               | +                               | +                    | -             | 0,03              |
| 08     | +               | +                               | +                    | +             | 0,0               |

Os efeitos produzidos com os dados da Tabela 4 mostram que as variáveis investigadas não influenciam o processo. Esses efeitos são mostrados na Tabela 5, onde considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório ( $p < 0,05$ ), não foi possível estabelecer um modelo mostrando as influências dos efeitos produzidos. Desta forma realizou-se outro planejamento levando em consideração novos níveis de temperatura, pressão e massa de catalisador, conforme mostra a Tabela 6. Com os novos níveis considerando agora a rotação constante (500rpm) monta-se o novo planejamento fatorial. Considerando um tempo de 90 minutos para a reação, chegou-se aos cálculos das estimativas dos efeitos, e verificou-se que a temperatura e a pressão reproduzem efeitos significativos na degradação do fenol ( $p < 0,05$ ).

Tabela 5: Estimativas de efeitos produzidos CuO.ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| <b>Fator</b> | <b>Efeito</b> | <b>p</b> | <b>Coefficiente</b> |
|--------------|---------------|----------|---------------------|
| Media        | 0,024938      | 0,010245 | 0,024938            |
| (1)T         | 0,011125      | 0,286986 | 0,005562            |
| (2)P         | -0,009875     | 0,334731 | -0,004938           |
| (3)M         | 0,001125      | 0,904344 | 0,000562            |
| (4)R         | -0,049875     | 0,10245  | -0,024938           |

Tabela 6 : Fatores e níveis do planejamento fatorial

| <b>Fator</b>                | <b>Nível (-)</b> | <b>Nível (+)</b> |
|-----------------------------|------------------|------------------|
| 1. Temperatura (K)          | 393,15           | 413,15           |
| 2. Pressão (Pa)             | $3 \times 10^5$  | $7 \times 10^5$  |
| 3. Massa de Catalisador (g) | 0,05             | 0,15             |
| 4. Rotação (rpm)            | 500 (cte)        | 500 (cte)        |

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para o novo planejamento fatorial proposto onde gerou valores de concentração de fenol e CO<sub>2</sub>, e assinala o ensaio 11, a melhor condição encontrada para a degradação do fenol. Estes dados se ajustam a Equação 2.6. Os efeitos produzidos por estes dados encontram-se na Tabela 8, onde assinala a influência dos fatores investigados. Considerando os efeitos satisfatórios ( $p < 0,05$ ) foi possível estabelecer um modelo.

Tabela 7: Resultado do experimento Fatorial  $2^3$  para o CuO.ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| <b>Experimento</b> | <b>T(K) <math>x_1</math></b> | <b>P(Pa) <math>x_2</math></b> | <b>M<sub>cat</sub>(g) <math>x_3</math></b> | <b>CO<sub>2</sub> (g)</b> | <b>Fenol (g/L)</b> |
|--------------------|------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------|--------------------|
| 1                  | 393,15 (-)                   | 3x10 <sup>5</sup> (-)         | 0,05(-)                                    | 0,031                     | 3,12               |
| 2                  | 413,15 (+)                   | 3x10 <sup>5</sup> (-)         | 0,05(-)                                    | 0,007                     | 3,64               |
| 3                  | 393,15 (-)                   | 7x10 <sup>5</sup> (+)         | 0,05(-)                                    | 0,028                     | 3,23               |
| 4                  | 413,15 (+)                   | 7x10 <sup>5</sup> (+)         | 0,05(-)                                    | 0,029                     | 3,81               |
| 5                  | 393,15 (-)                   | 3x10 <sup>5</sup> (-)         | 0,15(+)                                    | 0,016                     | 4,03               |
| 6                  | 413,15 (+)                   | 3x10 <sup>5</sup> (-)         | 0,15(+)                                    | 0,021                     | 4,01               |
| 7                  | 393,15 (-)                   | 7x10 <sup>5</sup> (+)         | 0,15(+)                                    | 0,013                     | 3,25               |
| 8                  | 413,15 (-)                   | 7x10 <sup>5</sup> (+)         | 0,15(+)                                    | 0,020                     | 3,12               |
| 9                  | 403,15 (-)                   | 5x10 <sup>5</sup> (0)         | 0,10(0)                                    | 0,100                     | 3,44               |
| 10                 | 403,15 (-)                   | 5x10 <sup>5</sup> (0)         | 0,10(0)                                    | 0,120                     | 3,22               |
| 11                 | 403,15 (-)                   | 5x10 <sup>5</sup> (0)         | 0,10(0)                                    | 0,150 Max                 | 3,13 Min           |

Tabela 8: Estimativas de efeitos produzidos CuO.ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| <b>Fator</b> | <b>Efeito</b> | <b>p</b>  | <b>Coefficiente</b> |
|--------------|---------------|-----------|---------------------|
| Media        | 0,122273      | 0,000026  | 0,122273            |
| (1)T         | 0,015250      | 0,0311903 | 0,007625            |
| (2)P         | 0,206250      | 0,000098  | 0,103125            |
| (3)M         | -0,060250     | 0,010273  | -0,030125           |
| 1 *2         | 0,024750      | 0,0133794 | 0,012375            |
| 1 *3         | 0,022250      | 0,166857  | 0,011125            |
| 2 *3         | -0,059750     | 0,010573  | -0,029875           |

Como a melhor condição encontrada no planejamento foi o ensaio 11 utilizamos a técnica do deslocamento que possibilitou determinar o caminho de máxima inclinação, saindo do ponto central do planejamento. Este caminho foi determinado algebricamente a partir dos coeficientes do modelo da Equação 2.6. Para termos a máxima inclinação, faz-se deslocamentos ao longo dos eixos  $x_1$  e  $x_2$ .

$$Y = 0,122273 + 0,007625X_1 + 0,103125X_2 - 0,030125X_3$$

(2.6)

Tabela 9: Catalisador CuO.ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deslocamento

| ENSAIO | ETAPA      | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | T (K)  | P (Pascal)            | M <sub>cat</sub> (g) | Fenol (g/l)        | CO <sub>2</sub> (g) |
|--------|------------|----------------|----------------|----------------|--------|-----------------------|----------------------|--------------------|---------------------|
| 0      | Centro     | 0              | 0              | 0              | 403,15 | 5x10 <sup>5</sup>     | 0,1                  | 3,44 / 3,22 / 3,13 | 0,1 / 0,12 / 0,15   |
| 1      | Centro +Δ  | 0,074          | 1              | 0,29           | 403,89 | 7x10 <sup>5</sup>     | 0,0855               | 2,57               | 0,07                |
| 2      | Centro +2Δ | 0,148          | 2              | 0,58           | 404,63 | 9x10 <sup>5</sup>     | 0,071                | 3,12               | 0,08                |
| 3      | Centro +3Δ | 0,222          | 3              | 0,87           | 405,37 | 1,03 x10 <sup>6</sup> | 0,0565               | 2,46               | 0,06                |
| 4      | Centro +4Δ | 0,296          | 4              | 1,16           | 406,11 | 1,03 x10 <sup>6</sup> | 0,042                | 2,14(Min)          | 0,12 (Máx)          |
| 5      | Centro +5Δ | 0,370          | 5              | 1,45           | 406,85 | 1,03 x10 <sup>6</sup> | 0,0275               | 2,85               | 0,06                |
| 6      | Centro +6Δ | 0,444          | 6              | 1,74           | 407,59 | 1,03 x10 <sup>6</sup> | 0,013                | 2,8                | 0,06                |
| 7      | Centro +7Δ | 0,518          | 7              | 2,03           | 407,59 | 1,03 x10 <sup>6</sup> | 0                    | -                  | -                   |

Partindo do fator x<sub>2</sub> (maior coeficiente) tem-se como deslocamento para localizar o primeiro ponto ao longo do caminho de máxima inclinação:

$$\Delta x_1 = 0,074 \quad \Delta x_2 = 1 \quad \Delta x_3 = 0,29.$$

Com os resultados obtidos para a concentração de fenol e CO<sub>2</sub> na Tabela 9, um novo planejamento centrado investiga-se na coluna da concentração do fenol um ponto de mínimo e na coluna da concentração de CO<sub>2</sub> um ponto de máximo. Este ponto encontra-se achuriado na Tabela 9. Observa-se também que a pressão chegou ao valor máximo estipulado pelo sistema. O valor das variáveis de temperatura, pressão e massa do catalisador que geraram o ensaio 4 da Tabela 9 foram os novos pontos centrais para o novo planejamento realizado conforme Tabela 10. Este planejamento considera os valores das variáveis entorno do ponto central e o objetivo é investigar se a região estudada contém pontos de máximo CO<sub>2</sub> e mínimo fenol. A curva que se ajustou a estes dados é quadrática e seu coeficiente

de determinação foi 0,9, indicando um bom ajuste. A Figura 16 representa a superfície gerada pelos dados da Tabela 10.

Tabela 10: Experimento final catalisador CuO.ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| ENSAIO | T(K)   | M <sub>cat</sub> (g) | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | Fenol (g/L) | CO <sub>2</sub> (g) |
|--------|--------|----------------------|----------------|----------------|-------------|---------------------|
| 1      | 396,15 | 0,022                | -              | -              | 2,38        | 0,06                |
| 2      | 416,15 | 0,022                | +              | -              | 1,55        | 0,24                |
| 3      | 396,15 | 0,062                | -              | +              | 2,10        | 0,08                |
| 4      | 416,15 | 0,062                | +              | +              | 1,38        | 0,33                |
| 5      | 406,15 | 0,042                | 0              | 0              | 2,65        | 0,11                |
| 6      | 406,15 | 0,042                | 0              | 0              | 2,14        | 0,12                |
| 7      | 406,15 | 0,042                | 0              | 0              | 2,60        | 0,08                |
| 8      | 392,15 | 0,042                | -1,41          | 0              | 2,15        | 0,07                |
| 9      | 420,25 | 0,042                | 1,41           | 0              | 1,55        | 0,28                |
| 10     | 406,15 | 0,0138               | 0              | -1,41          | 2,00        | 0,15                |
| 11     | 406,15 | 0,0702               | 0              | 1,41           | 2,09        | 0,10                |

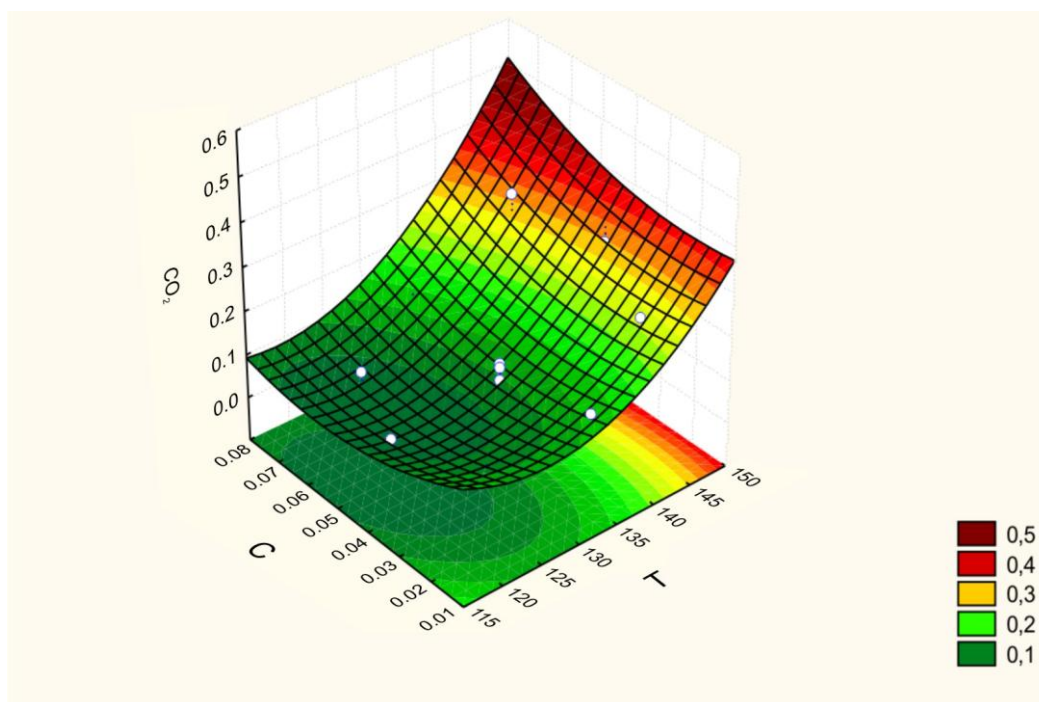


Figura 16: Superfície de resposta descrita no caso do CO<sub>2</sub>.

Os pontos de máximo para o CO<sub>2</sub> foram obtidos para os valores de temperatura 394,63 K e uma concentração de catalisador de 0,0506g. Esses pontos encontram-se dentro da faixa experimental das variáveis independentes. Na Figura 17 tem-se a confirmação que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos caem próximos á linha reta.

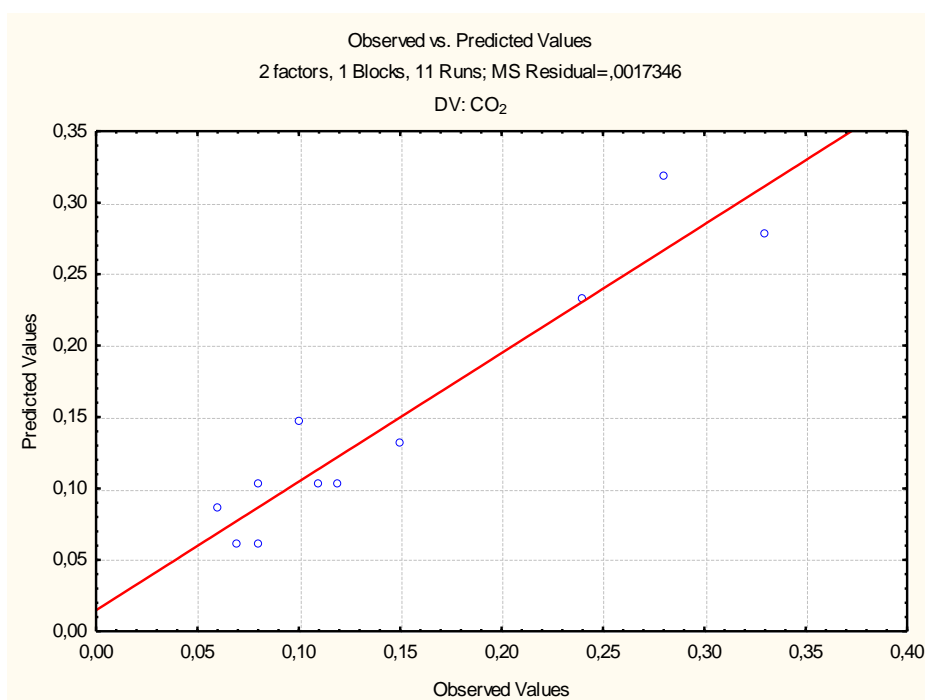


Figura 17: Valores previstos versus valores experimentais para o CO<sub>2</sub>

A Figura 18 representa a superfície de resposta obtida para o fenol a uma temperatura de 181° C e 0,013g de concentração do catalisador. Como a região de mínimo não foi visualizada no deslocamento realizado conforme Tabela 9, foi necessário realizar-se o prosseguimento dos experimentos, variando a temperatura até o limite do sistema 181 °C mantendo a concentração do catalisador constante (0,013g), conforme Figura 19. Com estes resultados observa-se que nesta região



existe um mínimo local para a concentração do fenol. Este fato é observado na Figura 18 onde as extremidades do gráfico tende a um região de mínimo local.

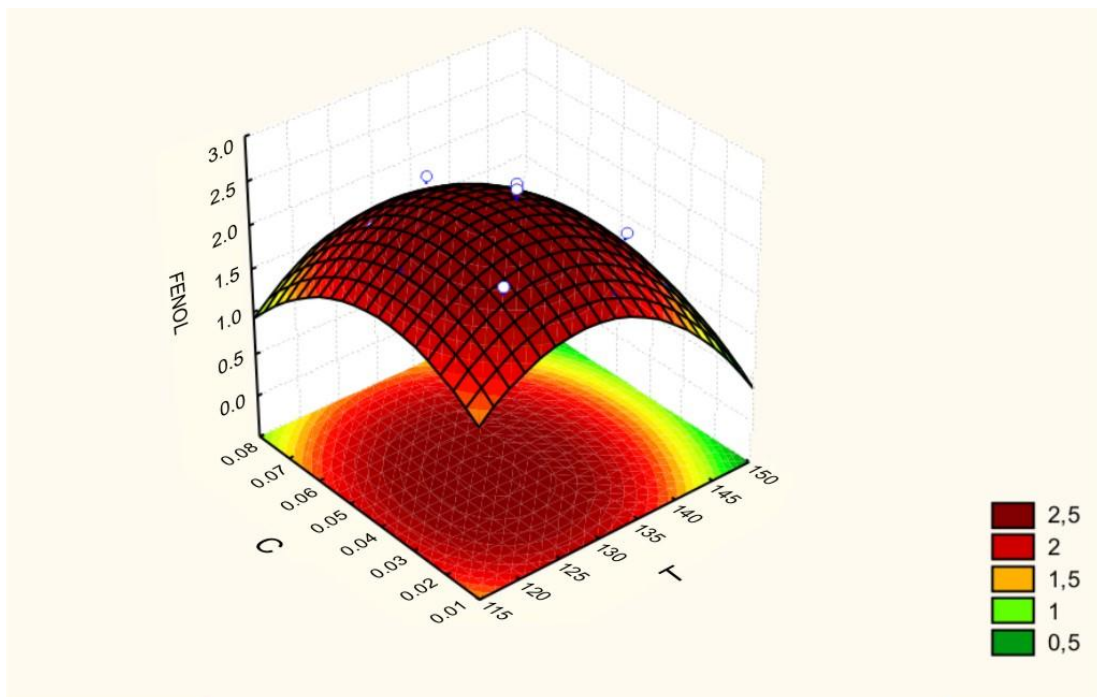


Figura 18: Superfície de resposta descrita para o fenol.

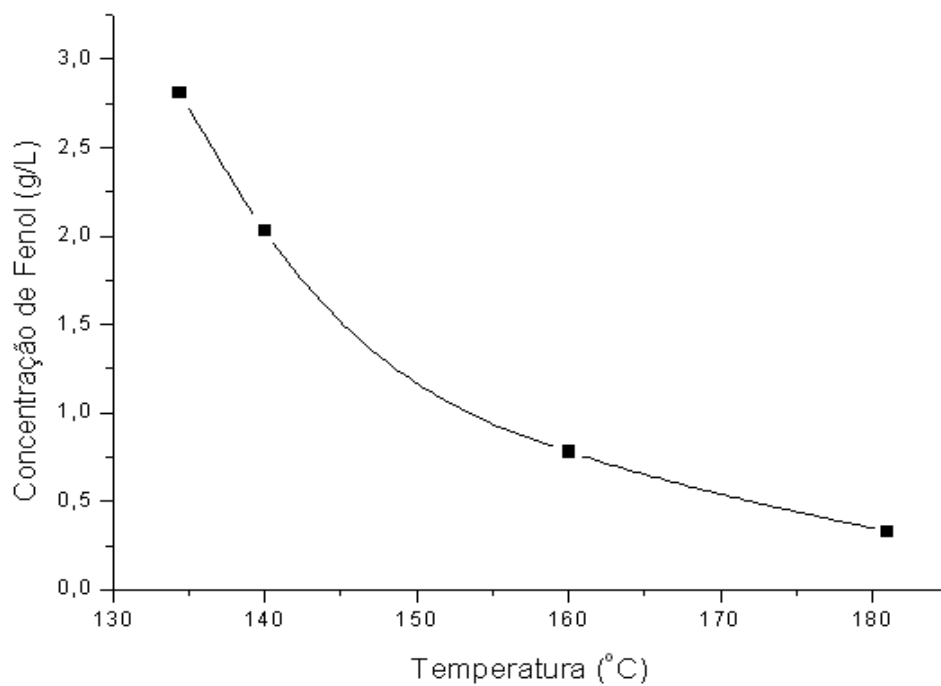


Figura 19: Deslocamento catalisador CuO.ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os valores previstos versus os valores experimentais podem ser visualizados na Figura 20, confirmando que o modelo proposto descreve bem o comportamento físico do experimento, visto que os pontos caem próximo à linha reta.

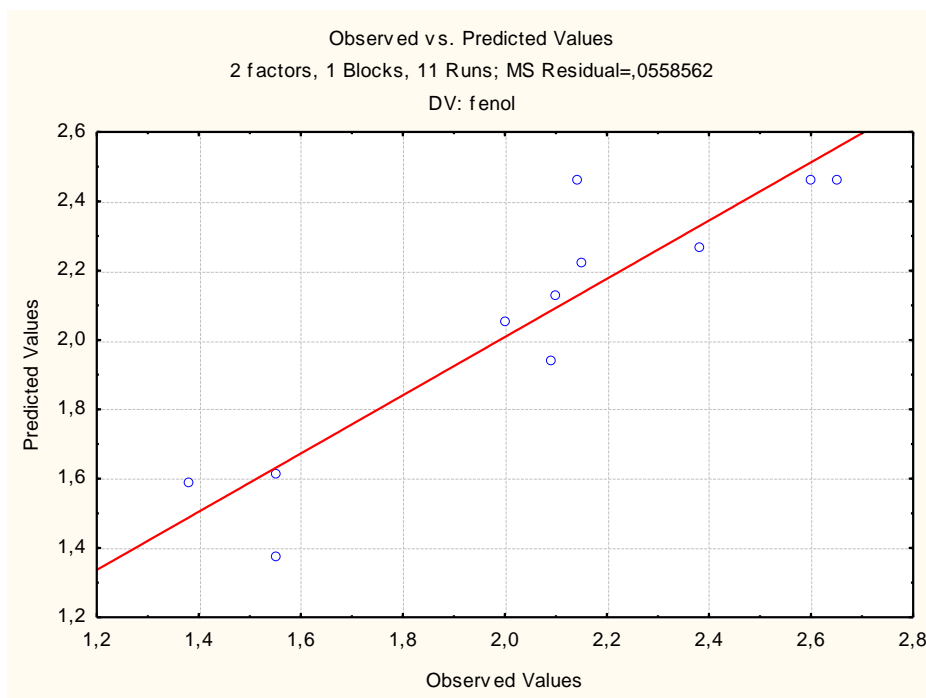


Figura 20 : Valores previstos versus valores experimentais para o fenol

#### 4.2.3 Otimização do sistema com Cu-MCM-41

Para o sistema Cu-MCM-41 aplicou-se a mesma técnica de investigação que foi proposta para o catalisador óxido. Os ensaios preliminares encontram-se na Tabela 11, onde os resultados dos efeitos produzidos estão representados na Tabela 12.

Tabela 11: Resultados do planejamento fatorial, para o sistema fenol Cu-MCM-41

| Ensaio | Temperatura (K) | Pressão O <sub>2</sub> (Pascal) | M <sub>cat.</sub> (g) | Rotação (rpm) | CO <sub>2</sub> (g) | Conc. Fenol (g/L) |
|--------|-----------------|---------------------------------|-----------------------|---------------|---------------------|-------------------|
| 01     | -               | -                               | -                     | -             | 0,73                | 0,050             |
| 02     | +               | -                               | -                     | +             | 0,68                | 0,15              |
| 03     | -               | +                               | -                     | +             | 0,95                | 0,20              |
| 04     | +               | +                               | -                     | -             | 0,66                | 0,07              |
| 05     | -               | -                               | +                     | +             | 1,03                | 0,04              |
| 06     | +               | -                               | +                     | -             | 0,008               | 1,71              |
| 07     | -               | +                               | +                     | -             | 0,60                | 0,14              |
| 08     | +               | +                               | +                     | +             | 0,77                | 0,20              |

Os efeitos produzidos com os dados mostram que as variáveis investigadas não influenciam o processo. Esses efeitos são mostrados na Tabela 12, onde se considerando que um valor de probabilidade com 95% de confiança é satisfatório ( $p < 0,05$ ) não foi possível estabelecer um modelo mostrando as influências dos efeitos produzidos. Desta forma realizou-se outro planejamento levando-se em consideração novos níveis de temperatura, pressão e concentração de catalisador, conforme Tabela 13. Com os novos níveis, considerando agora a rotação constante (500 rpm) monta-se o novo planejamento fatorial. Considerando-se um tempo de 90 min da reação, chegou-se aos cálculos das estimativas dos efeitos, e verificou-se que a temperatura, a pressão e a massa de catalisador têm efeitos diretos na degradação do fenol de acordo com as suas estimativas geradas ( $p < 0,05$ ).

Tabela 12: Estimativas de efeitos produzidos Cu-MCM-41.

| Fator | Efeito    | p        | Coefficiente |
|-------|-----------|----------|--------------|
| Media | 0,320000  | 0,229251 | 0,320000     |
| (1)T  | 0,425000  | 0,391088 | 0,212500     |
| (2)P  | -0,335000 | 0,488186 | -0,167500    |
| (3)M  | 0,405000  | 0,411008 | 0,202500     |
| (4)R  | -0,345000 | 0,476438 | -0,172500    |

Tabela 13: Fatores e níveis do planejamento fatorial

| Fator                       | Nível (-)       | Nível (+)       |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| 1. Temperatura (K)          | 393,15          | 413,15          |
| 2. Pressão (Pascal)         | $3 \times 10^5$ | $7 \times 10^5$ |
| 3. Massa de Catalisador (g) | 0,05            | 0,15            |
| 4. Rotação (rpm)            | 500 (cte)       | 500 (cte)       |

Os ensaios realizados (condições expressas Tabela 14), com as novas condições apresentam os efeitos produzidos em termos da temperatura, da pressão e da concentração de catalisador são mostrados na Tabela 15.

Tabela 14 Resultado do experimento Fatorial para o Cu-MCM-41

| Experimento | T(K) $x_1$ | P(Pascal) $x_2$       | $M_{cat}(g)$ $x_3$ | CO <sub>2</sub> (g) | Fenol (g/L) |
|-------------|------------|-----------------------|--------------------|---------------------|-------------|
| 1           | 393,15(-)  | 3x10 <sup>5</sup> (-) | 0,05(-)            | 0,010               | 4,35        |
| 2           | 413,15(+)  | 3x10 <sup>5</sup> (-) | 0,05(-)            | 0,026               | 4,17        |
| 3           | 393,15(-)  | 7x10 <sup>5</sup> (+) | 0,05(-)            | 0,016               | 4,24        |
| 4           | 413,15 (+) | 7x10 <sup>5</sup> (+) | 0,05(-)            | 0,050               | 3,54        |
| 5           | 393,15(-)  | 3x10 <sup>5</sup> (-) | 0,15(+)            | 0,070               | 3,40        |
| 6           | 413,15(+)  | 3x10 <sup>5</sup> (-) | 0,15(+)            | 0,035               | 3,53        |
| 7           | 393,15 (-) | 7x10 <sup>5</sup> (+) | 0,15(+)            | 0,034               | 4,17        |
| 8           | 413,15 (-) | 7x10 <sup>5</sup> (+) | 0,15(+)            | 0,080Máx.           | 2,65 Min.   |
| 9           | 403,15(-)  | 5x10 <sup>5</sup> (0) | 0,10(0)            | 0,040               | 4,17        |
| 10          | 403,15 (-) | 5x10 <sup>5</sup> (0) | 0,10(0)            | 0,044               | 3,78        |
| 11          | 403,15 (-) | 5x10 <sup>5</sup> (0) | 0,10(0)            | 0,038               | 4,25        |

Como a melhor condição encontrada no planejamento foi o ensaio 8 utilizamos a técnica do deslocamento que possibilitou determinar o caminho de máxima inclinação, saindo do ponto central do planejamento. Este caminho foi determinado algebricamente a partir dos coeficientes do modelo da Equação 2.7. Para termos a máxima inclinação faz-se o deslocamento ao longo dos eixos  $x_1$  e  $x_3$ .

Tabela 15: Estimativas de efeitos produzidos Cu-MCM-41

| Fator | Efeito    | p        | Coefficiente |
|-------|-----------|----------|--------------|
| Media | 0,040273  | 0,000015 | 0,040273     |
| (1)T  | 0,015250  | 0,003418 | 0,007625     |
| (2)P  | 0,009750  | 0,012225 | 0,004875     |
| (3)M  | 0,029250  | 0,000502 | 0,014625     |
| 1 * 2 | 0,024750  | 0,000824 | 0,012375     |
| 1 * 3 | -0,009750 | 0,012225 | -0,004875    |
| 2 * 3 | -0,005250 | 0,061163 | -0,002625    |
| 1*2*3 | 0,015750  | 0,003112 | 0,007875     |

$$Y = 0,040273 + 0,007625X_1 + 0,004875X_2 + 0,014625X_3 \quad (2.7)$$

Tabela 16: Catalisador Cu-MCM-41 deslocamento

| ENSAIO | ETAPA      | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | T<br>(K) | P<br>(Pascal)        | M <sub>cat.</sub><br>(g) | CO <sub>2</sub><br>(g) | Fenol<br>(g/l) |
|--------|------------|----------------|----------------|----------------|----------|----------------------|--------------------------|------------------------|----------------|
| 0      | Centro     | 0              | 0              | 0              | 413,15   | 7x10 <sup>5</sup>    | 0,15                     | 0,08/0,1/0,11          | 2,65/2,72/2,52 |
| 1      | Centro +Δ  | 0,52           | 0,33           | +1             | 418,35   | 8,08x10 <sup>5</sup> | 0,20                     | 0,15                   | 2,51           |
| 2      | Centro +2Δ | 1,04           | 0,66           | +2             | 423,15   | 8,32x10 <sup>5</sup> | 0,25                     | 0,13                   | 2,10           |
| 3      | Centro +3Δ | 1,56           | 0,99           | +3             | 428,15   | 9x10 <sup>5</sup>    | 0,30                     | 0,15                   | 1,65           |
| 4      | Centro +4Δ | 2,08           | 1,32           | +4             | 434,15   | 1,03x10 <sup>6</sup> | 0,35                     | 0,29<br>Máx.           | 0,85 Min.      |
| 5      | Centro +5Δ | 2,60           | 1,65           | +5             | 439,15   | 1,03x10 <sup>6</sup> | 0,40                     | 0,22                   | 0,92           |
| 6      | Centro +6Δ | 3,12           | 1,98           | +6             | 444,15   | 1,03x10 <sup>6</sup> | 0,45                     | 0,20                   | 0,98           |
| 7      | Centro +7Δ | 3,64           | 2,31           | +7             | 449,15   | 1,03x10 <sup>6</sup> | 0,50                     | 0,21                   | 0,95           |
| 8      | Centro +8Δ | 4,16           | 2,64           | +8             | 454,15   | 1,03x10 <sup>6</sup> | 0,55                     | 0,20                   | 0,94           |

$$Y = 0,040273 + 0,007625X_1 + 0,004875X_2 + 0,014625X_3 \quad (2.7)$$

Partindo do fator  $x_3$  (maior coeficiente) tem-se como deslocamento para localizar o primeiro ponto ao longo do caminho de máxima inclinação:

$$\Delta x_1 = 0,52 \quad \Delta x_2 = 0,33 \quad \Delta x_3 = 1$$

Com os resultados obtidos para a concentração de fenol e CO<sub>2</sub> (Tabela 16), foi realizado um novo planejamento centrado, investigando-se na coluna da concentração do fenol um ponto de mínimo e na coluna da massa de CO<sub>2</sub>, um ponto de máximo. A condição que apresenta-se estes pontos encontra-se achuriado na Tabela 16. Observa-se também que a pressão chegou ao valor máximo estipulado pelo sistema. O valor das variáveis de temperatura, pressão e massa de catalisador que geraram o Ensaio 4 da Tabela 16 foram os novos pontos centrais da análise referente ao novo planejamento, considerando valores das variáveis em estudo no entorno do ponto central. Tabela 17 apresenta o resultado deste planejamento, o objetivo foi investigar se a região estudada contém pontos de máximo CO<sub>2</sub> e mínimo fenol.

A curva que se ajustou a estes dados é quadrática e seu coeficiente de determinação foi 0,969, indicando um bom ajuste. A Figura 21 representa a superfície gerada pelos dados da Tabela 17.

Tabela 17: Experimento final catalisador Cu-MCM-41

| ENSAIO | T(K)   | M <sub>cat</sub> (g) | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub><br>(g) | Fenol<br>(g/l) |
|--------|--------|----------------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|
| 1      | 424,15 | 0,30                 | -              | -              | 0,15                   | 2,00           |
| 2      | 424,15 | 0,40                 | -              | +              | 0,20                   | 1,70           |
| 3      | 444,15 | 0,30                 | +              | -              | 0,34                   | 0,76           |
| 4      | 444,15 | 0,40                 | +              | +              | 0,39                   | 0,81           |
| 5      | 420,15 | 0,35                 | -1,41          | 0              | 0,20                   | 1,95           |
| 6      | 448,15 | 0,35                 | 1,41           | 0              | 0,42                   | 0,65           |
| 7      | 434,15 | 0,28                 | 0              | -1,41          | 0,24                   | 0,85           |
| 8      | 434,15 | 0,42                 | 0              | 1,41           | 0,28                   | 0,80           |
| 9      | 434,15 | 0,35                 | 0              | 0              | 0,32                   | 0,89           |
| 10     | 434,15 | 0,35                 | 0              | 0              | 0,29                   | 0,85           |
| 11     | 434,15 | 0,35                 | 0              | 0              | 0,33                   | 0,92           |

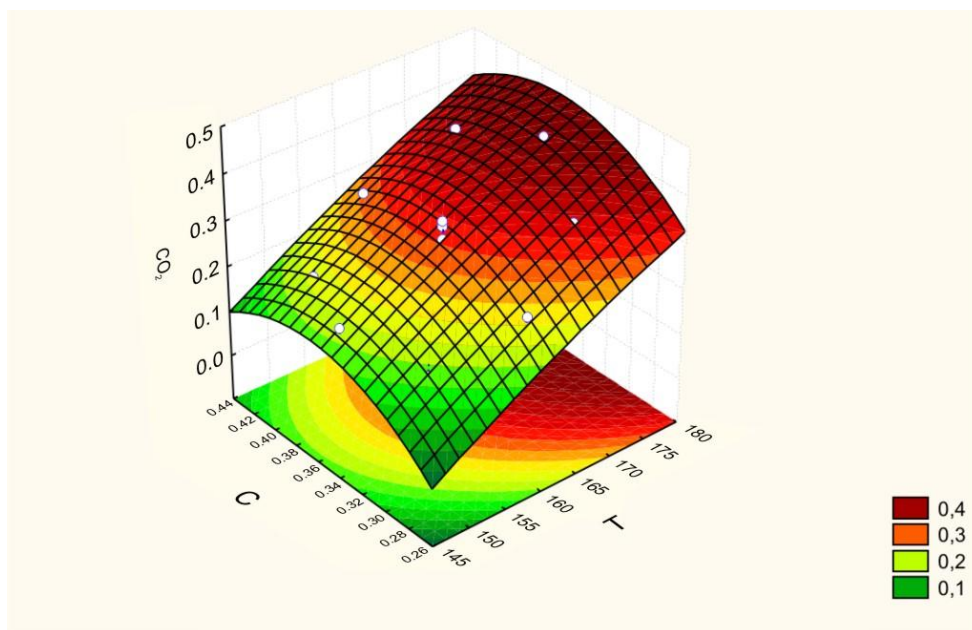


Figura 21: Superfície de resposta descrita para o CO<sub>2</sub>.

A superfície de resposta obtida demonstra que há um crescimento da temperatura ao longo do deslocamento. Devido às condições operacionais do sistema que apresentara limitação na sua fonte de emissão de calor na faixa de 454,15 K, não foi possível dar prosseguimento a experimentos com temperaturas mais elevadas. Com estes resultados apresentados, obteve-se um ponto de máximo de temperatura de 454,15 K e uma concentração do catalisador de 0,3661g.

Os valores previstos versus os valores experimentais podem ser visualizados na Figura 22, confirmando que o modelo proposto descreve bem o comportamento físico do experimento, visto que os pontos caem próximos à linha reta.

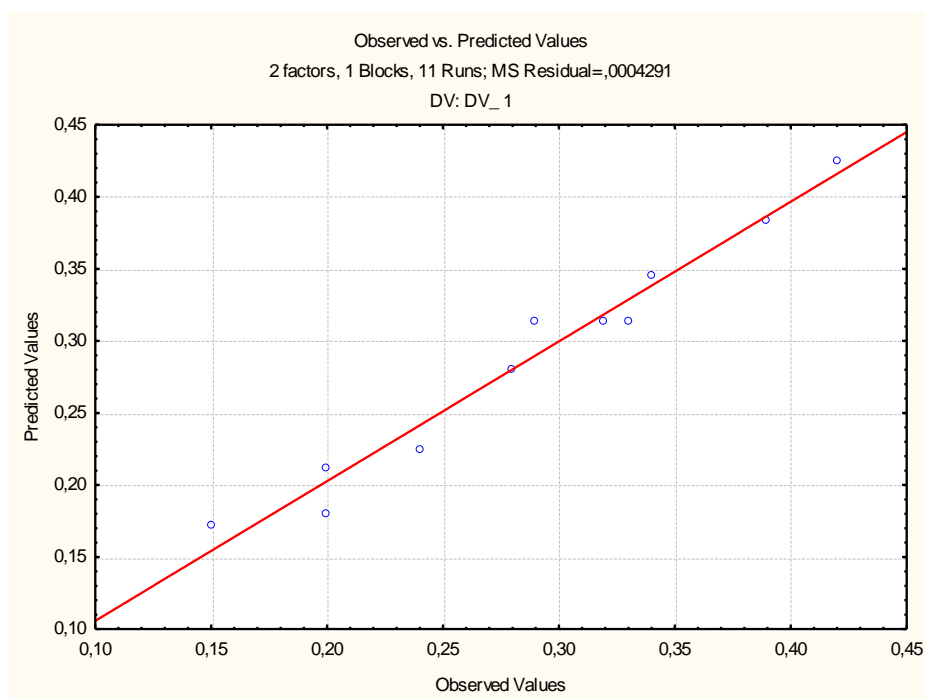


Figura 22: Valores previstos versus valores experimentais para o CO<sub>2</sub>

Para a degradação do fenol obtiveram-se os pontos para temperatura 440,84 K e 0,034g para concentração do catalisador. A Figura 23 representa a superfície de resposta obtida para o fenol.



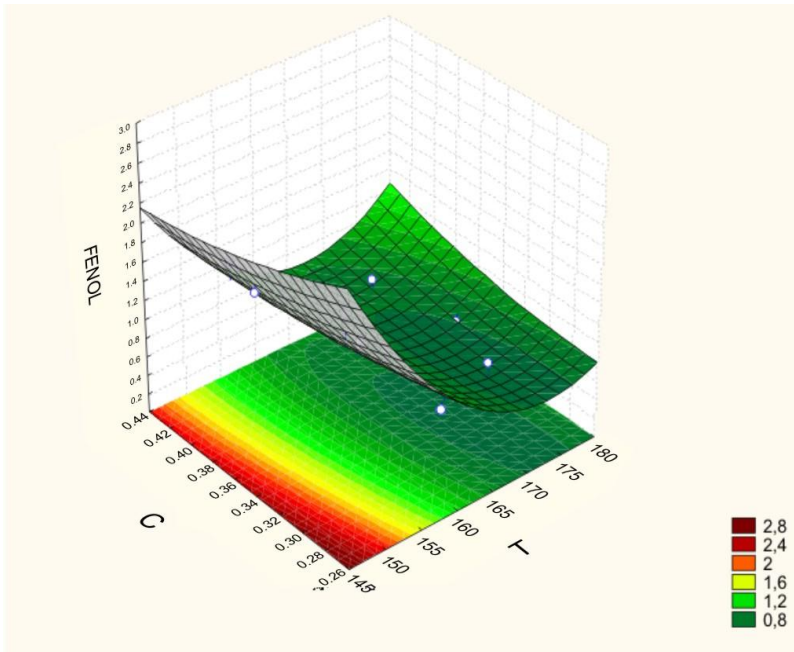


Figura 23: Superfície de resposta descrita no caso do fenol.

A Figura 24 mostra os valores previstos versus os valores experimentais, confirmando que o modelo proposto descreve bem o comportamento físico do experimento, visto que os pontos caem próximos à linha reta.

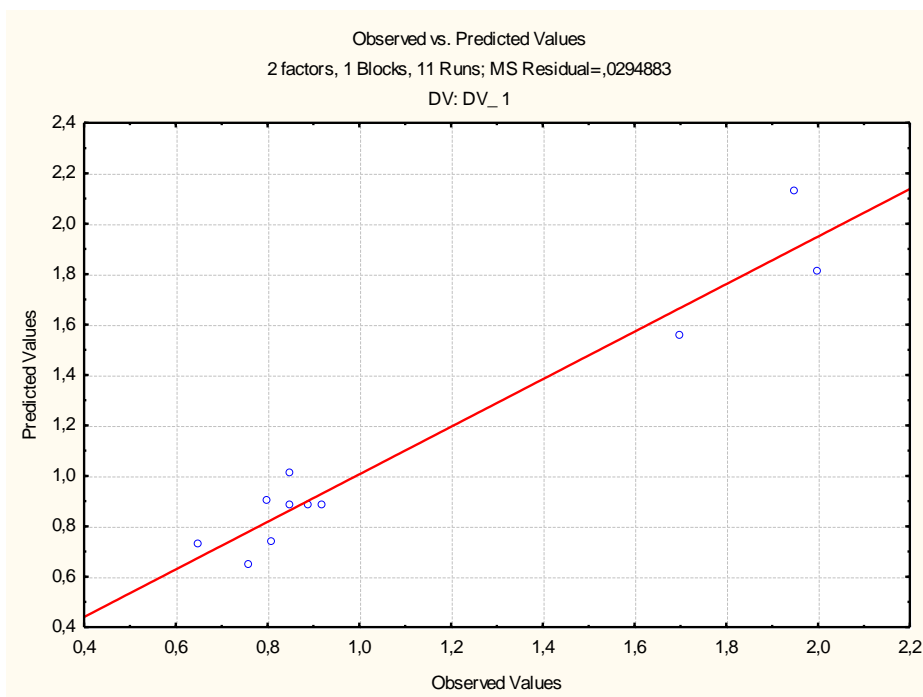


Figura 24: Valores previstos versus valores experimentais para o fenol

A avaliação dos sistemas catalíticos por meio do processo de oxidação indica que os dois catalisadores avaliados apresentam desempenho satisfatório.

A degradação do fenol utilizando a peneira molecular Cu-MCM-41 foi mais eficiente que o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados obtidos com este catalisador indicam que este catalisador obteve melhor desempenho, pois a conversão do fenol no tempo de 90 min foi de 93% ± 0,49% enquanto que para o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 89% ± 0,41%. A Figura 25 mostra os perfis dinâmicos da conversão para estes catalisadores. Pode-se observar que o sistema Cu-MCM-41 teve maior atividade no intervalo entre 30 e 60 min enquanto que o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não obteve uma atividade constante durante este período. Este fato está diretamente ligado ao fato de que o catalisador Cu-MCM-41 tem uma maior área específica e conseqüentemente apresenta uma quantidade maior de sítios ativos.

De maneira prevista, o aumento da pressão de oxigênio incorreu em aumento na concentração do CO<sub>2</sub> produzido ao longo do processo. Observa-se na Figura 26, que na pressão de 7X10<sup>5</sup> Pa a produção de CO<sub>2</sub> para os dois sistemas catalíticos é praticamente equivalente. Porém quando há um aumento da pressão para 1,03x10<sup>5</sup> Pa a produção de CO<sub>2</sub> na oxidação do fenol é bem mais acentuada para o sistema Cu-MCM-41. Esse efeito é justificado devido ao aumento da pressão parcial de oxigênio no meio, onde se torna saturado, possibilitando assim uma maior conversão de carbono orgânico total indicando uma forte contribuição na oxidação do fenol.

A próxima etapa deste trabalho consiste em aprofundar a caracterização dos catalisadores e realizar estudos com a peneira molecular Cu-MCM-41 com diferentes concentrações de Cobre.

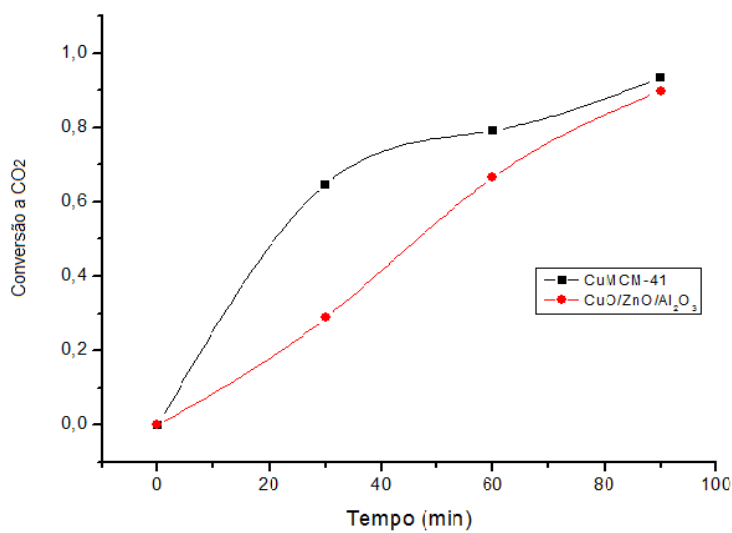


Figura 25: Evolução dinâmica da conversão do fenol em CO<sub>2</sub>

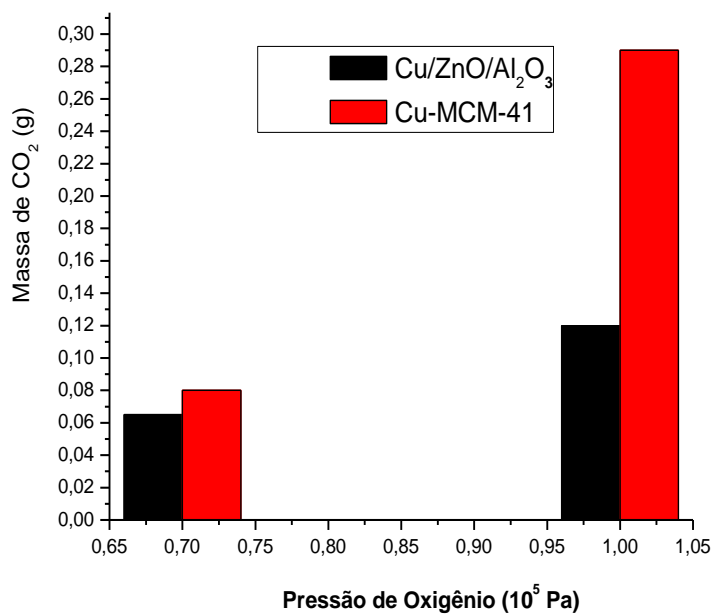


Figura 26: Efeito da Pressão de oxigênio na formação de CO<sub>2</sub>

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

### 5.1 Conclusão

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo da otimização do processo de degradação do fenol, comparando os sistemas catalíticos CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu-MCM-41 utilizando a técnica de planejamento estatístico como ferramenta adequada. Para obtenção dos dados experimentais, foram realizados testes catalíticos para oxidação do fenol.

Os testes experimentais produziram um conjunto de resultados que quando analisados, possibilitaram concluir que:

A caracterização dos catalisadores é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades.

A rota de síntese utilizada permitiu obter o catalisador Cu-MCM-41 ativo e seletivo na oxidação do fenol e para o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também sendo mais eficiente a peneira molecular.

A realização de um planejamento experimental para o estudo do efeito das variáveis na degradação do fenol contendo 5g/L mostrou que o aumento da pressão parcial de oxigênio e da temperatura provocou um efeito positivo da degradação do fenol, para os dois sistemas avaliados.

O melhor desempenho para a degradação do fenol, de acordo com as condições experimentais adotadas, foi atribuído ao catalisador Cu-MCM-41, que apresentou comportamento satisfatório ao ser comparado com o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em que se obteve uma degradação do fenol superior a 90%.

## 5.2 Sugestões

Algumas sugestões para futuros trabalhos:

- Identificação dos intermediários da reação;
- Utilizar o suporte para impregnação de outros elementos e fazer um estudo comparativo;
- Aprofundar a Caracterização dos catalisadores;
- Realizar estudos com a peneira molecular Cu-MCM-41 com diferentes concentrações de Cu;
- Estudo da cinética da reação;
- Simulação do perfil de velocidade, temperatura e pressão;
- Realização do processo em outro tipo de reator para fins comparativos;
- Realização do processo em um sistema de escala maior.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKYURTLU, J. F., AKYURTLU, A., KOVENKLIOGLU, S., Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions. An effective method for removal of toxic pollutants from west waters. *Catalysis Today*, Vol. 40,342-352,1998.

ATSDR, Agency for toxic substances and disease registry. Phenol. Disponível na Internet WWW.URL: [http:// www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html](http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html). Documento atualizado em 1999.

BAUR, E. Z. *Anorg. Chem.* v.72, p.119, 1911, apud Barrer, R.M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Londres: Academic Press, 1982.

BERNARDO, L. D., *Métodos e técnicas de tratamento de água*, Vol. 1, Abes, Rio de Janeiro, 1993.

CHAREST, F., CHORNET, E., *Wet oxidation of active-carbon*, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 54,190-196, 1976.

CHENG, S., TSAI, S. J., LEE, Y.F., *Photocatalytic decomposition of fenol over titanium oxide of various structures*. *Cat. Today*, n. 2, p. 143- 157, 1999.

CIELSA, U. & SCHUTH, F. Ordered Mesoporous Materials. *Microp. Mes. Mater*, v. 27, n.2-3, p 131-149,1999.

COLLINS, H. C, BRAGA, L. G. BONATO, S. P., *Introdução a métodos cromatográficos*, Vol. Único, Editora da Unicamp, Campinas, 1997.

COULSON, M. J., RICHARDSON, F. J., *Tecnologia Química*, Vol. 2, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1965.

DEVLIN, H. R. & HARRIS, I.J. Mechanism of the Oxidation of aqueous Phenol with Dissolved Oxygen. *Ind.Eng.Chem.Fund.*, v. 23, n.4, p.387-392, 1984.

EPA - Environmental Protection. Agency. Toxicological Review – Phenol-Integrated risk information system (IRIS). Washington.2000.

FIGUEIREDO, L.J., RIBEIRO, R. F., *Catálise Heterogênea*, Vol. Único, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

FORTUNY, A., FERRER, C., BENGUA, C., FONT, J., FABREGAT, A., Catalytic removal of phenol from aqueous phase using oxygen or air as oxidant, *Catalysis Today*, Vol. 24, 769-83,1995.

FORTUNY, A.,FERRER, C.,BENGUA, C.,FONT, FABREGAT, A., Catalytic removal of fenol from aqueous phase using oxygen or air as oxidant, *Catalysis Today*,Vol.24,79-83,1995.

HAMOUDI, S., LARACHI, F., SAYARI, A., *Wet oxidation of phenolic solutions over heterogeneous catalysts: degradation profile and catalyst behavior*, *Journal of Catalysis*, Vol. 177, 247-258, 1998

HEIMBUCH, J. A., WILHELMI, A.R., *Wet air oxidation – A treatment, means for aqueous hazardous waste streams*, *journal of Hazardous Materials*, Vol. 12, 187-200, 1985.

HERNANDEZ, Isaías, CONTRERAS, José L, CASTRO, Javier J *et al.* Oxidación de Fenol con Catalizadores de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{CuO-ZnO-Al}_x\text{O}_y$ . *Inf. tecnol.*, 2006, vol.17, no.5, p.55-62. ISSN 0718-0764.

LEVEC, J., PINTAR, A., Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from west waters. *Catalysis Today*, Vol. 24, 51-58, 1995.

LI, L.; CHEN, P.; GLOYNA, E. F. *AIChE J.*, 37(11), 1687-1697, 1991.

LIN, S. H.; HO, S. J. AND WU, C. L. *Kinetic and Performance Characteristics of Wet Air Oxidation of High-Concentration Wastewater. Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 307-314, 1996.

LIN, S.H., HO, S.J., Catalytic wet-air oxidation of high strength industrial wastewater, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.9, 133-147, 1996.

LUNA, J.F., SCHUCARDT, U., Modifying Zeolite for Use in Catalysis, *Quim. Nova*, Vol.24, Nº. 6, 885-892, 2001.

MASCARENHAS, S.J. A., OLIVEIRA, C.E., PASTORE, O.H., Peneiras moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. *Cadernos Técnicos de Química Nova na Escola-Edição Especial* pág. 29

METCALF & EDDY INC., *Waste water engineering: treatment, disposal and reuse*, 3rd ed., Macgraw-Hill, new York, 1991

MURANAKA, T., MORAES, F.E.J., NASCIMENTO, O. A.C., *Petro & Química, Pré-Tratamento por Fenton e Coagulação de Efluentes da Indústria Petroquímica, contendo Fenol*, p.66, 2006.

PINTAR, A., BERCIC, G., BATISTA, J., LEVEC, J., Catalytic liquid-phase phenol oxidation over metal oxides and molecular sieves: reaction Kinetics and mechanism, *Studies in Surface Science Catalysis*, Vol.110, 633-642, 1997.

PINTAR, A., BERCIC, G., BATISTA, J., LEVEC, J., Catalytic liquid-phase phenol oxidation over metal oxides and molecular sieves: reaction kinetics and mechanism, *Studies in Surface Science Catalysis*, Vol.110, 633-642, 1997.

PINTAR, A., BERCIC, G., BATISTA, J., *Catalytic liquid-phase phenol oxidation over metal oxides and molecular sieves: reaction kinetics and mechanism, Studies in Surface Science Catalysis*, Vol. 110, 663-642, 1997



PINTAR, A., LEVEC, J., Catalytic liquid-phase oxidation of phenol aqueous solutions. A kinetic investigation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 33, 3070-3077, 1994.

PINTAR, A., LEVEC, J., *Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions – kinetics of phenol oxidation*, *Journal of Catalysis*, Vol. 135, 435-447, 1992.

QIANG W AND XIJUN H .Copper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol. Hong Kong University of Science and Tecnology.2000

ROBERTSON, A., WATERS, W. A., Studies of the autoxidation of tetralin.3. An interpretation of the Kinetics of autoxidation, *Journal of the Chemical Society*, 1585-1590, 1948.

SADANA, A., KATZER, J. R., Involvement of free radicals in aqueous-phase catalytic oxidation of phenol over cooper oxide, *Journal of catalysis*, Vol.35, 140-152,1974.

SAMPAIO, Tatiana Bárbara, Estudo da Cinética de oxidação fotocatalítica do Fenol em fase aquosa. 2005 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).

SANTOS, A., BARROSO, E., GARCÍA-OCHOA, F., *Overall rate of aqueous-phase Catalytic oxidation of phenol: pH and catalyst loading influences*, *Catalysis Today*, Vol.48, 109-117, 1999.

SANTOS, A.S. S AND VALENÇA P.G. Preparação de peneiras moleculares com controle de diâmetro de poros Unicamp. 2003.

VIEIRA, Rinaldo Antônio de Melo, Oxidação total de compostos orgânicos em fase aquosa. 2005 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).

VOGEL, F., HARF, J., HUG, A., VON ROHR, P.R.,Promoted oxidation of fenol in aqueous solution using molecular oxygen at mild conditions, *Environmental Progress*, Vol.18, Nº 1, 7-13, 1999.

YAMAMOTO, Y., NIKI, E., HIOKAWA, H., KAMIYA, Y., Ozonation of organics compounds. 2. Ozonation of phenol in water, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 44, N° 13, 2137-2142, 1979.

YU, J., SAVAGE, P. E., Catalytic oxidation of phenol over MnO<sub>2</sub> in supercritical water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, 3793 – 3801, 1999.

ZHANG Q. AND CHUANG K. T. Kinetics of Wet Oxidation of Black Liquor Over a Pt-Pd-Ce/alumina Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, 321-332, 1998.