

UTILIZAÇÃO DA REAÇÃO FOTO-FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE FENÓLICO EM REATOR PARABÓLICO

José Daladiê Barreto da Costa Filho; Gabriel Henrique Moreira Gomes; Osvaldo Chiavone-Filho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte daladie@live.com; gabriel.mor@outlook.com.br; osvaldo@eq.ufrn.br.

Resumo: Os Processos Oxidativos Avançados são técnicas que envolvem a formação de radicais com alto poder oxidação de matéria orgânica. Esses processos têm ganhado cada vez mais espaço por serem capazes de degradar substâncias recalcitrantes que não são totalmente removidas por processos tradicionais de tratamento. Nesse trabalho, estudou-se a degradação do fenol pelo processo de foto-Fenton, baseado na adição de peróxido de hidrogênio, íons de ferro e radiação luminosa. Os experimentos foram realizados em batelada em um reator fotoquímico parabólico com capacidade de 1,5 L. Os resultados encontrados mostram efeito negativo da concentração de fenol, e positivo das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio na fração de carbono orgânico total degradado.

Palavras-chave:

Oxidação química, Peróxido de hidrogênio, Fenol.

1. Introdução

O fenol é um composto orgânico constituído por um anel benzênico ligado a um radical hidroxila. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, o fenol é uma substância com alta toxicidade que pode ser absorvido por vias orais ou respiratórias, a exposição prologada pode provocar anorexia, perda de peso progressiva, vertigem, salivação, diarreia, além de problemas crônicos de fígado e sangue (EPA – EUA, 2000). O uso primário do fenol é na indústria como matéria-prima na produção de resinas fenólicas e adesivos, mas também é aplicado na manufatura de nylon e resinas de epóxi, na composição de desinfetantes, em produtos médicos (PubChem, 2015), pode também ser encontrado nos efluentes de diversas plantas industriais, como por exemplo coquearias, produtoras de fármacos, siderúrgicas, refinarias de petróleo, produtoras de papel e celulose, produtoras de resinas e diversos outros tipos de indústrias.

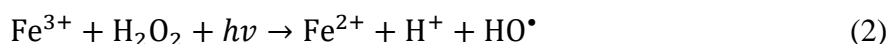
Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como processos capazes de gerar radicais em quantidade suficiente para oxidar substâncias químicas presentes em efluentes. Os POAs podem ser heterogêneos ou homogêneos na presença de radiação UV ou não (Giroto, 2007).

Fenton, uma forma de POA, são reações de peróxidos (principalmente peróxido de hidrogênio – H_2O_2) com íons de ferro afim de formar espécies ativas de oxigênio. Essa ocorre a partir da

decomposição do H_2O_2 catalisada por íons ferrosos em meio ácido, gerando radicais hidroxila (Teixeira & Jardim, 2004) conforme a Equação (1).



A irradiação do reagente de Fenton, também conhecida como reação foto-Fenton, provoca a fotorredução dos íons férricos (Fe^{3+}) formados previamente (Equação 1), gerando mais um mol do radical hidroxila (De Brito & Silva, 2012) conforme a Equação (2)



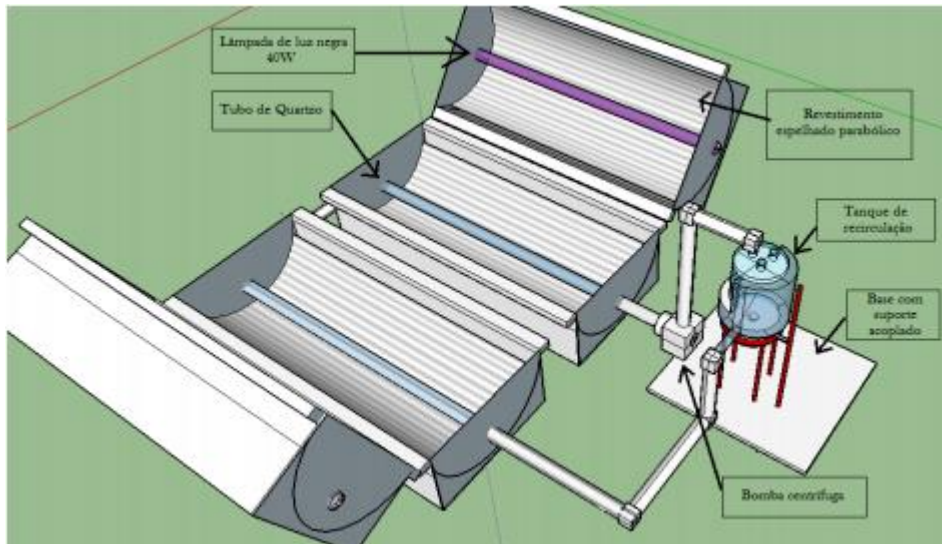
Esta pesquisa tem como principal objetivo verificar a aplicabilidade do processo foto-Fenton para a remediação de efluentes fenólicos, assim como estudar as influências das concentrações de fenol, íons ferrosos e do peróxido de hidrogênio no processo de degradação.

2. Metodologia

Optou-se por um planejamento composto central para os ensaios de degradação fotoquímica, totalizando 17 experimentos, nessas as variáveis de interesse foram concentração de fenol no efluente sintético, concentração de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio. Segundo Nogueira *et al.* (2007), o pH ideal para a ocorrência da reação foto-Fenton é 3, portanto, os experimentos foram realizados nesse valor, a temperatura e pressão ambiente.

Os testes foram realizados em um reator parabólico com capacidade de 1,5 L, constituído de duas células fotoquímicas, estas, são formadas por duas calhas acopladas uma à outra. As células têm dimensões de 1,22 m de comprimento, 0,16 m de abertura e 0,068 m de largura, e ambas possuem refletores parabólicos em material espelhado. Internamente, as calhas inferiores contêm tubos de quartzo em seu ponto focal enquanto nas calhas superiores ficam as fontes de radiação UV (lâmpadas de luz negra de 40 W) dispostas no ponto focal. O sistema conta ainda com uma bomba elétrica que promove a circulação do meio reacional no sistema. Um esquema de montagem do sistema reacional pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 - Esquema da montagem do reator fotoquímico utilizado nos experimentos



A etapa inicial de cada experimento é a preparação das soluções de fenol (1 L) e de sulfato de ferro (0,5 L). Estas são adicionadas ao reator, seguido do acionamento da bomba e a retirada de uma amostra inicial. Posteriormente, se inicia a marcação do tempo com o acionamento das lâmpadas e o acréscimo do peróxido de hidrogênio necessário. São retiradas amostras de cerca de 8 mL nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos com a finalidade de acompanhar o perfil de degradação. Cada amostra é adicionada a um béquer contendo 2 mL de solução inibidora afim de parar a reação, em seguida esta é filtrada para a remoção do ferro precipitado, por fim a amostra segue para a análise de medição do carbono orgânico total (COT) no TOC-VWP da Shimadzu. Cada uma das amostras foi realizada em duplicata.

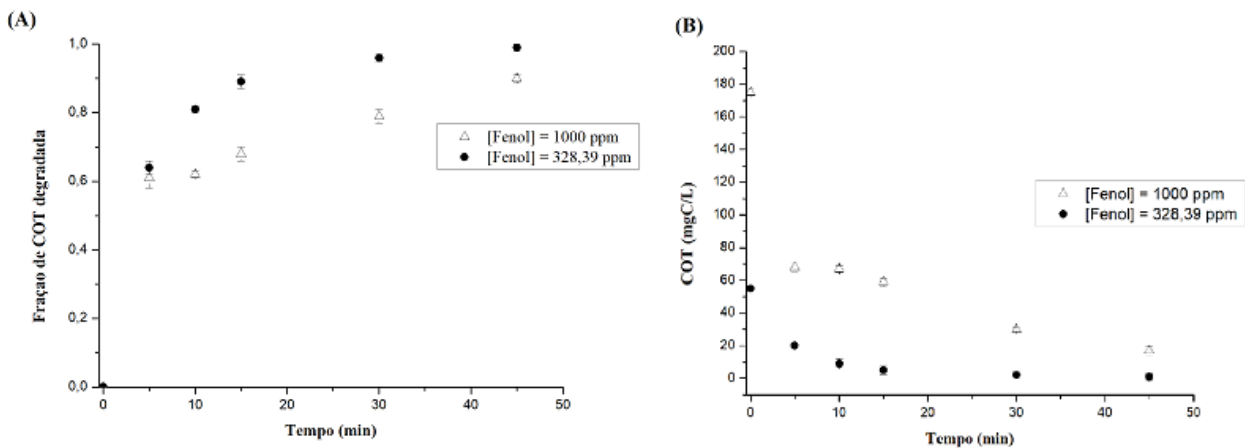
3. Resultados e Discussão

Apesar de terem sido recolhidas amostras após 60 minutos de reação, as degradações obtidas para este tempo foram praticamente completas, portanto, decidiu-se que a variável de interesse seria a degradação de COT em 45 minutos. Para os 17 ensaios realizados, foi possível obter uma faixa de degradação entre 67 a 100 % do fenol. O ensaio com melhor degradação se deu nas seguintes condições: concentração de 100 ppm da solução inicial de fenol, na presença das soluções de 1,62 mM de íons de ferro e 132,8 mM de peróxido de hidrogênio. A partir dos resultados obtidos, as seguintes conclusões foram tiradas.

3.1 Efeito da concentração de fenol

Objetivando estudar qualitativamente a influência da concentração do fenol na reação foto-Fenton, analisou-se os perfis de fração de COT degradada e da quantidade total de COT, a partir de dois ensaios, nos quais as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 eram as mesmas. Os dados obtidos se encontram na Figura 2.

Figura 2- Perfis da fração de COT degradada (A) e de COT (B) para os níveis superior e inferior de concentração de fenol, com $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mM}$.

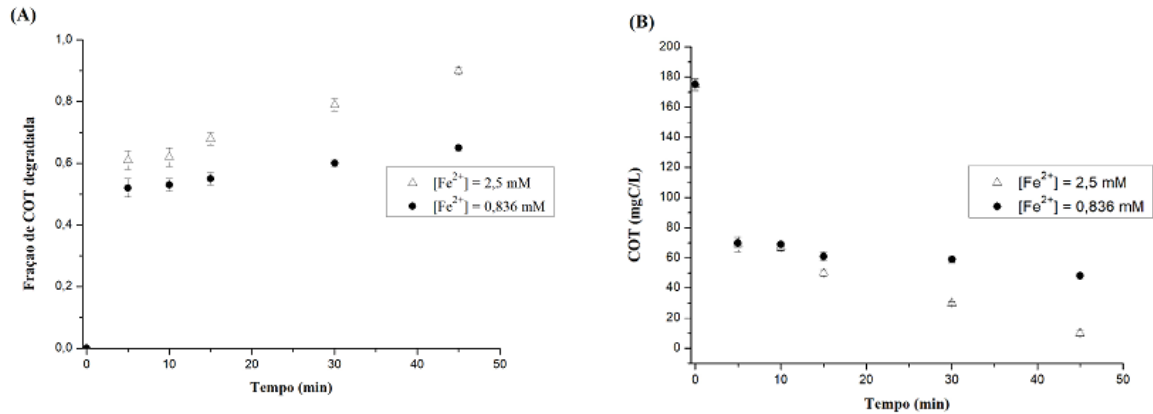


Observa-se que ocorre uma rápida degradação nos 5 minutos iniciais de tratamento, a possível explicação para este acontecimento é devido a única adição de peróxido de hidrogênio no início da reação, uma vez que as altas concentrações dessa espécie favorecem a formação dos radicais hidroxila que degradam o fenol. Além disso, percebe-se taxas mais elevadas para concentrações maiores de fenol ao observar o gráfico com os valores absolutos de COT, evidenciando o efeito negativo apenas para a fração de COT e não para taxas globais de degradação.

3.2 Efeito da concentração dos íons de Fe^{2+}

De forma semelhante ao estudo do fenol, se deu a análise qualitativa dos íons de Fe^{2+} . Neste caso, as concentrações do fenol e do peróxido foram constantes, e observou-se a fração de COT degradada e da quantidade total de COT, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Perfis da fração de COT degradada (A) e de COT (B) para os níveis superior e inferior de concentração de íons ferrosos, com [Fenol] = 1000 ppm e [H₂O₂] = 200 mM.

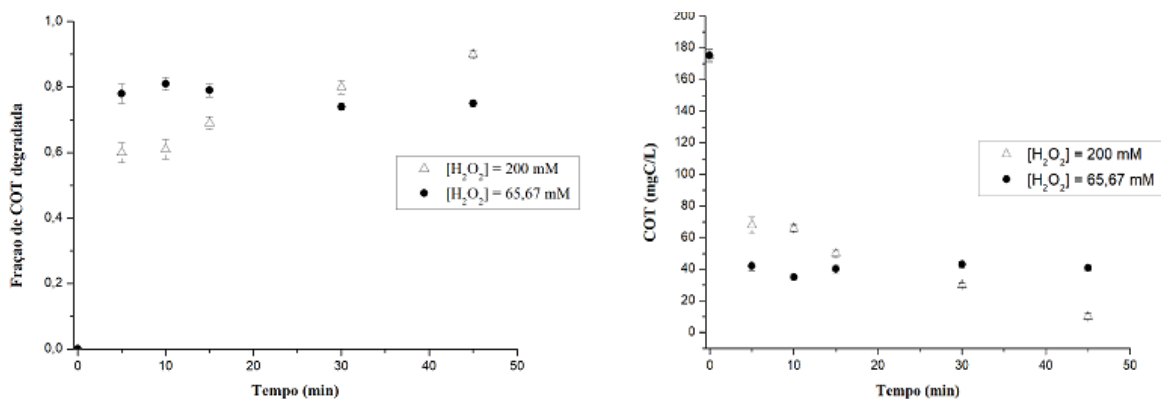


Com o aumento da concentração de íons ferrosos observa-se o aumento da fração degradada, como já se era esperado, uma vez que altas concentrações de Fe²⁺ favorecem a formação de radicais hidroxila pelo mecanismo foto-Fenton. Experimentalmente, observou-se o escurecimento das soluções com alta concentração de ferro, o que pode prejudicar a absorção de luz pelo meio reacional. Este acontecimento pode justificar a semelhança das taxas de degradação dos momentos iniciais para ambas as concentrações de ferro.

3.3 Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio

Mantendo a mesma metodologia, foram selecionados dois experimentos com concentração de fenol e íons ferrosos constantes, variando a concentração de H₂O₂, e observou-se fração de COT degradada e da quantidade total de COT, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Perfis da fração de COT degradada (A) e de COT (B) para os níveis superior e inferior de concentração de peróxido de hidrogênio, com [Fe²⁺] = 2,5 mM e [Fenol] = 1000 ppm



O peróxido de hidrogênio a baixas concentrações promoveu maiores taxas de degradação iniciais, mas que ao longo do processo se mantiveram praticamente constante. O fato das taxas terem sido maiores no começo para baixas concentrações de H₂O₂ pode ser explicado pela redução nas reações de sequestro de radicais hidroxila para a formação de oxidantes menos reativos.

4. Conclusões

O processo Oxidativo Avançado utilizando o processo foto-Fenton mostrou-se eficiente para o processo de degradação do fenol em efluentes, uma vez que este consegue degradar totalmente o carbono orgânico total existente em um curto espaço tempo. Os resultados encontrados mostram efeito negativo da concentração de fenol, e positivo das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio na fração de COT degradado. Contudo, observou-se que uma estratégia mais eficaz de tratamento seria manter as concentrações de peróxido de hidrogênio não muito elevadas e constantes durante todo o processo de remediação, além disto, nota-se que não deve ser adicionado ferro em excesso, uma vez que este escurece a solução, dificultando a absorção de luz, conseqüentemente, tornando o processo mais lento e caro.

Referências

DE BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, no.3, vol. 1, p.36-47, 2012.

EPA – EUA. Phenol. Sumário de risco, 2000. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/ttn/atw/hlthef/phenol.html>>. Acesso em 10 nov 2017.

GIROTO, J.A. Estudo da Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Polietilenoglicol, Poliácridamida e Polivinilpirrolidona. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. Química Nova, vol. 30, no. 2, p.400-408, 2007.

PUBCHEM. Phenol. Sumário de componente, 2015. Disponível em:
<<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenol>>. Acesso em 10 jun 2018.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, vol. 3, 2004.