

APLICAÇÃO DE PROCESSO FOTOCATALÍTICO HOMOGÊNEO PARA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS EM AMOSTRA AQUOSA

*Maira Daniela Braga da Rosa¹
Lourdes Teresinha Kist²
Ênio Leandro Machado³*

RESUMO

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos tem mostrado um preocupante potencial poluente, principalmente com a presença de fenóis. Assim, nesta pesquisa, buscou-se alternativas de tratamento para redução de fenóis em águas contaminadas. Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se mostrado excelentes para a degradação através da geração do radical HO fortemente oxidante, pois permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos com completa mineralização. Dentre as várias alternativas de POAs existentes, selecionamos trabalhar com o método de ozonização e radiação ultravioleta. De acordo com estudos realizados neste trabalho, o processo fotocatalítico homogêneo desenvolvido através de um reator tipo coluna apresentou-se como uma adequada metodologia com utilização de radiações ultravioleta e ozonização, especialmente quando utilizado o método conjugado O₃/UV para degradação de fenóis de 62 à 99,7%, variando de acordo com o percentual de O₃ gerado.

Palavras-chave: Fenóis. Ozonização. POAs.

ABSTRACT

Contamination of soil and groundwater by organic compounds has shown a worrying potential pollution, especially with the presence of phenols. Thus, in this study, it was sought alternatives of treatment for reduction of phenols in contaminated waters. Over the last years, advanced oxidation processes (AOPs) have been shown to be an excellent method for degradation through the generation of OH radical, strongly oxidizing, as it allows rapid and indiscriminate degradation of a wide variety of organic compounds with complete mineralization. Among several alternatives of existing AOPs, we selected to work with the method of ozonation and ultraviolet radiation. According to researches carried out in this study, the homogenous photocatalytic process developed through a bubble column reactor appeared as a suitable methodology with the use of ultraviolet radiation and ozonation, especially when used the conjunction method O₃/UV for degradation of phenols from 62 to 99.7%, varying according to the percentage of O₃ generated.

Keywords: Phenols. Ozonation. AOPs

1 INTRODUÇÃO

Os fenóis e seus derivados aparecem nas águas naturais através das descargas de efluentes industriais. Indústrias de processamento da borracha, colas e adesivos, resinas

¹ Graduanda do Curso de Química Industrial da Universidade de Santa Cruz do Sul. <mairabraga20@yahoo.com.br>

² Doutora em Química. Departamento de Química e Física. Professora na Pós-graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul. <lourdes@unisc.br>

³ Doutor em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais. Departamento de Química e Física. Professor na Pós-graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul. <enio@unisc.br>

impregnantes, componentes elétricos (plásticos) e as siderúrgicas, entre outras, são responsáveis pela presença de fenóis nas águas naturais. Os fenóis são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microrganismos que tomam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais (AHLBORG; THUNBERG, 1980; PERA-TITUS *et al.*, 2004).

O crescimento industrial e doméstico não sustentável está intrinsecamente ligado ao aumento da emissão de poluentes, o que consiste em um dos mais sérios problemas mundiais da atualidade. Infelizmente, tal condição tende a se agravar gradualmente, uma vez que o descarte dos poluentes no meio ambiente ocorre, em sua grande parte, *in natura*. Além disso, a pequena fração de poluentes submetida a processos de tratamento nem sempre é corretamente eliminada devido à ineficiência da maioria dos métodos convencionais utilizados (CHERNICHARO, 2001; FIA *et al.*, 2010; FREIRE *et al.*, 2012). Com isso, novas normas e legislações, cada vez mais rígidas, têm sido adotadas em todo o mundo com a finalidade de minimizar o impacto poluente ao meio ambiente (CONSEMA, 2006; CONAMA, 2006).

As principais tecnologias convencionais empregadas no abatimento de fenóis em efluentes industriais são: o tratamento biológico, os processos de extração, o tratamento com carvão ativado, o arraste de ar, a osmose reversa, entre outros métodos. (IKEHATA; NICELL, 2000; ALNAIZY; AKGERMAN, 2000; LOPES *et al.*, 2011).

Os processos oxidativos avançados (POAs) constituem uma classe especial de técnicas de oxidação apontadas como promissoras, produzindo radicais livres hidroxilas (OH[•]), os quais são tradicionalmente considerados como espécies ativas, responsáveis pela reação rápida e indiscriminada com moléculas orgânicas, dando início à uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inóculas, tipicamente dióxido de carbono e água (JARDIM; TEIXEIRA, 2004; RIZZO *et al.*, 2009; MAHMOUD; FREIRE, 2007; OLLER *et al.*, 2011).

Segundo Britto e Rangel (2008), dentre as técnicas atuais, o uso de tecnologias avançadas de oxidação catalítica vem se consolidando como uma das tendências de desenvolvimento futuro em catálise, juntamente com a fotocatalise (BRITO; RANGEL, 2008).

A opção do tratamento dos efluentes através de POAs é justificada especialmente pela necessidade de detoxificação devido à presença de compostos fenólicos em quantidade superior ao permitido pela Resolução do CONSEMA N^o 128/2006.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes (LATTAE) da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC).

2.1 Análise de fenóis

O fenol foi determinado através do método colorimétrico descrito no APHA/AWWA *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005). O pH foi ajustado para 7,9 pela adição de tampão fosfato de potássio. Depois, foi adicionado 0,1 mL de solução de 4-APP (4-amino-antipirina) a 2% e 0,1 mL de solução de ferricianeto de potássio a 8%. Após 15 minutos, foi lida a absorvância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 475 nm em espectrofotômetro da marca FEMTO 432.

2.2 Sistema fotocatalítico

2.2.1 Fotorreator Tipo Coluna

Para o estudo foi utilizado um reator tipo coluna em acrílico, que possui um volume útil de 5 litros, construído por Machado *et al.* (2012). Este reator é confeccionado em forma de um prisma quadrangular. O sistema possui uma lâmpada germicida situada no centro do reator. Também possui quatro difusores na sua base, para entrada de ozônio, o qual é gerado através de um ozonizador (RADAST 2C – OzOxi – Ozô). As características do fotoreator constam na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros operacionais do Fotorreator Tipo Coluna utilizado

Parâmetro	Valores
Consumo total de energia (WL^{-1})	3
Temperatura ($^{\circ}C$)	20-25
Pressão da bomba ($Kgf\ cm^{-1}$)	1,05
Dosagem de radiação ($W\ cm^{-1}$)	15
Capacidade de tratamento ($L\ h^{-1}$)	5
Altura da coluna da água (cm)	36
Tempo de tratamento (min)	60

2.2.2 Configuração do Ozonizador

O ozonizador, acoplado ao fotoreator tipo coluna, consiste em uma fonte de ozônio a ser utilizada durante o tratamento das amostras. Ele possui configurações que determinam a quantidade de O_3 , utilizado principalmente durante os testes de otimização do melhor método de tratamento, variando suas quantidades em 20, 60 e 100%. Na Tabela 2 é apresentada a quantidade de ozônio produzida.

O gerador de ozônio empregado (RADAST 2C) funciona com descarga elétrica, possuindo capacidade de geração de até aproximadamente $2.000 \text{ mg } O_3 \text{ h}^{-1}$. A compressão de ar foi feita com uso de um nebulizador (Inalatec plus, bivolt 127/220).

Tabela 2 - Produção de ozônio gerada no fotoreator tipo coluna

$[O_3]$ (%)	O_3 produzido (mg h^{-1})
20	37,2
60	344,2
100	1.335,8

3 DISCUSSÃO E RESULTADOS

Inicialmente foram preparadas amostras padrões com fenol (Merck, 99,9%) em água destilada. As concentrações das soluções de fenol foram de 0,0125 até 6 mg L^{-1} e a curva analítica obtida para análise de padrões de fenol nesta faixa de concentração responde linearmente com um coeficiente de regressão linear de 0,9994.

Os ensaios experimentais foram preparados com amostras sintéticas para a otimização dos métodos. Inicialmente, foi colocado no reator 5 litros da solução aquosa de fenol (5 mg L^{-1}), após, foram feitos os ensaios analíticos com Processos Oxidativos Avançados (POAs) previamente selecionados. Foram realizados ensaios com os seguintes métodos de tratamentos: UV, O_3 e UV/ O_3 . O tempo de análise foi de 60 minutos, sendo retirada uma amostra no tempo 0 e após cada 10 minutos e, em seguida, lida a absorvância. Nas Figuras 1, 2 e 3 são apresentados os resultados obtidos para a degradação do fenol com os diferentes métodos de tratamento.

Figura 1 - Degradação do fenol com o método O₃, com as capacidades 20, 60 e 100% do Ozonizador

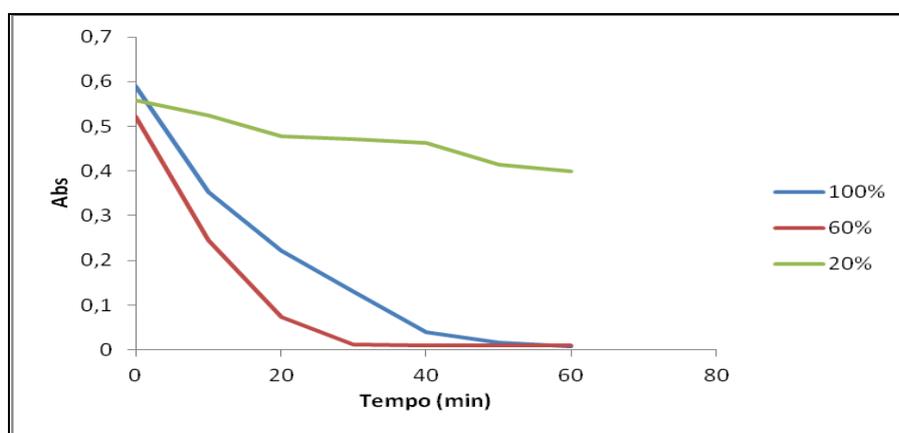


Figura 2 - Degradação do fenol com o método UV

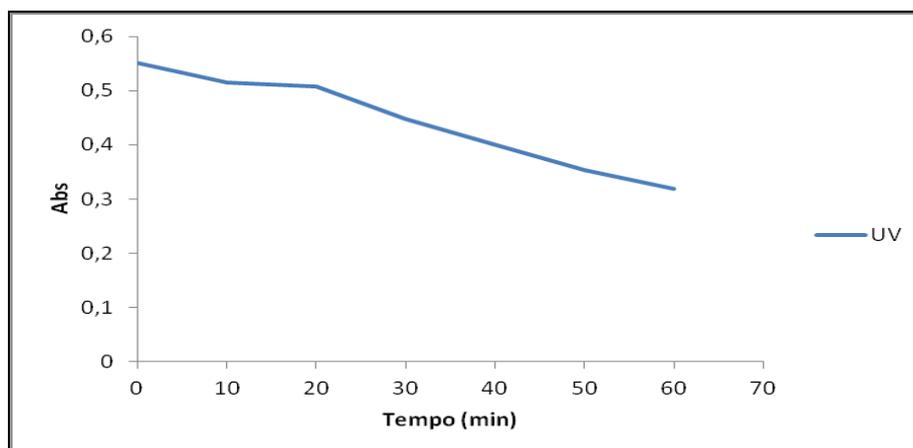
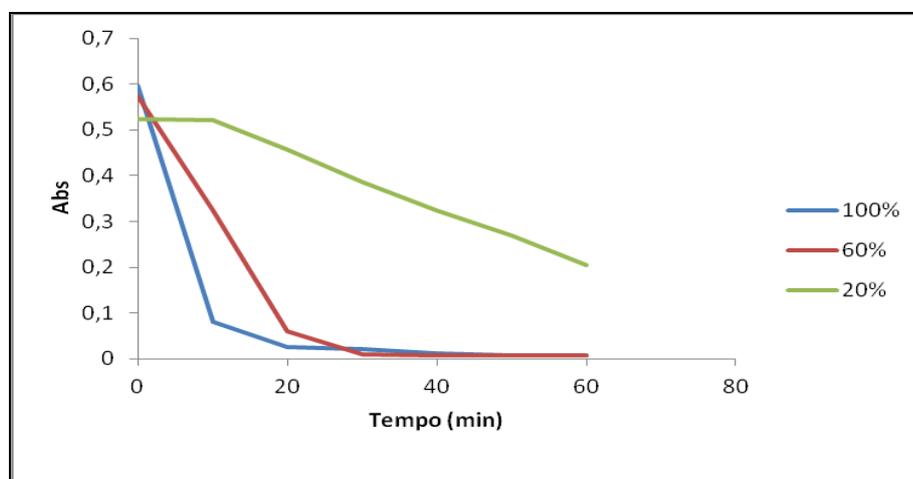


Figura 3 - Degradação do fenol com o método O₃/UV, com as capacidades 20, 60 e 100% do Ozonizador

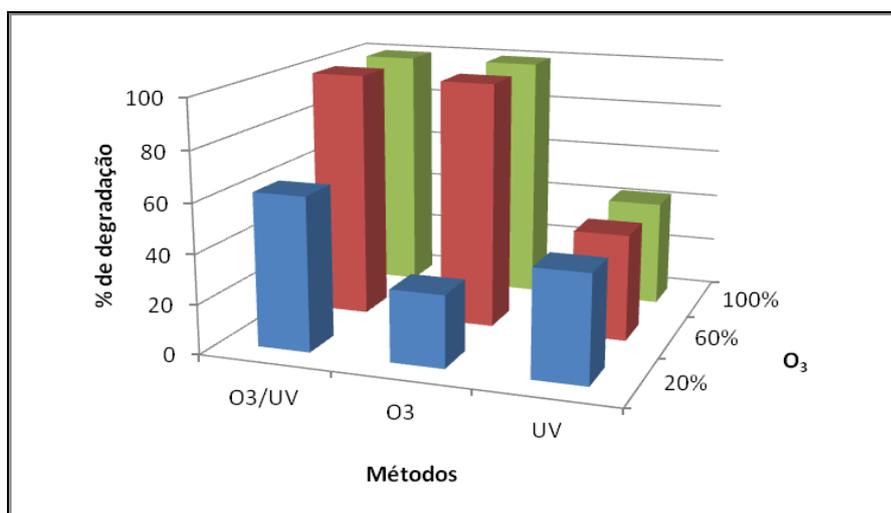


Observando as Figuras 1 e 3 nota-se claramente que utilizando ozonização de $37,2 \text{ mg h}^{-1}$ temos um processo de degradação praticamente igual ao apresentado na Figura 2, que somente utiliza UV, mostrando, assim, que baixas concentrações de ozônio não são eficientes para degradar o fenol existente na amostra aquosa. A importância da utilização do ozônio e sua dosagem correta é confirmada a partir de dados da literatura que mostram a degradação de fenóis e clorofenóis (MANOJLOVIC *et al.*, 2007; TURHANA; UZMAN, 2008).

Na Figura 4 apresentamos os resultados obtidos, incluindo também a porcentagem de degradação calculados a partir da média de absorvância A/A_0 para cada um dos diferentes métodos e a capacidade do ozonizador, considerando um tratamento de 60 minutos.

De acordo com os estudos realizados neste trabalho, os resultados obtidos mostraram que entre os métodos testado, o melhor foi o conjugado O_3/UV , com uma degradação de 62 à 99,7%, variando de acordo com o percentual de O_3 gerado.

Figura 4 - Métodos oxidativos versus capacidade do ozonizador (O_3) e percentual de degradação de fenol



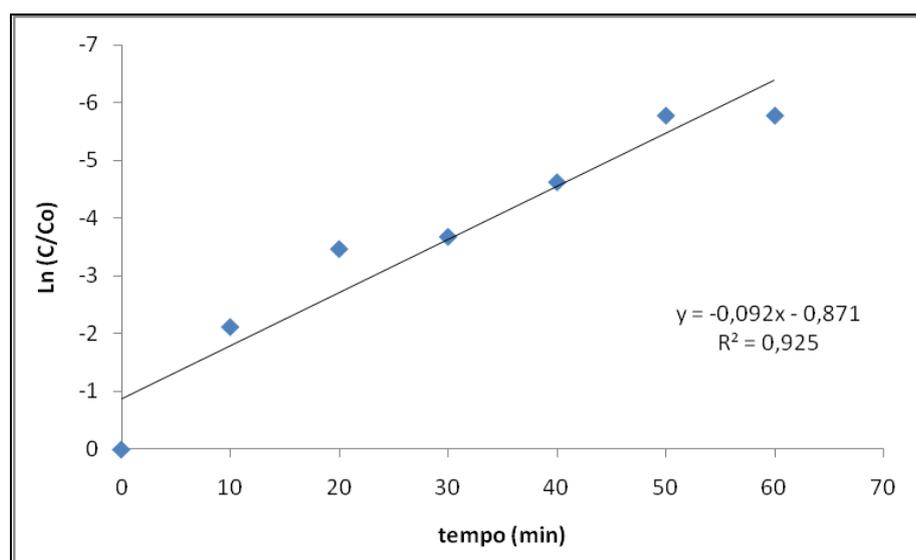
Entretanto, acredita-se que cada espécie oxidante assume diferentes graus de importância. Enquanto processos de desinfecção (uso da radiação UV) ocorrem predominantemente via ozônio molecular, processos de oxidação podem ocorrer tanto no meio de ozônio molecular como no de radical hidroxila (VON GUTEN, 2003).

Neste trabalho sugere-se que ocorra formação de radicais hidroxila a partir da ação da radiação UV com o ozônio, pois, posteriormente, estes radicais continuarão reagindo com o ozônio. Nas equações 1 a 4 apresentamos uma sugestão baseado em trabalhos de Tiburtius *et al.* (2004) e Almeida *et al.* (2004):



Na Figura 5 é apresentada a linearização da cinética de degradação do fenol. Observa-se um bom ajuste da reta e o processo envolve uma reação de primeira ordem, com valores de constante de velocidade de $k = 0,092 \text{ min}^{-1}$. Isso é concluído a partir do controle difusional, pois temos um excesso de ozônio em relação ao substrato, o que justifica ser de primeira ordem. Trabalhos apresentado na literatura por Turhana e Uzman (2008) confirmam ser reação de primeira ordem, enquanto que Beltran-Heredia *et al.* (2001) obtiveram resultados de cinética de absorção rápida de pseudo-primeira ordem em relação ao ozônio. De acordo com outra literatura, a reação de segunda ordem é a situação comum na ozonização de diferentes substâncias orgânicas e, especialmente, no caso de derivados fenólicos (XIONG; GRAHAM, 1992).

Figura 5 - Determinação da constante de velocidade da reação de degradação de fenóis a partir de $5,18 \text{ mg L}^{-1}$ com $1.335,8 \text{ mg O}_3 \text{ h}^{-1}$



4 CONCLUSÃO

Muitos compostos orgânicos são persistentes ao tratamento químico convencional e biológico. Por esta razão, novos métodos devem ser estudados como uma alternativa aos

clássicos processos físicos-químicos e biológicos ou como um processo complementar para aumentar a degradação dos poluentes. Processos oxidativos avançados provavelmente representam a melhor opção no futuro próximo.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o processo fotocatalítico homogêneo desenvolvido através de um reator tipo coluna apresentou-se como uma adequada metodologia com utilização de radiações ultravioleta e ozonização, especialmente quando utilizado o método conjugado O₃/UV para degradação de fenóis, apresentando os melhores resultados de eficiência de degradação de até 99,7%, variando de acordo com o percentual de O₃ gerado em um tempo de até 60 minutos e uma constante de velocidade de $k = 0,092 \text{ min}^{-1}$.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPERGS (Edital PqG 06/2010) pelo apoio financeiro e a concessão da bolsa PROBIC.

REFERÊNCIAS

APHA/AWWA American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), & Water Environment Federations (WEF). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ed.. Washington: APHA, AWWA, WEF, 2005

AHLBORG, U. G.; THUNBERG, T. M. Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism, and environmental impact. *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, v. 7, p. 1–35, 1980.

ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quim. Nova*, v. 27, n. 5, 2004.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, v. 4, p. 233-244, 2000.

BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES J. A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1077-1085, 2001.

BRASIL, Resolução CONAMA - Resolução n.001, de 23 de janeiro de 1986; Resolução n.005, de 5 de agosto de 1993; Resolução n. 357, de 18 de março de 2005; Resolução n.128, de 24 de novembro de 2006. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 01 out. 2001, Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res01/res28301.html>>. Acesso em: 11 de nov. de 2012.

BRASIL, Resolução do CONSEMA n. 128/2006, *Secretaria da Saúde e Meio Ambiente/RS*. Disponível em: <<http://www.aquaflot.com.br/legislacao.html>>. Acesso em: 11 de nov. de 2012.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Quím. Nova*, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. et al. *Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios*. Belo Horizonte: Projeto PROSAB, 2001.

FIA, F. R. L.; MATOS, A. T.; BORGES, A.C.; MOREIRA, D. A.; FIA R.; JÚNIOR, V. E. Remoção de compostos fenólicos em reatores anaeróbios de leito fixo com diferentes materiais suporte. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 30, n. 6, p. 1079-1086, 2010.

FREIRE, R. S. F.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quím. Nova*, v. 23, n. 4, 2012.

JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. A. B. Processos Oxidativos Avançados. *Caderno Temático*, v. 3, p. 1-9, 2004.

IKEHATA, K.; NICELL J. A. Characterization of tyrosinase for the treatment of aqueous phenols. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 191-199, 2000.

LOPES, P. R.; MONTAGNOLLI, R. N.; BIDOIA, E.D. Analytical methods in photoelectrochemical treatment of phenol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 9, 2011.

MACHADO, E. L.; DAMBROS, V. S.; KIST, L. T.; LOBO, E. A.; TEDESCO, S. B.; MORO, C. C. Use of Ozonization for the Treatment of Dye Wastewaters Containing Rhodamine B in the Agate Industry. *Water, Air and Soil Poll*, v. 223, p. 1753-1764, 2012.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química Nova*, v. 30, n.1, p. 198-205, 2007.

MANOJLOVIC, D.; OSTOJIC, D. R.; OBRADOVIC, B. M.; KURAICA, M. M.; KRSMANOVIC, V. D.; PURIC J. Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator. *Desalination*, v. 213, p. 116–122, 2007.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. *Sci Total Environ.*, v. 409, p. 4141–66, 2011.

PERA-TITUS, M.; MOLINA, V. G.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl Catal B: Environ.*, v. 47, p. 219-56, 2004.

RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Research*, v. 43, n. 4, p. 979-988, 2009.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim Nova*, v. 27, p. 441-446, 2004.

TURHANA, K.; UZMAN, S. Removal of phenol from water using ozone. *Desalination*, v. 229, p. 257-263, 2008.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.*, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

XIONG, F.; GRAHAM, N. J. D. *Rate constants for herbicide degradation by ozone. Ozone Sci. Eng.*, v.14, n. 4, p. 283-301, 1992.