

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA FOTODEGRADAÇÃO DO FENOL EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO LÂMPADAS DE LUZ NEGRA COMO FONTE DE RADIAÇÃO

André L. N. Mota* , Cinthia Tiemi Muranaka[†], José E. F. Moraes[†], Cláudio A. O. Nascimento[†] e Osvaldo Chiavone-Filho*

* Departamento de Engenharia Química – PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, 59072-970, RN, Brasil.
E-mail: osvaldo@eq.ufrn.br

[†] Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), Cidade Universitária, São Paulo, 05508-900, SP, Brasil. E-mail: jefm@lscp.pqi.ep.usp.br

Palavras-chave: foto-Fenton, reator fotoquímico, fenol, degradação.

Introdução

A crescente preocupação com o meio ambiente tem feito as autoridades de todos os países voltarem suas atenções para a questão do futuro de suas nações. Sendo assim, as leis ambientais estão cada vez mais rígidas. Hoje, em várias partes do Brasil, as indústrias já pagam tanto pela água consumida como pela descartada. Além disso, são aplicadas multas severas caso as industriais excedam os padrões de emissão estabelecidos em lei.

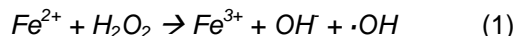
O fenol é um poluente bastante tóxico e comum em efluentes gerados em diversas operações de indústrias químicas como o refino de petróleo, produção de papel e celulose, pesticidas, etc. [1]. O estudo da degradação do fenol utilizando diferentes métodos de tratamento de efluentes tem sido realizado por vários pesquisadores [1-4], uma vez que ele é um composto bastante representativo, servindo como base de referência quando se pretende testar novos métodos de tratamentos de águas contaminadas com compostos orgânicos.

Devido à sua alta toxicidade e baixa biodegradabilidade, efluentes contendo compostos fenólicos precisam ser especialmente tratados antes de serem dispostos no meio. Contudo, métodos convencionais de tratamentos não podem ser aplicados, pois estes poluentes em determinadas concentrações não são apropriados para um tratamento biológico [2].

Nos últimos anos, os chamados processos oxidativos avançados (POA) vêm se destacando como uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos tóxicos, nos quais o tratamento biológico não pode ser aplicado [5, 6]. Os POA são baseados na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), substâncias altamente oxidantes capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, resultando em sua completa mineralização,

obtendo CO_2 e H_2O , ou gerando produtos mais biodegradáveis [7, 8].

O reagente de Fenton é conhecido há bastante tempo, mas só recentemente, após a descoberta da ação da luz UV na reação, a agora chamada Foto-Fenton, teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis [8]. Seu mecanismo reacional consiste na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, levando à formação de radicais hidroxila (a reação de Fenton) [9], conforme mostrado abaixo.



Os íons Fe^{3+} sofrem fotólise (2), pela ação da radiação UV/visível, retornando ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila.



O processo foto-Fenton tem se destacado entre os POA que utilizam a luz em sua reação, pois tem a vantagem de ser sensível à luz UV-visível para comprimentos de onda maiores do que 300 nm [10, 11], possibilitando a utilização de luz solar ou de lâmpadas que emitem UV nesta faixa, como as lâmpadas fluorescentes de luz negra (*black light*).

O emprego dos processos oxidativos avançados em escala industrial apresenta como principal obstáculo os custos relacionados aos reagentes químicos e, principalmente, às fontes de radiação UV (manutenção e consumo de energia elétrica).

Este trabalho consiste na aplicação do processo foto-Fenton na degradação de um efluente fenólico aquoso, simulado em laboratório, utilizando um novo reator fotoquímico

composto por um conjunto de 12 lâmpadas fluorescentes (*black light*, 40 W/lâmpada) usadas como fonte de radiação UV. Este tipo de lâmpada apresenta a vantagem de ter um custo bastante reduzido quando comparado aos outros tipos de fontes de radiação UV (lâmpadas especiais de vapor de mercúrio). A configuração deste reator permitiu estudar um efeito bastante importante no processo, a influência da intensidade de luz (potência da fonte de radiação) na degradação fotoquímica do fenol. Foi utilizada a metodologia de planejamento experimental para determinar as concentrações ótimas dos reagentes utilizados (íons ferrosos e peróxido de hidrogênio).

Metodologia

Para a realização dos experimentos de degradação foram utilizados como reagentes, o sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), como fonte de íons ferrosos, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), o ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e o fenol, como poluente modelo. Foi utilizada também uma solução inibidora do sistema foto-Fenton, consistindo de uma mistura de iodeto de potássio (KI ; 0,1M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1M) e hidróxido de sódio (NaOH ; 0,1M).

O reator fotoquímico desenvolvido, denominado reator fotoquímico multi-lâmpadas, consiste de um cilindro de aço inox de parede interna espelhada, apresentando 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra (Sylvania, *black light*, 40 W) como fonte de emissão de radiação UV, fixadas simetricamente em sua parede interna. As lâmpadas estão conectadas a um dispositivo que permite o acionamento individual de cada lâmpada. No centro deste reator está fixado um tubo de vidro (borossilicato) pelo qual circula o efluente a ser tratado. O reator é acoplado a um tanque de mistura e a uma bomba de recirculação. O esquema deste reator é mostrado na Figura 1.

A metodologia utilizada nos ensaios experimentais consistiu na adição de 100 mgC/L de fenol diluído em 9,8 L de água destilada no tanque de mistura, seguido do acionamento da bomba de circulação. O pH inicial da solução foi ajustado para 3 (pH ótimo para a reação de foto-Fenton), com a adição de H_2SO_4 concentrado. O tempo de reação foi iniciado com a adição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (diluído em 100 mL), preparada previamente em um balão volumétrico, e do H_2O_2 , este último, sendo adicionado em 4 partes iguais (no início e a cada 30 minutos de reação). A temperatura e o pH do efluente foram constantemente monitorados por meio de um termômetro digital e um medidor de pH. Amostras de 5mL foram coletadas ao longo de cada ensaio experimental com o auxílio de uma seringa.

Foram adicionados 2mL de solução inibidora à cada amostra das seringas para precipitação do sal de ferro e, em seguida, filtrado, utilizando um filtro com membrana durapode ($0,22 \mu\text{m}$) acoplado na seringa para remoção do mesmo. Os filtrados obtidos foram analisados em um TOC (Shimadzu, 5000A). Este equipamento de análise permite obter dados bastante precisos quanto ao teor de carbono orgânico total (COT), em mgC/L.

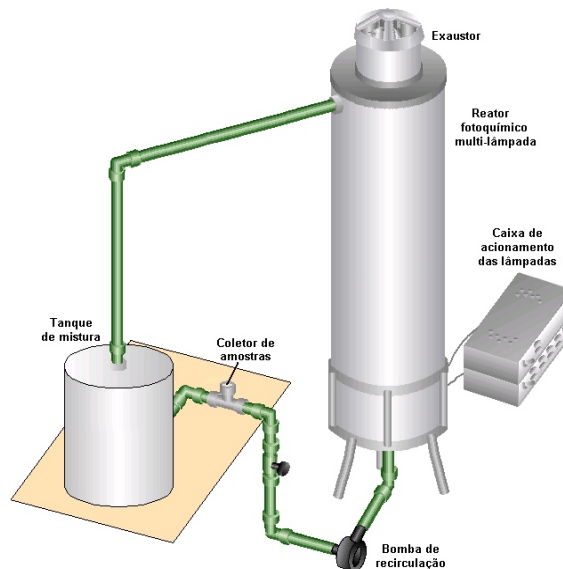


Figura 1. Montagem experimental do reator fotoquímico

Seguindo a metodologia do planejamento experimental [12], foi elaborado um planejamento fatorial (2^2) ampliado (do tipo estrela) com o objetivo de investigar a influência da concentração dos reagentes (íons Fe^{2+} e H_2O_2) na degradação do fenol em meio aquoso. Além disso, esta técnica permite a obtenção de um modelo matemático (via técnica de superfície de resposta), que consiste em uma expressão polinomial (Equação 1), a qual possibilita o estudo de uma região ótima.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (3)$$

onde b_{ij} são os parâmetros do modelo, x_1 e x_2 os fatores (níveis) codificados (-1.4, -1, 0, +1 e +1.4) das variáveis $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, respectivamente, e os valores de y obtidos correspondem ao percentual de COT removido em 1 hora de experimento para cada ensaio experimental. A Figura 2 mostra o esquema das condições experimentais do planejamento, perfazendo um total de 11 experimentos (com duas repetições no ponto central).

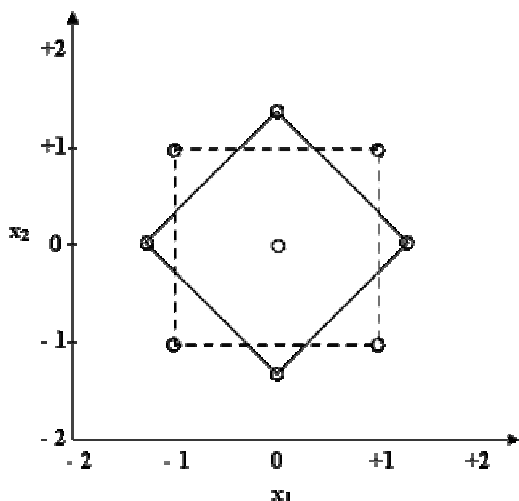


Figura 2. Planejamento experimental em estrela para duas variáveis codificadas.

Resultados e Discussão

Comparação dos processos de Fenton, foto-Fenton, UV/H₂O₂ e fotólise

Com o intuito de verificar a eficiência do reator multi-lâmpadas quanto ao tipo de processo utilizado e estudar a sua capacidade efetiva de degradação, foram realizados experimentos de degradação de 100 mgC/L de fenol, em meio aquoso, usando diferentes processos: foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), H₂O₂/UV e fotólise (UV). As concentrações de íons Fe²⁺ e H₂O₂ utilizadas foram 1mM e 100mM, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 3, o processo foto-Fenton apresentou o melhor desempenho (93% de mineralização), enquanto que no processo Fenton, a reação foi praticamente inibida após 30 min de reação, degradando apenas 23,52% do poluente inicial. A performance apresentada pelo processo Fenton era esperada, visto que a reação de Fenton (1), chamada também de Fenton escura, independe da luz para gerar radicais hidroxila. Contudo, neste processo os íons de Fe²⁺ oxidam a Fe³⁺, os quais sem a ação da radiação UV/visível não são reduzidos ao seu estado de oxidação inicial, diminuindo a taxa do processo de degradação. Porém, em presença de radiação UV (sistema foto-Fenton), esta reação (2) é observada, promovendo além da regeneração do Fe²⁺, um radical hidroxila adicional, acelerando fortemente a taxa de degradação do fenol.

Praticamente não houve degradação nos processos de H₂O₂/UV e fotólise. Esse resultado, provavelmente, foi devido ao comprimento de onda da radiação emitida pelas lâmpadas de luz negra encontrar-se, em sua maioria, na região do UVA (próxima da região do visível), a qual não é

adequada para estes tipos de processos. Além disso, quase toda a radiação UV, com comprimento abaixo de 290 nm (comprimento de onda necessário para haver a decomposição do H₂O₂ pela ação da luz), é filtrada pelo tubo de borossilicato do reator [13].

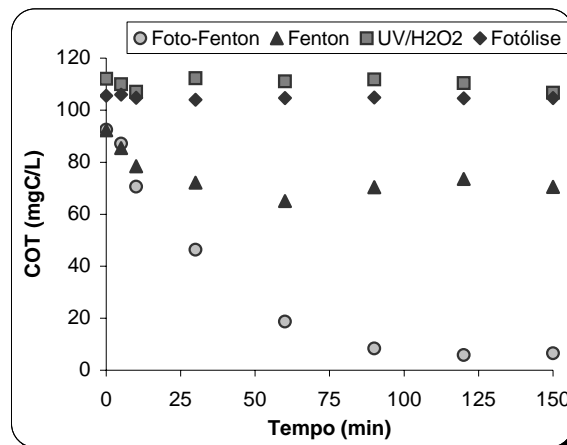


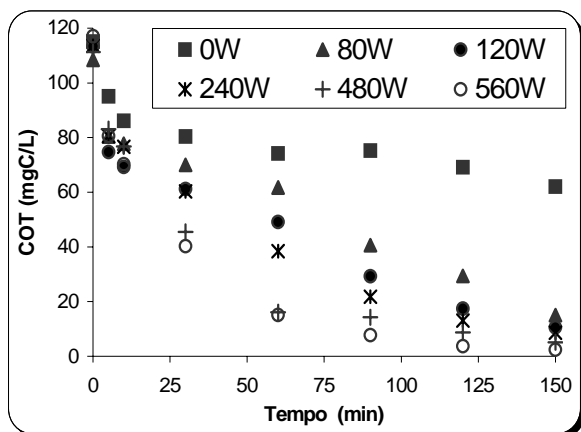
Figura 3. Comparação das performances dos processos oxidativos.

Efeito da Intensidade de radiação luminosa

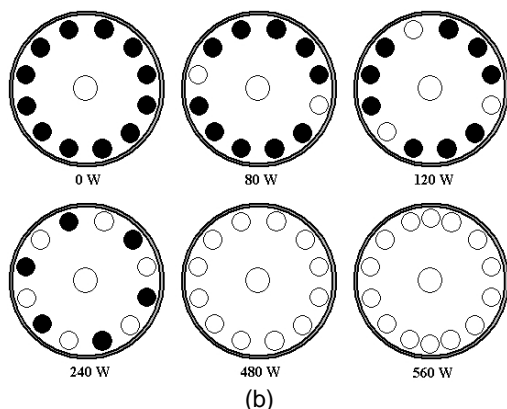
Para verificar o efeito da intensidade de radiação no processo foto-Fenton, foram realizados ensaios experimentais de degradação de fenol na ausência e na presença de radiação luminosa com o acionamento de 2, 3, 6, 12 e 14 lâmpadas (duas lâmpadas foram adicionadas ao sistema original), resultando nas respectivas potências: 0W, 80W, 120W, 240W, 480W e 560W. O diagrama da Figura 2 mostra os resultados obtidos da degradação do fenol em função da potência das lâmpadas acionadas. Pode-se também observar a configuração espacial das lâmpadas em cada experimento. ([Fe²⁺] = 1mM; [H₂O₂] = 100mM e [Fenol] = 100mgC/L).

Observou-se que quanto maior a potência das lâmpadas (número de lâmpadas acionadas) utilizadas no processo de degradação, maior é a taxa de remoção do teor de carbono orgânico total (COT), confirmando as expectativas e evidenciando o bom desempenho do reator para o estudo desta variável. O aumento da potência da fonte de radiação facilita a redução das espécies Fe³⁺ para Fe²⁺ (2), aumentando a quantidade de radicais hidroxila gerada. Durante os primeiros 10 minutos de reação, os percentuais de remoção são muito próximos entre si, inclusive na ausência de radiação UV (reação de Fenton). Isto ocorre porque na primeira etapa da degradação prevalece a reação de Fenton (1), não dependendo da radiação UV. Somente após certo tempo reacional, a influência da luz na degradação do fenol pode ser observada. Após uma hora de reação, foram obtidos os seguintes

percentuais de remoção: 35 % (reação de Fenton); 43 % (com duas lâmpadas acionadas; 80 W); 56 % (com três lâmpadas acionadas; 120 W); 66 % (com seis lâmpadas acionadas; 240 W); 85,5 % (com doze lâmpadas acionadas; 480 W) e 87 % (com quatorze lâmpadas acionadas; 560 W).



(a)



(b)

Figura 4. (a) Efeito da potência da fonte de radiação na degradação do fenol e (b) Configuração das lâmpadas
O: lâmpada acionada ●: lâmpada não-acionadas

Para melhor visualização do efeito da intensidade da radiação, pode-se observar o diagrama apresentado na Figura 5, na qual contam os resultados obtidos em termos de percentual de degradação do fenol para 60 minutos de reação em função potência das lâmpadas acionadas (em W). Nesta figura, pode ser observado claramente que com o aumento da potência das lâmpadas acionadas, há um aumento significativo no percentual de degradação do fenol, ou seja, acelerando o processo de redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e, conseqüentemente, gerando mais radicais hidroxila. Pode-se notar também, que com 480W, o processo já começa a apresentar sinais de saturação de fótons, mantendo o percentual de degradação praticamente constante após 480W.

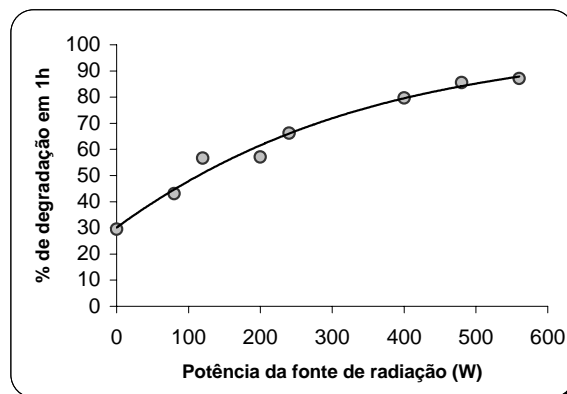


Figura 5. Diagrama da potência da fonte de radiação (W) pelo percentual de degradação para o tempo reacional de 60 minutos.

Determinação das condições ótimas de operação

A Tabela 1 mostra os valores absolutos e os níveis codificados das variáveis: concentração de Fe^{2+} (x_1) e concentração de H_2O_2 (x_2), referentes ao planejamento em estrela da Figura 2. Os valores de y_i correspondem ao percentual de COT removido em 1 hora de experimento para cada ensaio experimental.

Tabela 1. Valores das variáveis codificadas para o planejamento em estrela, onde x_1 refere-se à $[Fe^{2+}]$, x_2 à $[H_2O_2]$ e y_i à resposta obtida (percentual de COT degradado em 60 minutos de reação)

Ensaio	$[Fe^{2+}]$ (mM)	$[H_2O_2]$ (mM)	x_1	x_2	y_i
1	0,67	46,4	-1	-1	21,3
2	2,6	46,4	+1	-1	41,1
3	0,67	173,6	-1	+1	23,1
4	2,6	173,6	+1	+1	32,8
5	1,63	110	0	0	24,0
6	1,63	110	0	0	22,2
7	1,63	110	0	0	22,9
8	0,27	110	-1,4	0	47,4
9	1,63	200	0	+1,4	20,4
10	3	110	+1,4	0	39,1
11	1,63	20	0	-1,4	67,3

Os parâmetros b_{ij} do modelo quadrático (2) podem ser obtidos pela equação:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (4)$$

onde, X é uma matriz formada pelas variáveis codificadas (x_1 , x_2 , $x_1 x_2$, x_1^2 e x_2^2) e b_0 do modelo quadrático (2) e Y é uma matriz formada pelos valores de y_i . O resultado do modelo quadrático obtido é mostrado a seguir.

$$y = 78,517 - 1,7205x_1 + 8,8573x_2 + 1,8909x_1 x_2 - 5,4893x_1^2 - 6,883x_2^2 \quad (5)$$

A Figura 6 mostra a superfície de resposta (a) e as curvas de níveis (b) correspondentes ao modelo ajustado (5).

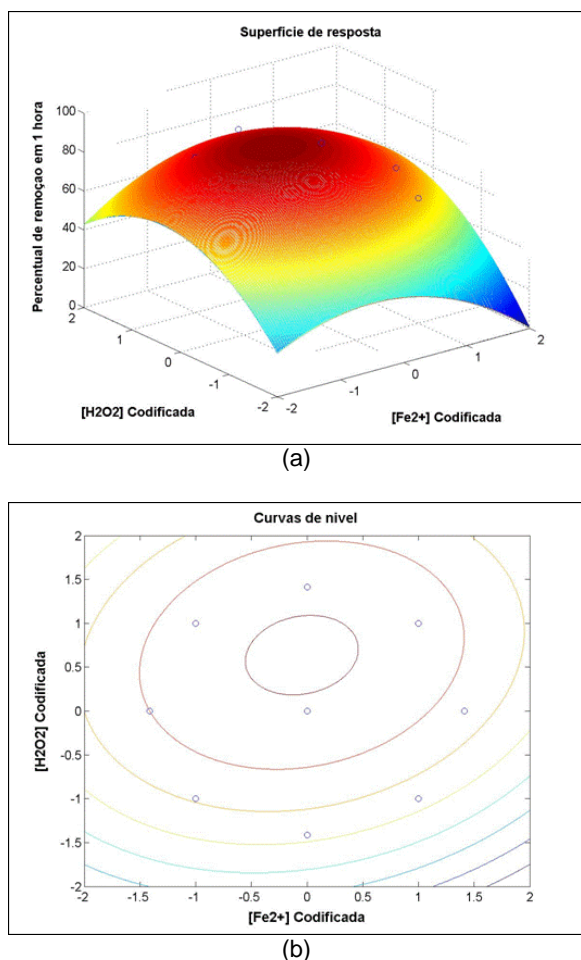


Figura 6. (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de níveis descritas pelo modelo quadrático.

Pela Figura 6 ou derivando a equação do modelo (5) em função das variáveis codificadas, podem-se obter as condições de ótimas de operação (percentual de degradação máximo) para as variáveis x_1 e x_2 , as quais foram -0,047 ($[\text{Fe}^{2+}] = 1,6 \text{ mM}$) e 0,637 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 150,5$), respectivamente. Com esses valores é possível obter um percentual máximo de 81,38% de remoção do COT inicial, em 1 hora de reação.

Na mesma Figura 6 alguns efeitos podem ser observados. Com o aumento da concentração de Fe^{2+} há um aumento no percentual de degradação até atingir um ponto ótimo, depois, começando a diminuir. Isto acontece porque o aumento da concentração de íons ferrosos favorece a reação de oxidação-redução, gerando mais radicais hidroxila. Contudo, o acréscimo em excesso de ferro aumenta a opacidade da solução, diminuindo a penetração da luz, desta forma, dificultando a regeneração do Fe^{2+} quando oxidado a Fe^{3+} e, conseqüentemente, diminuindo

a taxa de degradação [14]. Outro efeito que pode ser observado é o aumento da quantidade de H_2O_2 , o qual contribuiu significativamente para o aumento do percentual de remoção do COT inicial, contribuindo para a formação de mais radicais hidroxila na solução [15].

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o reator fotoquímico (reator multi-lâmpadas) desenvolvido apresentou um desempenho satisfatório na fotodegradação do fenol, sendo que a utilização do processo foto-Fenton foi o mais eficiente, quando comparado com os demais processos estudados (Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e fotólise direta).

A possibilidade de operar com diferentes quantidades de lâmpadas acionadas permitiu observar a importância da radiação para o processo de fotodegradação, no qual foi constatada uma dependência da porcentagem de mineralização em função da potência (em W) das lâmpadas utilizadas, apresentando um perfil de saturação (excesso de fótons) após 480 W.

Na região investigada pelo planejamento experimental, a superfície de resposta é descrita satisfatoriamente pela equação 25, obtendo, desta forma, as condições de operação ótimas para o sistema ($[\text{Fe}^{2+}] = 1,6 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150,5 \text{ mM}$).

A configuração do reator se mostrou bastante propícia à aplicação industrial devido ao seu fácil procedimento operacional e simples montagem. Além disso, o uso das lâmpadas fluorescentes de luz negra (*black light*) resulta em uma importante economia do ponto de vista de demanda energética quando comparado com as fontes usuais de radiação UV (lâmpadas de vapor de mercúrio de média e alta pressão).

Referências Bibliográficas

- [1] Hosseini, S. H., Borghei, S. M. *The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor*, Process Biochemistry v. 40, p. 1027–1031, 2005.
- [2] Zhao, J., Liu, Z., Sun, D. *TPO–TPD study of an activated carbon-supported copper catalyst–sorbent used for catalytic dry oxidation of phenol*, Journal of Catalysis v. 227, p. 297–303, 2004.
- [3] Kavitha, V., Palanivelu, K. *The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol*, Chemosphere v. 55, p. 1235–1243, 2004.
- [4] Maciel, R., Sant’Anna Jr., G. L., Dezotti, M. *Phenol removal from high salinity effluents using Fenton’s reagent and photo-Fenton reactions*, Chemosphere v. 57, p. 711–719, 2004.
- [5] Muszkat, L., Bir, L., Feigelson, L. *Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters*, J. Photochem. Photobiol. A: [6] Chem. v. 87, p.85-88, 1995.

- Crittenden J. C., Suri, R. P. S., Perram, D. L., Hand, D. W. *Decontamination of water using adsorption and photocatalysis*, Water Research v.31, n.3, p.411-418, 1997.
- [7] Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., Tolman, C. A. *Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes*, Journal of Advanced Oxidation Technologies 02, November, 1995.
- [8] Pignatello, J. J. *Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*, Environ. Sci. Technol. v.26, p. 944-951, 1992.
- [9] Henle, E. S., Luo, Y., Linn S. *Fe²⁺, Fe³⁺, and oxygen react with DNA-derived radicals formed during iron-mediated fenton reactions*, Biochemistry, v.35, p.12212-12219. 1996.
- [10] Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J. *Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides*, Catalysis Today 54, p. 309–319, 1999.
- [11] Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*, Applied Catalysis B: Environmental 37, p. 1–15, 2002.
- [12] Barros Neto, B., Scarminio, I.S., Bruns, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria - 2ª. ed.* - Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.
- [13] Herrera, F., Pulgarin, C., Nadochenko, V., Kiwi, J. *Accelerated photo-oxidation of concentrated p-coumaric acid in homogeneous solution. Mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark*, Appl. Catal. B: Environ., 17, p. 141-156, 1998.
- [14] Bhatkhande, D. P., Kamble, S. P., Sawant, S. B., Pangarkar, V. G. *Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light*, Chemical Engineering Journal, vol. 102, p. 283–290, 2004.
- [15] Lin, S. H., Lo, C. C. *Fenton process for treatment of desizing wastewater*, Wat. Res. v. 31, n. 8, p. 2050-2056, 1997.