

ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DE COMPOSTOS FENÓLICOS E NITROFENÓLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Martha M. S. MACIEL(1); Catarina N. VERÇOSA(2); Larissa S. SILVINO(3); Maria Ionete C. NOGUEIRA(4); Rinaldo S. ARAÚJO(5).

(1) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará – CEFETCE, Gerência de Química e Meio Ambiente, Av. 13 de Maio, 2081, Cep: 60.040-531- Fortaleza –Ce-Brasil, e-mail: marthamaciel@gmail.com

(2) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: catarinavercosa@bol.com.br

(3) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: larissah_@hotmail.com

(4) Universidade Federal do Ceará –UFC, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental - Pós-graduação em Saneamento Ambiental, e-mail: ionetenogueira@yahoo.com.br

(5) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: rinaldo@cefetce.br

RESUMO

Diferentes formas de poluição causadas pelos despejos de compostos orgânicos provenientes de efluentes industriais agredem o meio ambiente. Entre estes, os compostos fenólicos constituem uma classe de substâncias altamente tóxicas e solúveis em meio aquoso com grande interferência no desenvolvimento da vida aquática. Particularmente, o presente estudo tem como objetivo avaliar a degradação de compostos fenólicos e nitrofenólicos em solução aquosa, a fim de enquadrá-los dentro dos padrões de lançamento estabelecidos pelos órgãos de controle e fiscalização ambiental. Os experimentos foram executados em efluentes sintéticos contendo fenol (F), 2-nitrofenol (2NF) e 4-nitrofenol (4NF) com concentrações limites de 20ppm. A degradação foi estudada via processos fotolítico, fotoquímico e fotocatalítico (foto-Fenton) empregando um reator batelada de 70mL e uma fonte de radiação ultravioleta de 6W (254nm). Os resultados obtidos mostraram percentuais de 100% de degradação em um tempo médio de degradação de 80 min para os fenóis em estudo segundo o processo fotolítico, porém, cinéticas reacionais mais favoráveis (< 5 min) foram atingidas nos processos fotoquímicos e foto-Fenton, correspondentes a degradações entre 90 e 97%. Estes valores, em geral, confirmam a elevada viabilidade dos processos reacionais utilizados.

Palavras-chave: fenol, nitrofenóis, degradação foto-oxidativa, cinética.

1. INTRODUÇÃO

Entre os grandes problemas que atingem o meio ambiente, estão aqueles relacionados aos efeitos tóxicos produzidos pelos poluentes orgânicos. Dentre estes, destaca-se o fenol, composto muito utilizado nas indústrias químicas, petroquímicas, no preparo de resinas, tintas, vernizes e na formulação de produtos farmacêuticos e pesticidas. Em concentrações acima de 2 ppm, o fenol é altamente tóxico ao meio ambiente, contaminando as águas superficiais e subterrâneas (MILHOME, 2006).

Extensivamente, estudos são feitos para eliminação ou redução de compostos orgânicos em efluentes industriais envolvendo os processos de adsorção e oxidação química, destacando-se: a adsorção em carvão ativo e os processos oxidativos avançados, que comumente incluem as reações Fenton, eletro-Fenton e foto-oxidativas (BOUDENNE et al., 1996). Em geral, a aplicação destes processos no tratamento de efluentes industriais, reduz o grau de contaminação dos mesmos, possibilitando desta forma, enquadrá-los dentro dos padrões de lançamento estabelecidos pelos órgãos de controle e fiscalização ambiental. A desvantagem deste tipo de tratamento é a grande quantidade de oxidante a ser adicionado ao efluente. Assim como consequência, é requerida uma grande área física para esse procedimento.

Neste trabalho, em particular, estudamos a degradação de compostos fenólicos em efluentes sintéticos através de processos foto-oxidativos. Para tanto foram desenvolvidos estudos cinéticos para a oxidação de fenol, 2-nitrofenol e 4 nitrofenol em meio aquoso. Os resultados foram correlacionados com a reação Fenton, para fins de comparação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

À medida que ocorre o desenvolvimento tecnológico, vem aumentando também a agressividade ao meio ambiente, o que sucinta um necessário e rigoroso controle das diversas formas de poluição causada pelo despejo de espécies poluentes oriundas de efluentes de processos industriais.

Particularmente, o fenol é um produto químico industrial muito usado como matéria-prima para um grande número de produtos comerciais que abrangem da aspirina até diversos plásticos comerciais. A produção mundial de fenol e seus derivados é superior a 3 milhões de toneladas anuais. O fenol e seus derivados principalmente nitrofenóis e clorofenóis, são os poluentes mais abundantes em efluentes industriais (PAULOPOULOS et al., 2006) apresentando-se como substâncias altamente tóxicas, bastante disseminadas nos resíduos das indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas e de preparo de resinas fenólicas, tintas, vernizes e pesticidas. Corrosivo e irritante às membranas e mucosas, os compostos fenólicos podem ser fatais se ingeridos, inalados ou absorvidos pela pele. Espécies fenólicas podem ainda causar severas queimaduras, afetar o sistema nervoso central, o fígado e o rim (TAVARES et al., 2006).

Entre os derivados fenólicos poluentes bastante encontrados em efluentes industriais e de agricultura, particularmente no campo dos pesticidas, destacam-se os nitrofenóis. Alguns derivados nitrofenólicos são usados em inseticidas, herbicidas e corantes comerciais. Os nitrofenóis estão presentes ainda nos efluentes industriais de plantas de produção de polímeros, tintas e produtos para o tratamento de couro (YUAN et al., 2006).

De acordo com o Ministério da Saúde através da portaria 36/GM 1990 se permite uma concentração de 0,001 ppm nas águas de abastecimento doméstico (RAO et al., 2002); 0,5 ppm é o teor máximo permitido de fenóis em lençóis de água doce; concentrações acima de 2 ppm são consideradas moderadamente tóxicas para os peixes e entre 10-100 ppm letais para a vida aquática (TEREZO et al., 1998).

Diversos estudos são relatados na literatura para investigar a degradação de compostos orgânicos poluentes tipo fenólicos (KUNZ et al., 2002). Neste contexto, a utilização de processos oxidativos avançados tem se mostrado bastante eficiente e promove a degradação completa dos fenóis em poucos minutos.

Comumente os processos oxidativos avançados (POA's) envolvem reações Fenton, eletro-Fenton e processos foto-oxidativos que oxidam compostos orgânicos complexos a moléculas simples, ou até mesmo mineralizando-os. Os POA's são processos que envolvem a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ altamente oxidantes e não seletivos que atuam oxidando várias classes de muitos compostos poluentes orgânicos (fenóis, clorofenóis, álcoois, aromáticos, corantes entre outras). Os POA's são comumente classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Oportunamente, tanto para os sistemas homogêneos como para os sistemas heterogêneos, o peróxido de hidrogênio é a espécie oxidante mais empregada, sendo o principal responsável pela produção de radicais

hidroxilos altamente reativos. Estes radicais associados com a adição de ativadores (sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta) reagem com o composto orgânico levando a uma oxidação parcial ou completa. Na oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes, e neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico, enquanto que na oxidação completa, ocorre predominantemente a formação de CO_2 e H_2O (PASCHOAL et al., 2005; LANGE et al., 2006; BAIRD, 2002).

Por outro lado a fotodegradação heterogênea, configura-se como um processo bastante interessante, se fazendo valer das superfícies catalíticas de diferentes tipos óxidos semicondutores, como por exemplo, o TiO_2 , o ZnO , o Fe_2O_3 e o FeSO_4 para que ocorra a degradação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Para o desenvolvimento dos processos oxidativos empregados neste trabalho, foram usados padrões com concentrações de 20 ppm de fenol e seus derivados 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, todos provenientes da Acros Organics. Sulfato ferroso heptahidratado grau analítico ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogênio 30% , fornecidos pela VETEC, e água ultra pura ($R < 18\text{M}\Omega\text{cm}$) foram usados no preparo das soluções aquosas.

3.2. Estudo de Oxidação Fotoquímica

Inicialmente, para o desenvolvimento dos processos foto-oxidativos empregou-se um reator em batelada com volume útil de 70 ml, fonte de radiação UV de 6W com comprimento de onda referente de 254nm. Foram executados para os compostos fenólicos em estudos processos do tipo fotolítico, fotoquímico e foto-Fenton. No processo fotolítico utilizou-se individualmente e separadamente 70 ml de solução de composto fenólico e luz UV. Para o processo fotoquímico, além da radiação UV, acrescentou-se 70 μL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%) ao volume padronizado da solução fenólica. No processo fotocatalítico ou foto-Fenton, o procedimento operacional se deu adicionando 15mg de sulfato ferroso e 70 μL de peróxido de hidrogênio às soluções de fenóis. As alíquotas retiradas em cada processo oxidativo foram posteriormente filtradas em membrana de acetato de celulose (5 micras) e analisadas cromatograficamente (HPLC). A quantificação dos reagentes iniciais e co-produtos formados foi realizada em cromatógrafo Gilson mod. 321 a 254nm

4. ANÁLISES E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

4.1. Estudo de Degradação Química dos Fenóis

A tabela 1 mostra as porcentagens de degradação dos processos foto-oxidativos estudados para os compostos orgânicos investigados: fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol.

Tabela 1 – Taxa de degradação dos fenóis estudados via processos oxidativos a 27°C. ($C_0 = 20\text{ppm}$).

Amostras	Fotolítico		Fotoquímico		Foto-Fenton	
	t_D (min)	Degradação %	t_D (min)	Degradação %	t_D (min)	Degradação %
Fenol	110	100	5	100	5	90,17
2-Nitrofenol	80	100	2	100	1	100
4-Nitrofenol	75	100	2	100	3	100

t_D -Tempo máximo de degradação

De acordo com o observado na tabela 1, para os processos foto-oxidativos executados, observa-se uma elevada taxa de degradação para todos os processos estudados. Os resultados obtidos mostraram elevados percentuais de conversão, cerca de 100% para o 2-nitrofenol e 4-nitrofenol e cerca de 90% para o fenol. Oportunamente, as maiores conversões foram obtidas em um tempo relativamente mais curto (< 5 min) segundo os processos fotoquímicos e foto-Fenton.

4.2. Cinética de Degradação Fotoquímica

A figura 1 mostra os perfis cinéticos da conversão dos diferentes fenóis segundo os processos oxidativos aplicados. Para fins de comparação, resultados recentes de resultados de pesquisa de oxidação Fenton de compostos fenólicos, relatados pelos autores foram relacionados (Verçosa et al. 2007).

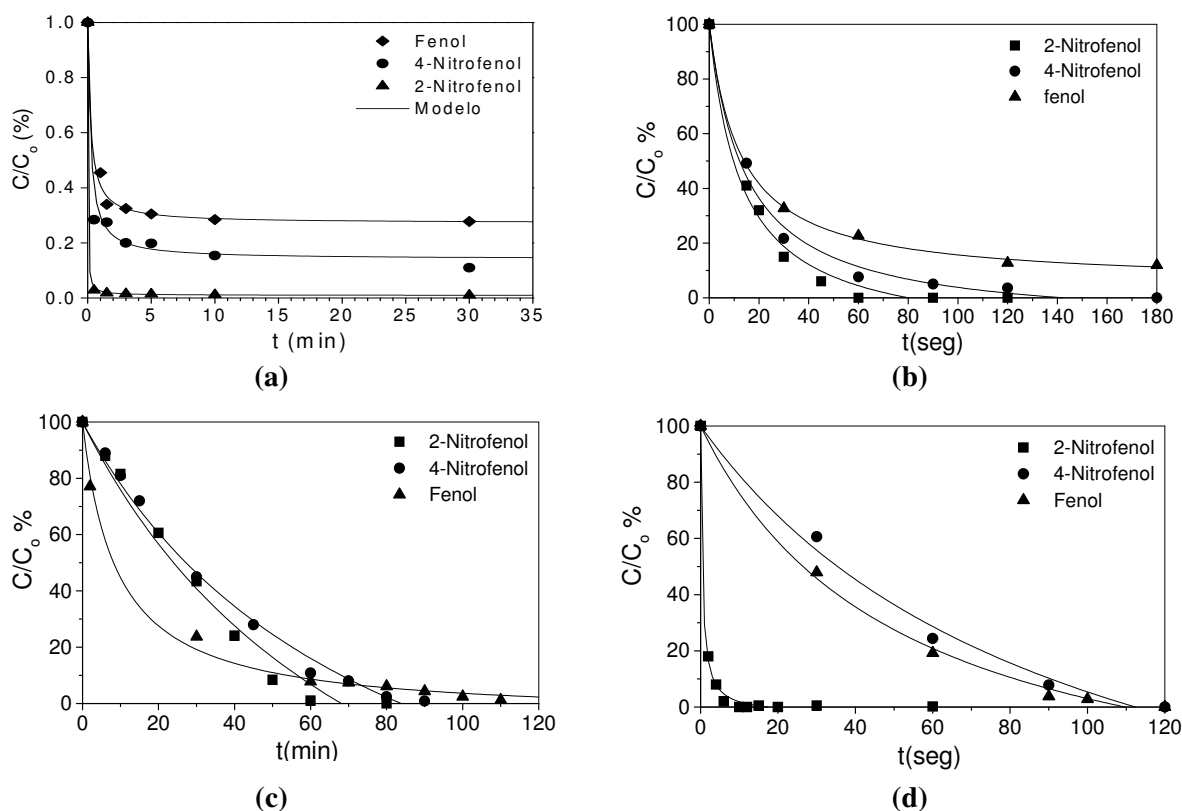


Figura 2 – Cinética de degradação dos compostos fenólicos em solução aquosa: a) processo Fenton, b) processo Foto - Fenton (UV/H₂O₂/Fe), c) processo Fotolítico (UV) e d) processo Fotoquímico (UV/H₂O₂) a 27°C.

A análise dos gráficos 2b, 2c e 2d mostra uma cinética mais rápida de degradação (100%), inferior a 1 minuto, para o 2-nitrofenol segundo o processo foto-Fenton. Para o 4-nitrofenol e fenol, o processo mais eficiente foi o fotoquímico (~ 5 min) com degradação completa (100%). Na reação fotolítica, a oxidação apresentou-se satisfatória, degradando completamente todos os compostos orgânicos estudados, porém neste caso a reação mostrou uma cinética muito lenta, em torno de 1 hora e 50 minutos. Em todos os casos, os resultados de degradação se comparam em eficiência ao observado na reação Fenton convencional, porém este ainda é o processo de cinética mais rápida e o único que não apresenta co-produtos em seu perfil final de distribuição de produtos.

A modelagem dos processos foto-oxidativos empregados, bem como do processo Fenton, foi executada segundo o modelo de Chan et al. (2003), conforme apresentado na equação 1 a seguir.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \alpha t} \quad (01)$$

Onde: C é a concentração do poluente orgânico remanescente no sistema ao fim da reação, t é o tempo de reação (min), C_0 é a concentração inicial do poluente e ρ e α são constantes específicas relacionadas à cinética da reação e a capacidade (ou facilidade) de oxidação do substrato.

Um desenvolvimento diferencial simples do modelo proposto mostra certas peculiaridades do sistema reacional para os valores das constantes cinéticas ρ e α . Dedutivamente os valores $1/\rho$ e $1/\alpha$ representam os

valores máximos de velocidade inicial de decaimento da concentração dos substratos fenólicos e da capacidade de oxidação dos mesmos.

A tabela 2 apresenta os resultados da modelagem cinética realizada sobre os dados de conversão produzidos ao longo do trabalho.

Tabela 2: Constantes cinéticas para oxidação via processo foto-oxidativos dos compostos fenólicos à 27°C.

Componente	Processo Fotolítico	
	ρ	α
2NF	36,98609	0,45665
4NF	40,36283	0,51825
Fenol	8,56704	0,95206
Componente	Processo Fotoquímico	
	ρ	α
2NF	0,44489	0,97450
4NF	51,65865	0,54027
Fenol	34,87988	0,68206
Componente	Processo Foto-Fenton	
	ρ	α
2NF	11,08574	0,86154
4NF	13,32198	0,90636
Fenol	13,24771	1,05355

A análise preliminar da tabela 2 mostra que, em geral, os valores das constantes de velocidade inicial ($1/\rho$) e da capacidade de oxidação ($1/\alpha$) dos compostos fenólicos, em todos os casos, variam na ordem: F < 4NF < 2NF. A maior reatividade oxidativa da molécula de 2-nitrofenol (2NF) se explica em função da sua maior acidez estrutural ($pK_a=7,23$) e dos menores impedimentos reacionais decorrentes da orto-substituição.

5. CONCLUSÃO

Considerando os resultados obtidos, observamos que os processos foto-oxidativos são eficientes métodos para o tratamento de água contendo poluentes fenólicos mais simples. Para os compostos fenólicos, a ordem combinada de eficiência e reatividade (aspecto cinético) é mais bem representada pela seqüência: Foto-Fenton > Fotoquímico > Fotolítico.

REFERÊNCIAS

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2ª Edição. Bookman. 2002.

BOUDENNE, J. L.; CERCLIERO, O. J. G. VLIST, E. V. **Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode**. Applied Catalysis A, General, 143, 185-202, 1996.

CHAN, K. H., CHU, W. **Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atazine**. Chemosphere 51, 305-311, 2003.

KUNZ, A.; ZAMARA, P. P. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova. 25, 1, 78-82, 2002.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; JÚNIOR, W. R. M. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processos oxidativos avançados em pregando reagente de Fenton**. Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro. 11, 2, 2006.

MILHOME, M. A. L. **Estudos da adsorção de fenol em quitina e quitosana de petróleo.** Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará. 2006.

PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI, G. F. **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluente industriais.** Química Nova. 28, 5, 766-772, 2005.

PAULOPOULOS, S.G.; ARVANITAKIS, F.; Philippopoulos, C. G. **Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide.** Journal of Hazardous Materials. B 129,64-68, 2006.

RAO, J.; VIRARAGHAVAN, R. **Biosorption of phenol from an aqueous solution by Aspergillus niger biomass.** Bioresource Technology. 85, 165-171. 2002.

TAVARES, G. A.; GIOVANNINI, J. G.; TAVARES, C. R. O.; BENDASSOLLI, J. A. **Alternativas para o tratamento de resíduos líquidos contendo fenol e avaliação da toxicidade dos efluentes empregando bulbos de cebola.** Revista Analytica. 22, 2006.

TEREZO, A. J.; BULHÕES, L.; PEREIRA, E. C. **Anais do XIII congresso de la sociedade Iberoamericana de Electroquímica,** Viña del Mar, Chile, 29, 1998.

VERÇOSA, C. N.; MACIEL, M. M. S.; NOGUEIRA, M. I. C.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. **Degradação de fenol e nitrofenóis em solução aquosa via processo Fenton.** Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 2007.

YUAN, S.; TIAN, M.; CUI, Y.; LIN, L.; LU, X. **Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods.** Journal of Hazardous Materials. 137, 573-580, 2006.