

# TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO FENOL USANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ATIVADO POR FERRO ELEMENTAR<sup>1</sup>

Luiz Alberto Cesar Teixeira<sup>2</sup>

Nildo de Abreu Vieira Júnior<sup>2</sup>

Lídia Yokoyama<sup>3</sup>

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo<sup>4</sup>

## Resumo

Dentre os principais poluentes orgânicos encontrados em efluentes de indústrias siderúrgicas, está o fenol, que pode atingir concentração de até 150 mg/L. O padrão deste contaminante para lançamento de efluentes é de 0,5 mg/L. Sabe-se que processos biológicos têm eficácia limitada na degradação desses compostos, e que apenas os denominados Processos de Oxidação Avançada (POAs) tais como o processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ), são capazes de efetivar a degradação com alta eficiência em tempos razoáveis de tratamento (poucas horas). O presente trabalho teve como objetivo geral investigar a potencialidade do emprego do ferro metálico como catalisador no processo oxidativo com peróxido de hidrogênio, para a degradação do fenol em efluentes, utilizando para isto, lã de aço comercial. O processo foi estudado em escala de bancada, em batelada, simulando um efluente com fenol na concentração inicial de 200 mg/L. Foram avaliadas condições de pH (5 a 9), relação de massa de lã de aço por volume de solução (1 g/L a 7 g/L), dosagem de peróxido de hidrogênio (1 g/L a 3 g/L) e temperatura do processo (25°C a 45°C). O processo estudado levou à degradação do fenol desde a concentração inicial do poluente de 200 mg/L a menos do que 0,5 mg/L no tempo de 120 minutos.

**Palavras-chave:** Degradação de fenol; Peróxido de hidrogênio; Ferro elementar.

## TREATMENT OF EFFLUENTS CONTAINING PHENOL USING HYDROGEN PEROXIDE AND ZERO-VALENT IRON

### Abstract

Phenol is one of the main organic pollutants found in effluents of steel works. It may be found in concentrations up to 150 mg/L. The legal limit in effluents for discharge of phenol into the environment is 0.5 mg/L. It is known that bio-oxidation processes have limited efficiency in phenol degradation, and that the so called advanced oxidation processes (AOPs) such as Fenton's ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ), are capable of achieving the desired degradation levels in a couple of hours. The present work had the aim of investigating the potential for the use of elemental metallic iron as catalyst in the peroxide oxidation process of phenol in effluents, using specifically for this purpose, commercial steel wool. The process was studied in bench scale, in batch experiments, simulating an effluent with initial phenol concentration of 200 mg/L. The following variables had their effects evaluated: pH (5 to 9), mass ratio of steel wool per volume of effluent (1 g/L to 7 g/L), hydrogen peroxide dose (1 g/L to 3 g/L), and temperature (25°C to 45°C). In best conditions, the studied process led to the reduction of phenol concentration from initial 200 mg/L down to less than 0.5 mg/L in 120 minutes.

**Key-words:** Phenol degradation; Hydrogen peroxide; Zero-valent iron.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>2</sup> MSc, PhD, Eng. Metalúrgico, Professor Associado da PUC-Rio em Engenharia de Materiais e Engenharia Ambiental; Consultor da Peróxidos do Brasil Ltda. (grupo Solvay).

<sup>3</sup> MSc., Pesquisador do Cetem, MCTI; Qui. Ind.

<sup>4</sup> MSc, DSc, Professora Adjunta da Engenharia Química, UFRJ.

## 1 INTRODUÇÃO

A síntese de um número cada vez maior de substâncias químicas aliada à produção industrial em larga escala, tem gerado preocupação crescente quanto à presença de substâncias classificadas como recalcitrantes e xenobióticas nos compartimentos hídricos naturais. Isto tem levado pesquisadores a estudar e desenvolver processos tecnicamente cada vez mais eficientes e economicamente viáveis para a degradação desses poluentes.

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vem cada vez mais sendo empregados para a degradação das substâncias recalcitrantes. Por causa da sua alta reatividade, muitas vezes são capazes de oxidar substâncias orgânicas, podendo até mineralizá-las a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.<sup>(1)</sup>

Os POAs têm a grande vantagem de oxidarem as substâncias orgânicas e serem, portanto destrutivos, o que não ocorre com outros processos tais como os processos de adsorção, troca iônica ou filtração por membranas. Dentre os POAs, o processo Fenton é um dos de mais baixo custo de investimento de capital em equipamentos, mas gera resíduo sólido de Fe(OH)<sub>3</sub>.<sup>(2)</sup>

É nítido que a geração de lodo de hidróxido férrico é uma desvantagem do processo Fenton. Neste sentido, este trabalho visa a avaliar o emprego do Fe metálico como ativador do peróxido de hidrogênio na degradação do contaminante-alvo fenol. A escolha do fenol se deve à sua presença em diversos efluentes da indústria siderúrgica, petrolífera e petroquímica, onde é tratado com limitações de concentração inicial por processos biológicos, e também por Fenton convencional.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da degradação do fenol foi conduzido em sistema de batelada, em béquer com 1L de solução sintética de concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> de fenol. Uma dose pré-determinada de peróxido de hidrogênio era adicionada e homogeneizada durante 10 seg. Em seguida, o pH desejado era ajustado com uso de HCl (0,5 mol/L) ou NaOH (1 mol/L) e uma porção de lã de aço previamente pesada e envolta na haste do agitador mecânico era introduzida na solução, dando início ao acompanhamento da reação de degradação do fenol. O sistema era mantido sob agitação moderada de 100 rpm em haste de 4 cm. A lã de aço comercial foi utilizada como fonte de Fe<sup>0</sup>. Alíquotas eram retiradas em tempos pré-determinados para a determinação do fenol baseada na medida espectrofométrica do complexo marrom-avermelhado em 500 nm, segundo a metodologia do APHA,<sup>(3)</sup> gerada através da reação do fenol com 4-aminoantipirina em meio alcalino, empregando o hexaciano ferrato como oxidante.

As variáveis estudadas e as respectivas faixas de variação são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Variáveis avaliadas e respectivas faixas de variação

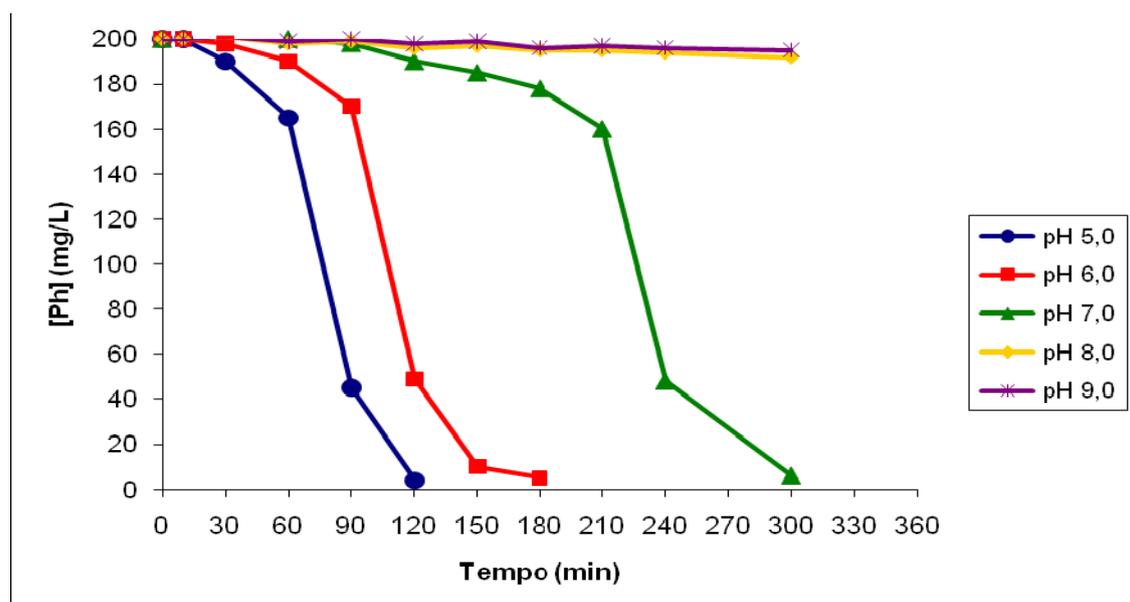
Variável	Valores
pH inicial	5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0;
Conc. de Lã de aço (Fe <sup>0</sup> ) (g L <sup>-1</sup> )	1,0; 2,5; 5,0; 7,0
Dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	1,0; 2,0; 3,0
Temperatura (°C)	25; 35; 45

Como referência também foram realizados ensaios para avaliar a degradação de fenol somente com a dosagem de peróxido de hidrogênio e também com a presença de apenas a lã de aço.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Efeito do pH Inicial

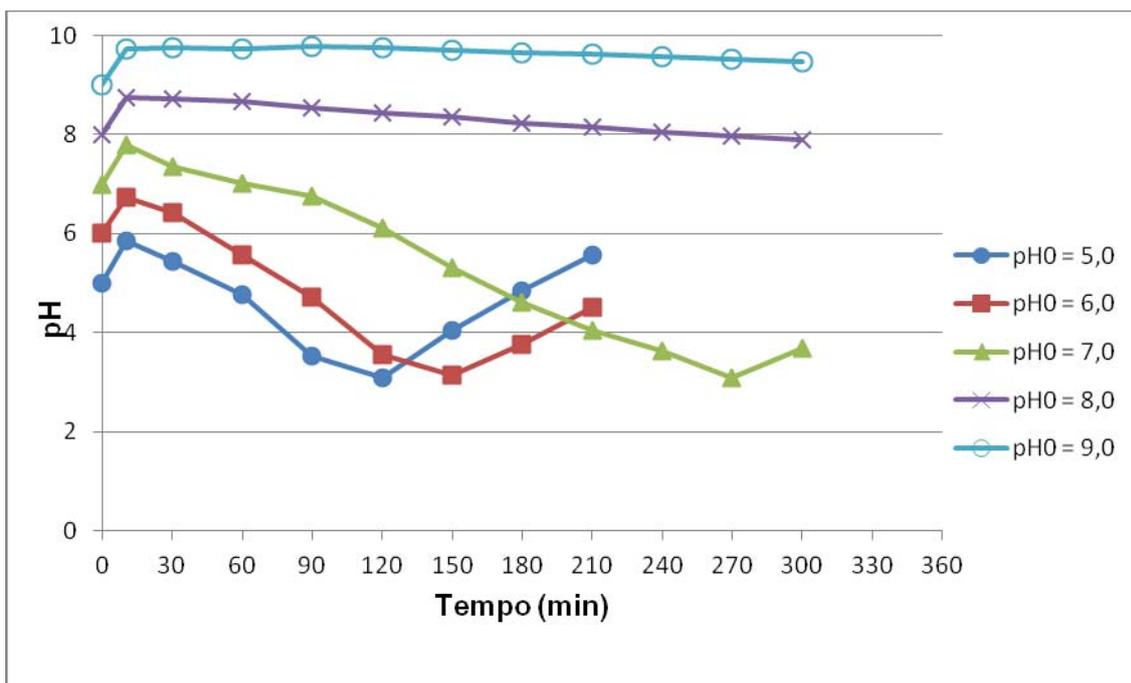
O efeito do pH inicial do efluente na degradação do fenol foi avaliado, realizando-se ensaios nos valores de pH de 5, 6, 7, 8 e 9, com a dose inicial de peróxido de hidrogênio de 1,01 g/L, concentração de lã de aço ( $Fe^0$ ) de 5 g/L, na temperatura de 25°C. Os resultados são apresentados nas Figuras 1 e 2.



**Figura 1.** Degradação de fenol em diferentes pHs iniciais. Condições Experimentais: [fenol] = 200 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,01 g L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>0</sup>] = 5 g L<sup>-1</sup>; Temperatura = 25°C; agitação = 100 rpm.

Pode-se observar na Figura 1 que o pH inicial que ocasionou melhor resultado da degradação do fenol foi o pH 5,0 em 120 min, com 98% de remoção. Entretanto, nota-se que a partir do momento em que a concentração de fenol começa a diminuir, as curvas de decaimento são muito semelhantes, podendo ser um indicativo da presença de íon ferroso dissolvido, a qual é influenciada pelo pH.

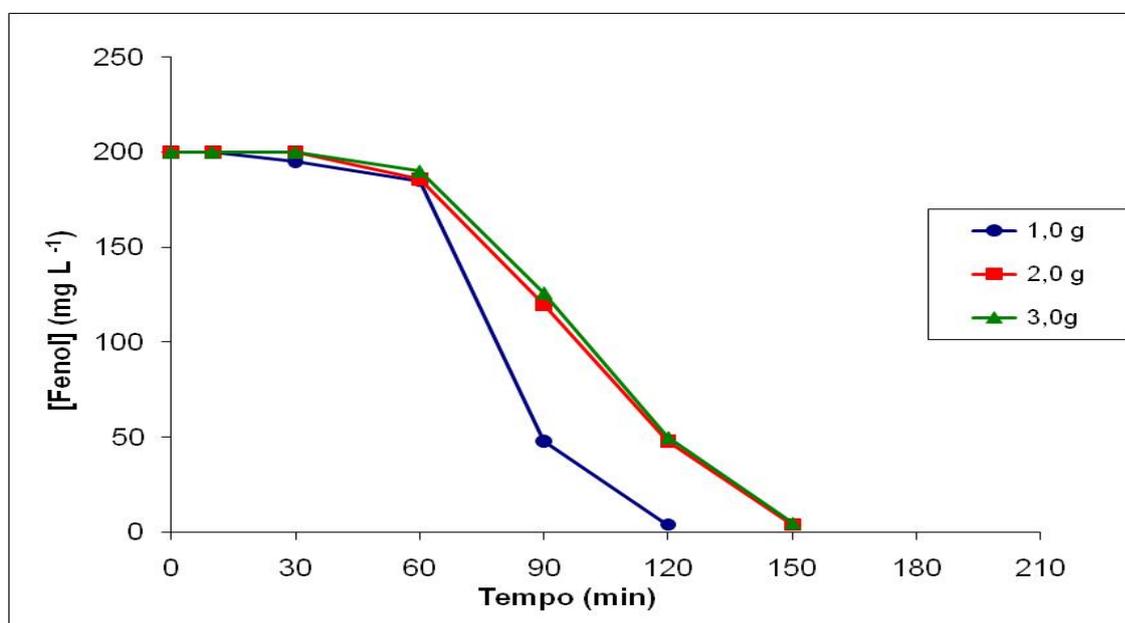
Inicialmente, ocorre o processo de oxidação do ferro metálico em espécies  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , onde no processo iniciado em pH 5,0 atingiu-se uma faixa mais ácida de pH por volta dos 90 minutos (Figura 2). A partir do momento em que se atinge a faixa de pH de 3 a 3,5, o processo apresenta comportamentos cinéticos de degradação semelhantes.



**Figura 2.** Comportamento do pH inicial no processo de degradação do fenol. Condições experimentais: [fenol] = 200 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,01 g L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>o</sup>] = 5 g L<sup>-1</sup> Temperatura = 25°C; e agitação = 100 rpm.

### 3.2 Efeito da Dosagem de Peróxido de Hidrogênio

Os resultados do efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio são apresentados na Figura 3.



**Figura 3.** Degradação do fenol utilizando diferentes dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condições Experimentais: [fenol] = 200 mg L<sup>-1</sup>; pH<sub>0</sub> = 5,0; [Lã de aço] = 5 g L<sup>-1</sup>; T= 25°C; e agitação = 100 rpm.

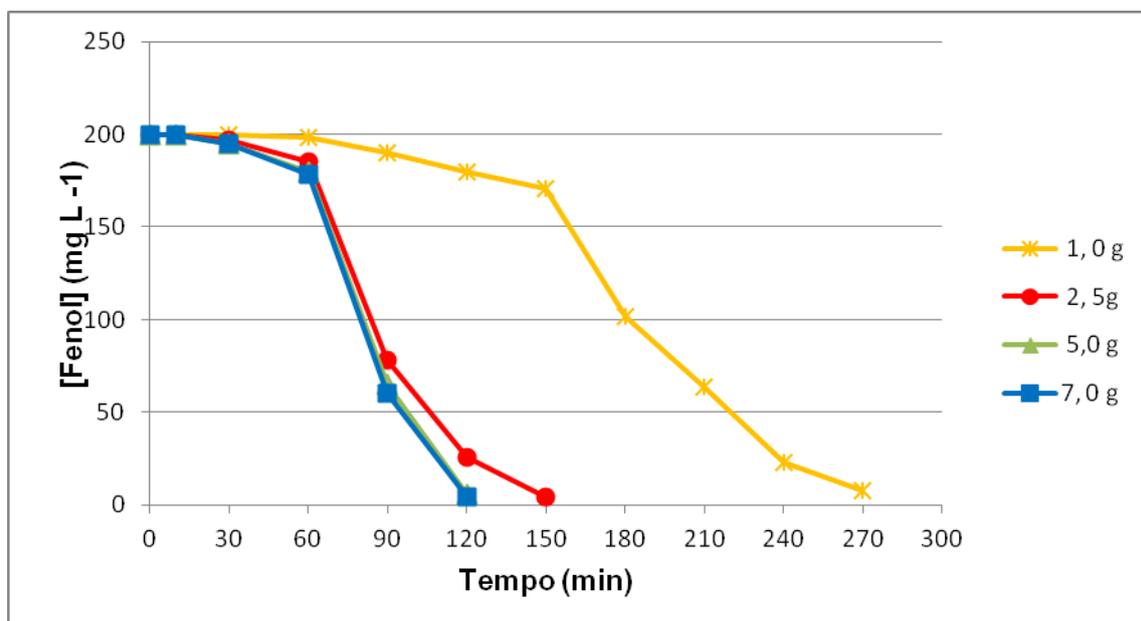
A concentração de peróxido de hidrogênio que resultou em melhor resultado de degradação de fenol foi de 1 g/L. Esperava-se que o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocasionasse redução no tempo de degradação do fenol. Porém, conforme apresentado na Figura 3, na faixa de dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estudada, esse efeito não se

verificou, quando a concentração de peróxido de hidrogênio aumentou de 1,02 g L<sup>-1</sup> para 2 g L<sup>-1</sup> e 3 g L<sup>-1</sup>. No período de indução dos primeiros 60 minutos, nas três condições testadas, a velocidade de degradação foi praticamente a mesma, apenas diferindo a partir desse período.

Segundo Nogueira et al.,<sup>(4)</sup> o excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional favorece reações de auto-decomposição deste reagente, além disto, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode também atuar como sequestrante de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>), o qual apresenta um menor potencial de redução (E<sub>0</sub> = 1,42 V) que o do <sup>•</sup>OH, diminuindo a eficiência de oxidação.

### 3.3 Influência da Concentração de Lã de Aço

Os resultados da influência da concentração de lã de aço na degradação de fenol estão apresentados na Figura 4, onde se pode observar que para a adição de 1 g/L de lã de aço, a velocidade de degradação de fenol foi menor do que para adições de 2,5 g/L a 7,0 g/L, acarretando em um tempo maior para a degradação completa do fenol da solução. Para as adições de 5 g/L e 7 g/L as curvas de degradação foram similares.



**Figura 4.** Comparação da degradação do fenol utilizando diferentes concentrações de lã de aço. Condições experimentais: [Fenol]<sub>0</sub> = 200 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1,01g L<sup>-1</sup>; pH<sub>0</sub> = 5,0; Temperatura = 25°C; e agitação de 100 rpm.

O aumento da concentração de lã de aço de 1 g L<sup>-1</sup> para 2,5 g L<sup>-1</sup>, levou a um aumento na degradação do fenol de 85,5% no mesmo tempo de 120 minutos. Aumentando-se a concentração de lã de aço para 5 g L<sup>-1</sup> e 7 g L<sup>-1</sup>, este aumento na degradação foi de 96,7% e 97,8% respectivamente (Figura 4).

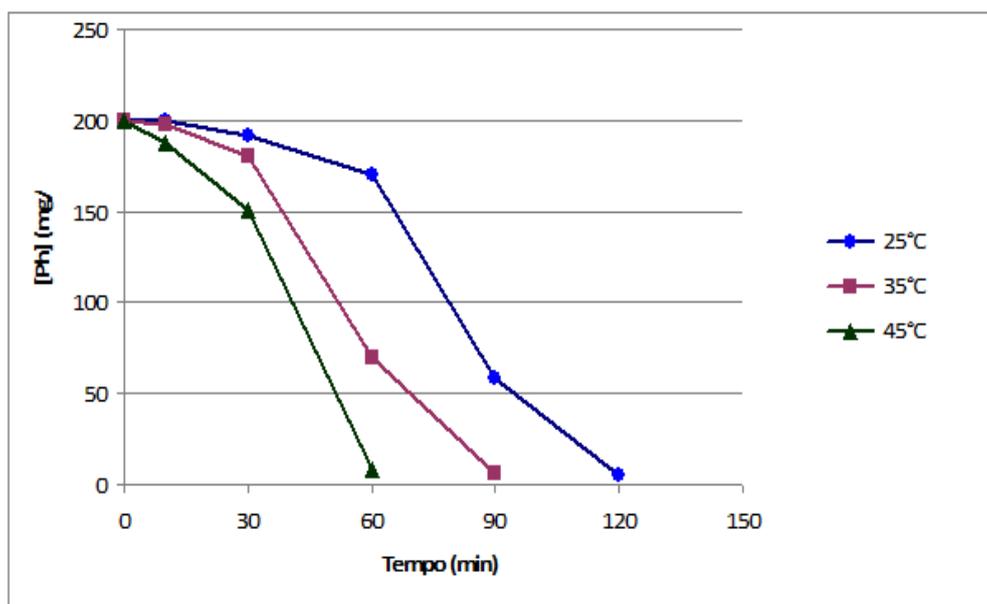
Pode-se atribuir o fato de concentrações maiores de ferro metálico contribui para uma maior área de contato com a solução, proporcionando assim, maiores taxas de dissoluções e conseqüentemente, das concentrações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, resultantes do processo oxidativo do ferro metálico.

Assim, para os experimentos posteriores utilizou-se uma concentração em massa de 5 g L<sup>-1</sup> de lã de aço, pois neste valor atingiu-se um eficiente patamar de degradação,

garantindo, assim, que a quantidade de ferro metálico utilizada não seja um fator limitante à eficiência da reação de Fenton.

### 3.4 Efeito da Temperatura

Pode-se observar que a velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura (Figura 5). Verifica-se que a 35°C ocorre um aumento na velocidade média de degradação de 33% em relação à temperatura ambiente. Já com um aumento para 45°C, este aumento na velocidade foi cerca de 50%, reduzindo o tempo para a degradação completa do fenol pela metade.



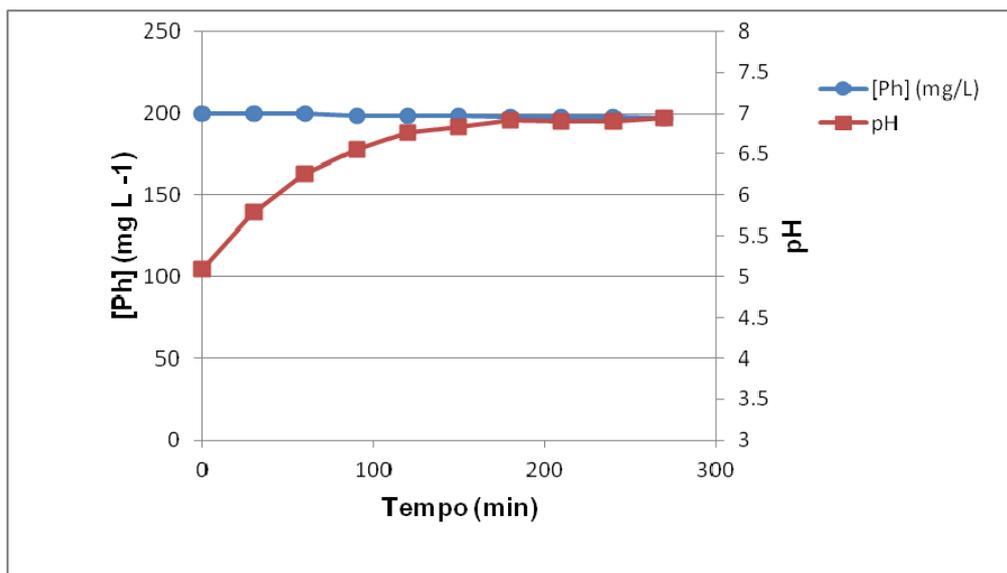
**Figura 5.** Avaliação da degradação do fenol em diferentes temperaturas. Condições do processo: [fenol] = 200 mg L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>o</sup>] = 5 g L<sup>-1</sup> [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,01g L<sup>-1</sup>; pH<sub>0</sub> = 5, agitação de 100 rpm.

No entanto, segundo Esplugas et al.<sup>(5)</sup> não é conveniente tratar o efluente nas faixas de temperaturas acima de 40°C, em função do aumento da decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. A taxa de decomposição aumenta aproximadamente 2,5 vezes para cada 10°C de incremento na temperatura.<sup>(6)</sup>

É necessário também levar em consideração que o tempo de reação depende de outras variáveis tais como concentração de catalisador e tipo de efluente. Muitas aplicações comerciais referenciam temperaturas de operação entre 20°C e 40°C.<sup>(7)</sup> O controle da temperatura é importante não só por razões econômicas, mas também, por motivos de segurança, uma vez que a decomposição do peróxido de hidrogênio em H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> é exotérmica e pode causar acidentes se elevadas concentrações de oxigênio estiverem presentes em ambientes que contenham produtos combustíveis.

### 3.5 Degradação de Fenol Utilizando Apenas Fe Metálico

Para efeito de comparação entre o processo Fenton utilizando o ferro metálico combinado com o peróxido de hidrogênio, e o uso apenas do ferro metálico, foi realizado um experimento, nas melhores condições encontradas utilizando apenas o Fe<sup>o</sup> na degradação do contaminante. Os resultados são mostrados na Figura 6.

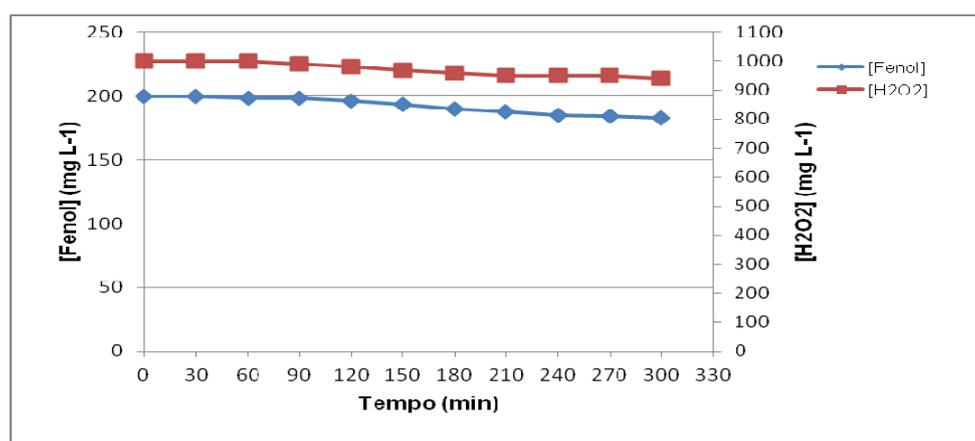


**Figura 6.** Degradação de fenol utilizando apenas lã de aço. Condições experimentais: [fenol] = 200 mg L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>o</sup>] = 5 g L<sup>-1</sup>; pH inicial = 5; Temperatura = 25°C; e agitação de 100 rpm.

No decorrer de 240 minutos, praticamente não houve alteração na concentração inicial do fenol, indicando que na ausência do peróxido de hidrogênio não ocorrem condições oxidantes ou até redutoras capazes de inativar a função fenol. No entanto, observa-se uma elevação do valor do pH inicial, chegando a valores próximos da neutralidade.

### 3.6 Degradação de Fenol Utilizando Apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Da mesma forma que para a comparação com o processo utilizando apenas o ferro metálico, utilizou-se, neste caso, apenas o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a degradação do fenol. O peróxido de hidrogênio sozinho mostrou-se pouco eficiente na degradação do fenol (Figura 7). Isto se deve ao fato de que somente o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não é capaz de prover a condição oxidante suficientemente potente como a que têm os radicais hidroxila.



**Figura 7.** Degradação de fenol apenas com peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: [fenol] = 200 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,01 g L<sup>-1</sup>; pH<sub>0</sub> = 5; Temperatura = 25°C; e agitação de 100 rpm.

Nesta mesma figura, nota-se que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante o processo permanece praticamente estável, diferentemente do processo combinado com o ferro metálico, quando sua concentração inicial é reduzida em cerca de 75%. A

concentração do fenol também permanece praticamente estável, sofrendo uma degradação de 8,5% da sua concentração inicial, em 300 min de reação.

#### 4 CONCLUSÕES

A degradação de fenol pelo processo combinado peróxido de hidrogênio e Fe metálico, utilizando como fonte de ferro a lâ de aço comercial, mostrou-se uma alternativa atraente devido à simplicidade operacional e provável baixo custo, podendo dispensar a necessidade de pré-acidificação do efluente a tratar, tipicamente realizado no emprego do processo Fenton convencional.

O processo mostrou-se auto-regulável na questão do parâmetro pH. Após uma ligeira elevação do pH nos primeiros 30 minutos de reação, o pH começa a decair levando ao aumento da velocidade de degradação. Ao final da degradação do fenol em cerca de 120 minutos de reação, o pH final atinge a faixa em torno de pH 3. Em seguida, o pH volta espontaneamente a subir até cerca da neutralidade, por efeito da ação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanescente sobre o ferro da lâ de aço. Isto por um lado é conveniente, mas por outro tende a causar elevação de ferro dissolvido no efluente final, o que não é desejável.

Em condições ótimas, de pH inicial = 5; dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 g/L; [lâ de aço] = 5 g/L; agitação de 100 rpm; e temperatura de 25°C, foi possível reduzir a concentração de fenol de 200 para 5 mg/L, em 120 minutos de reação.

A velocidade do processo de degradação do fenol é fortemente dependente do pH, visto que a liberação de íons aquosos Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, provenientes da oxidação ácida do ferro metálico em meio aquoso é necessária para induzir a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gerando os radicais livres oxidantes que irão degradar as moléculas de fenol.

#### Agradecimento

Ao CNPq pela concessão de Bolsa de Mestrado a NAVJ.

#### REFERÊNCIAS

- 1 PIGNATELLO, J. J.; E. OLIVEROS, A. MACKAY, **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36, 1-84, 2006.
- 2 EPA. 40 CFR, Part 423 App A. **Effluent guidelines and standard**, Federal Register. US GPO, Washington, DC, 1995.
- 3 APHA; **Standarts Methods for Examination of Water and Wastewater**, Amerericam. Publications. Ass: Washington, 2005.
- 4 NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A.G.; da SILVA, M. R. A.; VILLA; R. D.; **Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton** Quim. Nova, Vol. 30, No. 2, 400-408, 2007.
- 5 ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M.; **Comparison of diferent advanced oxidation processes for phenol degradation**. Water. Research., v. 36, p. 1034-1042, 2002.
- 6 MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R.; **Peróxido de hidrogênio: importância e determinação** Quim. Nova, Vol. 26, No. 3, 373-380, 2003.
- 7 SCHEUNEMMANN, R.; **Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo Fenton**. Dissertação de Mestrado, Dep. Eng. Química, UFSC, 85 pag, 2005.