

ENGENHARIA AMBIENTAL NA INDÚSTRIA

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE FENOL

Camila Bonfim Miranda – camilabonfimm@gmail.com
Universidade Estadual da Paraíba

Adriano Oliveira da Silva – adriano_able@hotmail.com
Universidade Estadual da Paraíba

Thiago Santos de Almeida Lopes – thiagosantos_al@outlook.com
Universidade Estadual da Paraíba

Hortência M. Auta Costa Pereira – hortenciapereira19@gmail.com
Universidade Estadual da Paraíba

Raphael Lucas Jacinto Almeida – raphael.18@hotmail.com
Universidade Estadual da Paraíba

Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima – ggilvaniacavalcante@yahoo.com.br
Universidade Estadual da Paraíba

Resumo: A eliminação dos diversos compostos orgânicos tóxicos presentes nos efluentes é um grande problema para as indústrias. Entre eles está o fenol que apresenta grande interesse ambiental por ser um dos principais resíduos das refinarias de petróleo, indústrias químicas, de polpa e papel, indústrias de óleos, de tintas e vernizes, entre outras. Uma das áreas que está obtendo bons resultados é a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), entre eles a fotocatalise heterogênea. O objetivo deste projeto de pesquisa foi a utilização dos processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea na degradação de fenol. O trabalho foi desenvolvido no LAPECA (Laboratório de pesquisa em ciências ambientais) nas dependências do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, em Campina Grande-PB. O sistema experimental consistiu de dois reatores, tipo tanque, irradiados por radiação ultravioleta, proveniente de lâmpadas germicidas. O tempo para cada experimento foi de 4 horas, retirando uma amostra a cada 30 minutos. As amostras foram analisadas, variando os parâmetros estudados. Os resultados mostraram que o pH 7,0, a radiação UV proporcionada por três lâmpadas inseridas no reator e a menor concentração de catalisador proporcionaram melhor redução da DQO e concentração de fenol. Portanto, a fotocatalise heterogênea se mostrou como uma alternativa para o tratamento de efluentes que contenham compostos fenólicos na sua composição.

Palavras-chave: Semicondutores, Fotocatalise, Efluente, Fenol.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Com a crescente escassez de recursos naturais e o aumento nos índices de poluição, torna-se presente a conscientização acerca dos problemas ambientais e a necessidade de ações que venham a minimizar, acabar ou tratar esses problemas consequentes à poluição ambiental. Com a grande atividade industrial encontramos uma enorme quantidade de diferentes poluentes. Estes poluentes são gerados durante o processo industrial seja como subprodutos, restos de matéria prima, erros durante a produção (Neto, 2002).

Vários processos de tratamento de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados com a finalidade de atenuar a poluição causada pelo seu lançamento em corpos d'água receptores. Com o aumento alarmante da contaminação das águas, o tratamento de efluentes na fase aquosa tem inúmeros estudos relacionados. Levantamentos mostram que nossas águas sofrem contaminações com metais pesados e poluentes orgânicos típicos. Entre eles está o fenol que apresenta grande interesse ambiental por ser um dos principais resíduos das refinarias de petróleo, indústrias químicas, de polpa e papel, indústrias de óleos, de tintas e vernizes, entre outras (Fukunaga, 2003).

As concentrações de fenóis nos efluentes industriais variam muito, podendo estar entre 0 a 22mg/L para água de produção de petróleo e gás, ou ainda variar entre 100 e 1000mg/L para outros processos industriais (Da Silva, et al, 2005). O problema mais grave do fenol é apresentado na utilização das águas contaminadas para fins potáveis. Águas em concentrações mínimas de 0,05 a 0,1mg/L de fenol, em combinação com o cloro, ficam com um sabor reconhecidamente desagradável de clorofenol (INMETRO).

De acordo com resolução CONAMA, artigo 21 número 20 (Brasil 1986), o limite máximo de concentração de fenóis para as classes de rio 1 e 2 (águas destinadas à conservação da vida aquática e ao abastecimento público) é 0,001mg/L. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições de apresentarem concentrações de 0,5mg/L de fenol (Kang, et al, 2000).

Apesar do aumento do rigor dos órgãos ambientais, o fenol continua como um dos principais contaminantes para a vida aquática (Parida *et al.*, 2010). Estes compostos são altamente carcinogênicos e tóxicos para todas as formas de vida (Huang *et al.*, 2010). Devido sua importância e recalcitrância nos processos tradicionais de degradação, o fenol continua sendo um composto modelo comum adotado em estudos avançados de águas, principalmente aqueles envolvendo Processos Oxidativos Avançados, que são tecnologias baseadas na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com grande poder oxidante, que podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos e reduzir metais.

Entre as tecnologias mais promissoras para a etapa final de tratamento de água estão a ozonização, o processo Fenton e a fotocatalise heterogênea (Paschoalino, 2013). O uso desses processos necessita de uma fonte de energia ultra-violeta, para geração dos radicais hidroxilas. A fotocatalise heterogênea está se tornando o futuro do tratamento de águas, devido a adição de poucos produtos químicos, facilidade de implementação e ótimo custo benefício do processo industrial (Huang *et al.*, 2010; Gaya *et al.*, 2010). A degradação fotocatalítica é conseguida com o auxílio de um fotocatalisador, no caso um semicondutor, e uma fonte de radiação. Tem como vantagem grande eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos, mais enérgicos e por si só poluentes (Kim,2003).

Um grande número de substâncias pode ser usado como fotocatalisador no processo fotocatalítico. No entanto, o semicondutor mais utilizados atualmente é o dióxido de titânio (TiO_2), devido a algumas propriedades, como: alta fotoestabilidade, valor de *band-*

gap (3,2 eV), isto corresponde a radiação ultravioleta, cujo comprimento de onda é menor do que 388nm, elevada estabilidade química, normalmente empregado à temperatura e pressão ambientes, apresenta custo relativamente baixo e dispensa o uso de reagentes coadjuvantes (Sakthivel *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2010).

O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência do processo fotocatalítico em um reator tipo tanque utilizando radiação artificial, em relação à influência dos parâmetros operacionais: tempo, pH, carga do catalisador, intensidade de radiação, sobre a taxa de remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e da redução de concentração de fenol.

2. METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada nas dependências do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, em Campina Grande-PB, no Laboratório de pesquisa em Ciências Ambientais, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

2.1. Planejamento experimental

Foi feito um planejamento experimental com o objetivo de saber o número de experimentos e repetições necessárias a serem realizadas, variando a carga do catalisador, o pH do efluente sintético e a intensidade luminosa. De acordo com o planejamento fatorial 2^3 , foram realizados 8 experimentos.

Tabela 1 - Planejamento experimental para os experimentos com fotocatalise

	3,0(-)	7,0(+)	
Ph			
Radiação UV	1 L(-)	3 L(+)	
Carga de catalisador	0,1%(-)	0,3%(+)	
	Fator 1	Fator 2	Fator 3
EXPERIMENTOS	pH	UV	Carga catalisador
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

2.2. Sistema experimental

O sistema experimental é formado de uma câmara fotocatalítica retangular com dimensões 80cm x 40cm x 40cm, fechada de modo a não permitir o vazamento de radiação para o exterior da mesma. Na parte superior, existe um suporte, com 3 lâmpadas germicidas de 15W, Philips, que ficavam a uma distância de 15cm da solução do corante, as mesmas emitiam radiação UV, no comprimento de onda de 254nm. Na parte inferior um agitador magnético, onde foi colocado o reator tipo tanque. Tal reator consistia de um vaso cilíndrico

confeccionado em vidro pirex com um volume de 1000mL, localizado sob as lâmpadas (Figura 1).



Figura 1 - Sistema experimental composto por câmara fotocatalítica, lâmpadas germicidas e agitador mecânico

2.3. Procedimento experimental do processo fotocatalítico

Nos ensaios de degradação fotocatalítica, foi utilizado Dióxido de titânio (TiO_2), em suspensão. Utilizou-se um efluente sintético preparado a base de fenol, partindo de uma solução estoque, com concentração de 1000mg/L. Esta solução estoque também foi utilizada para preparação de soluções padrões para leituras de absorvâncias e determinação das concentrações de fenol. Um radiômetro foi utilizado para verificar a intensidade de radiação UV emitida pelas lâmpadas.

O efluente sintético foi irradiado por um período de 4h, sendo a cada 30 minutos retirada uma amostra. O fotocatalisador foi utilizado em suspensão.

Tal efluente foi caracterizado antes, durante e após ser submetido ao processo fotocatalítico. Através dos seguintes parâmetros: pH, concentração de fenol e DQO. As determinações de DQO foram feitas utilizando o método de refluxo fechado e a concentração de fenol através do método colorimétrico com espectrofotômetro, ambos métodos de acordo com APHA (2005).

2.4. Determinação da concentração de Fenol

Para determinar este parâmetro, se fez necessário o uso do método colorimétrico, que consiste da adição de algumas substâncias na solução contendo Fenol, com isso desenvolvendo-se uma coloração, mais forte ou mais fraca, que varia com a diferença da concentração de Fenol presente na amostra. Formada essa coloração, era feita uma leitura de sua absorvância e assim calculava-se a concentração de Fenol presente nas amostras. Para se fazer esse cálculo, foi feita uma curva de calibração para o Fenol, onde foram preparadas amostras de Fenol, com concentrações de 1, 2, 3, 4, 5 e 6ppm, e determinadas as suas absorvâncias, plotando-se um gráfico com esses dados e obtendo uma equação de conversão de absorvância em concentração de fenol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Efeito do processo fotocatalítico sobre a DQO no processo de degradação do efluente contendo fenol

Inicialmente foram feitos experimentos utilizando três formas de tratamento: Fotocatálise, Fotólise e Adsorção, com o objetivo de analisar o comportamento da degradação utilizando catalisador e Radiação UV, apenas usando a radiação UV e usando apenas o catalisador.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos de DQO para efluente por diversos métodos, onde apresentava uma DQO inicial de 300mg/L de O₂.

Tabela 2 - Degradação de Fenol 50mg/L por fotocatalise, catálise e adsorção.

Amostra	DQO (mgO ₂ /L)
Fotocatálise	170
Fotólise	250
Adsorção	240

Observando os resultados da tabela 2 é possível dizer que a Fotocatálise Heterogênea foi o método que apresentou melhor resultado na degradação deste tipo de efluente.

3.2. Efeito na DQO no efluente contendo fenol

A demanda Química de Oxigênio foi analisada para estimar a carga orgânica total presente nas amostras.

Observando a Tabela 3 é possível observar que em todos os experimentos houve um decaimento na Demanda Química de Oxigênio (DQO), o que concorda com diversos autores que estudaram o processo fotocatalítico na degradação de compostos fenólicos.

Tabela 3 - Resultados dos experimentos de fotocatalise heterogênea em termos de DQO

Experimento	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Redução da DQO (%)
1	299,82	134,63	55,06%
2	295,78	111,87	61,30%
3	298,38	103,45	64,98%
4	295,65	84,34	70,44%
5	296,89	136,84	53,35%
6	298,75	129,87	56,29%
7	296,59	121,56	58,34%
8	297,87	98,31	66,52%

Foi possível observar a evolução da DQO durante os tratamentos estudados. No sistema UV/TiO₂ a remoção de DQO foi superior a 70%, para um tempo de reação de 240 min, correspondente ao experimento 4 (Tabela 3), para este experimento a carga do catalisador foi de TiO₂ 1,0 g/L na presença de radiação UV (três lâmpadas) e, em pH 9,0. As reduções de DQO foram todas acima de 55%, com exceção do experimento 5, a qual ficou com uma redução de 53,35%.

No processo de fotocatalise heterogênea, o pH é um parâmetro importante, pois influencia as reações na superfície do fotocatalisador. O ponto de carga zero do TiO₂ situa-se entre pH 5,6 e 6,4, sendo esse o melhor valor de pH para as reações fotoquímicas. Os resultados obtidos nos experimentos, mostraram uma menor eficiência para pH ácido (4,0). Segundo (CHEWE et al., 2008) o aumento do pH favorece a decomposição da matéria orgânica em pH 7,4.

A concentração do catalisador também é um parâmetro importante a ser analisado na fotocatalise heterogênea para degradar com eficiência o efluente em estudo. O semicondutor adsorve as moléculas de água gerando radicais HO•, as quais podem oxidar o fenol promovendo a mineralização. Comparando os experimentos, ambos com concentrações iniciais de 50 mg/L de fenol e variando a concentração do fotocatalisador de 1,0 para 3,0 g/L nota-se que a redução da DQO diminui com o aumento da concentração de catalisador. Tal fato é atribuído, conforme SAUER, 2002; MURUGANADHAN, 2006 apud CLAUSEN et al (2007, p.1898) à agregação e à sedimentação das partículas de semicondutor, resultando na diminuição da área interfacial entre o fotocatalisador e o fenol, assim como impedindo a penetração e causando espalhamento da luz.

A radiação proporcionada por três lâmpada inserida no reator, aumentou a remoção da DQO. No presente trabalho, foi possível observar a evolução da DQO durante os tratamentos estudados. No sistema a remoção de DQO foi superior a 70%, para um tempo de reação de 240 min, correspondente ao experimento 4 (Tabela 3), para este experimento a carga do catalisador foi de TiO₂ 1,0g/L na presença de radiação UV (três lâmpadas) e em pH 7,0. As reduções de DQO foram todas acima de 55%, com exceção do experimento 5, a qual ficou com uma redução de 53,35%.

3.3. Análise da determinação de concentração de fenol

A análise da concentração de fenol é de suma importância para identificar quanto do teor do poluente está sendo oxidado em cada processo. A Figura 2 mostra os resultados obtidos para as análises de concentração em cada experimento realizado.

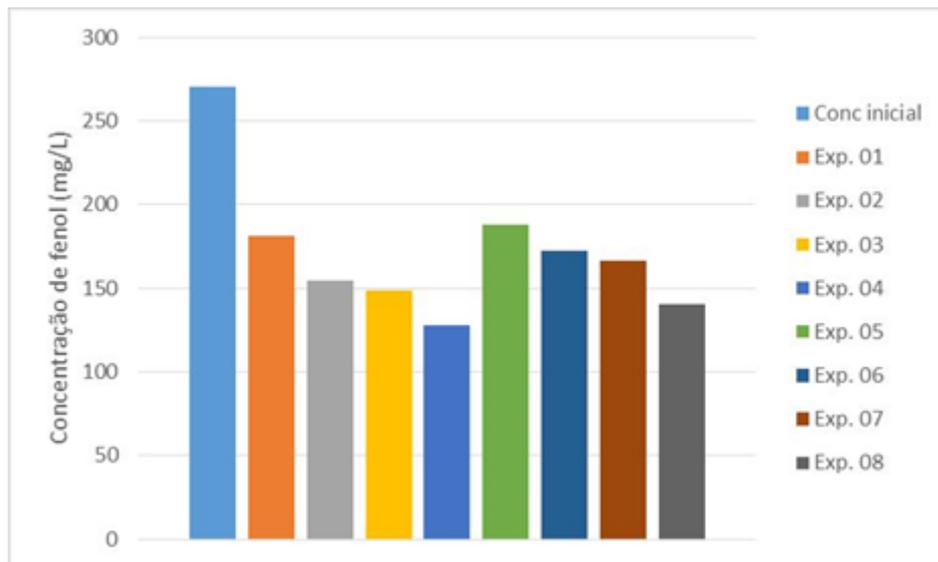


Figura 2 – Resultados obtidos da concentração final do fenol utilizando o método colorimétrico

Utilizou-se o método espectrofotométrico na determinação quantitativa da eficiência do processo de fotocatalise heterogênea, controlando o pH da reação com solução tampão e a temperatura, para não influenciar as medidas de absorbância.

A partir da Figura 2 é possível visualizar que o processo mostrou-se eficaz na redução da concentração de fenol. Entretanto, as maiores reduções da concentração de fenol foram obtidas nos experimentos 04, 03 e 08.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os avanços das tecnologias alternativas para a remediação de efluentes, dentre eles os processos oxidativos avançados, vêm contribuindo para o desenvolvimento do controle da poluição ambiental.

De modo geral, o processo de fotocatalise heterogênea apresentou-se eficiente sob diversas condições de pH, massa de catalisador e radiação UV, visando a remoção de fenol, onde pôde-se concluir que:

- No processo de fotocatalise heterogênea o pH é um parâmetro importante, pois influencia as reações na superfície do fotocatalisador. O pH 7,0 proporcionou melhor redução da DQO e concentração de fenol.
- A radiação UV proporcionada por três lâmpadas inseridas no reator aumentou a remoção da DQO.
- Comparando-se os experimentos, nota-se que a redução da DQO diminuiu com o aumento da concentração de catalisador, isto porque a maior concentração do catalisador impediu a penetração e causou espalhamento da luz.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 19th edition. Washington.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. **Efeitos Dos Parâmetros Operacionais Na Fotodegradação Do Azo Corante Direct Red 23 na Interface Dióxido de Titânio/Água**. Química Nova, v. 30, n.8, p. 1896-1899, 2007.

FUKUNAKA, M.T., **Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, Campinas, São Paulo, Brasil, 2003.

GAYA, U. I., ABDULLAH, A. H., HUSSEIN, M. Z., ZAINAL, Z. **Photocatalytic removal of 2,4,6-trichlorophenol from water exploiting commercial ZnO powder, Desalination**, V.263, p.176-182, 2010

HUANG, Y. H., HUANG, Y. J. TSAI, H. C., CHEN, H. T. **Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process, J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v.41, p.699-704, 2010.

KIM, B., KIM, D., CHO D., CHO, S., **Bactericidal effect of TiO₂**, Chemosphere 52, pag.277-281, 2003.

NETO, G.C., **Decomposição De Fenol E Efluente Da Indústria de Papel e Celulose por Fotocatálise Heterogênea** “Dissertação de Mestrado”, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, 2002.

PARIDA, K. M., PRADHAN, A. C. **Fe/meso-Al₂O₃: An efficient photo-Fenton catalyst for the adsorptive-degradation of phenol, Ind. Eng. Chem. Res.**, v.49, p.8310-8318, 2010.

SAKTHIVEL, S., SHANKAR, M. V., PALANICHAMY, M., ARABINDOO, B., BAHNEMANN, D. W., MURUGESAN, V. **Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. Water Res.**, v.38, p.3001-3008, 2004.

Paschoalino, F. C. S., **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol . UNICAMP**. Campinas, SP,2013.