



Nildo de Abreu Vieira Júnior

**Degradação de fenol em águas por processo oxidativo
avançado utilizando ferro metálico
e peróxido de hidrogênio**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira
Co-Orientadora: Prof^a. Lídia Yokoyama

Rio de Janeiro

Abril de 2011



Nildo de Abreu Vieira Júnior

**Degradação de fenol em águas por processo oxidativo
avançado utilizando ferro metálico
e peróxido de hidrogênio**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira
Orientador e presidente
PUC-Rio

Prof^a. Lídia Yokoyama
Escola de Química/UFRJ

Prof^a. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo
Escola de Química/UFRJ

Prof^a Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
COPPE/UFRJ

Prof. José Eugênio Leal
Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 08 de abril de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Nildo de Abreu Vieira Júnior

Graduou-se em Química Industrial pela Universidade Severino Sombra em 2008.

Ficha Catalográfica

Vieira Júnior, Nildo de Abreu

Degradação de fenol em águas por processo oxidativo avançado utilizando ferro metálico e peróxido de hidrogênio / Nildo de Abreu Vieira Júnior ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira. – 2011.

88 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2011.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Tratamento de efluentes. 3. Fenol. 4. Processos oxidativos avançados. 5. Ferro valência zero. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho a Minha Esposa, Luciane e aos meus pais e amigos.

Agradecimentos

Ao professores Luiz Alberto Cesar Teixeira e Lúdia Yokoyama, pela orientação e apoio para a realização deste trabalho.

A minha esposa e companheira nos momentos mais difíceis desta árdua jornada.

Aos meus pais e familiares pelo apoio constante, carinho e preocupação.

Aos meus amigos de república, Hellington, Jefferson e Ronald, pelo apoio moral, paciência e constante aprendizado.

Ao grupo de trabalho de pesquisa pelo suporte nas horas que precisei e por oferecer também seus conhecimentos.

Ao CNPQ e a PUC-Rio, pelo apoio concedido para a realização deste trabalho.

À Peróxidos do Brasil Ltda pelo apoio ao nosso laboratório através do Convênio PUC – PERÓXIDOS.

À Natasha e Layla do Laboratório tratamento de águas da Escola de Química - UFRJ

Ao Ricardo do Departamento de Química inorgânica da PUC.

Ao colega Renzo, pela ajuda nas práticas laboratoriais.

A todos os professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos.

Resumo

Vieira Júnior, Nildo de Abreu; Teixeira, Luiz Alberto César; Yokoyama, Lídia. **Degradação de fenol em águas por processo oxidativo avançado utilizando ferro metálico e peróxido de hidrogênio.** Rio de Janeiro, 2011. 88 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A crescente contaminação das águas por atividades industriais é um dos maiores problemas da sociedade moderna, pois a água é essencial para a vida e para as atividades domésticas, agrícolas e industriais. Entre os principais poluentes orgânicos encontrados em efluentes aquosos, podemos citar o fenol e seus derivados. Estes compostos são tóxicos ao homem e as espécies aquáticas, mesmo em baixas concentrações e são gerados em quantidades consideráveis em efluentes da indústria siderúrgica, de petróleo, de resinas, papel e celulose entre outras. Este trabalho teve como objetivo geral investigar, dentro das técnicas de oxidação avançada, a potencialidade do ferro metálico como catalisador no processo para a degradação do fenol em efluentes industriais, utilizando para isto lâ de aço comercial. O processo foi estudado em batelada, simulando um efluente com fenol na concentração de 200mg/L, típica destas indústrias. Foram avaliadas condições de pH (5, 6, 7, 8 e 9), relação de massa de lâ de aço por volume de solução (1, 2,5, 5 e 7 g/L), dosagem de peróxido de hidrogênio (1, 2 e 3 g/L) e temperatura do processo (25, 35 e 45 °C). A degradação do fenol alcançou uma eficiência de 98% da concentração inicial do poluente no tempo de 120 minutos. A análise de COT (Carbono Orgânico Total) mostrou uma mineralização em torno de 33%. Assim, o uso de ferro metálico como catalisador na degradação oxidante de fenol em águas apresenta-se como uma alternativa viável, devido a sua eficiência e simplicidade operacional.

Palavras-chave

Tratamento de efluentes; fenol; Processos Oxidativos Avançados, Ferro valência zero

Abstract

Vieira Júnior, Nildo de Abreu; Teixeira, Luiz Alberto César (Advisor); Yokoyama, Lidia (co-Advisor). **Degradation of phenol in waters for advanced oxidation processes using metallic iron and hydrogen peroxide.** Rio de Janeiro, 2011. 88 p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The increasing contamination of water by industrial activities is one of the biggest problems of modern society, because water is essential for life and for domestic activities, agriculture and industry. Among the major organic pollutants found in aqueous solution can be mentioned phenol and its derivatives. These compounds are toxic to humans and aquatic species, even at low concentrations and are produced in considerable quantities in effluent of the steel industry, oil, resins, pulp and paper among others. This study aimed to investigate, within the techniques of advanced oxidation, the potential of metallic iron as a catalyst in the process for the degradation of phenol in industrial waste, using it for steel wool. The batch process was studied, simulating an effluent phenol concentration of 200mg / L, typical of these industries. We evaluated the pH conditions (5, 6, 7, 8 and 9), mass of steel wool (1, 2.5, 5 and 7 g), mass of hydrogen peroxide (1, 2 and 3g) and process temperature (25, 35 and 45 ° C). Analyses of the degradation of phenol, made by a spectrophotometer, with a specific methodology for this analysis showed a reduction of 98% of the initial concentration of pollutant at time of 120 minutes. The analysis of TOC (Total Organic Carbon) showed a mineralization of about 33%, as reported in the literature for this type of process. Thus, the use of metallic iron as a catalyst in water treatment and effluent is presented as a viable alternative in the degradation of this pollutant, due to its efficiency, in addition to low cost and operational simplicity.

Keywords

Wastewater treatment; phenol; Advanced Oxidation Processes, Zero Iron Valence.

Sumário

1 Introdução	15
1.1 Contaminação dos corpos aquáticos	15
2 Objetivos	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos	17
3 Revisão Bibliográfica	18
3.1. Fenol e seus derivados	18
3.2. Toxicidade do fenol	19
3.3. Legislação para emissão de compostos fenólicos em águas e efluentes	21
3.4. Tratamento de efluentes industriais	21
3.4.1. Tratamento biológico	22
3.4.2. Tratamentos destrutivos e não destrutivos	23
3.4.2.1. Tratamentos não destrutivos	24
3.4.2.2. Tratamentos destrutivos	26
3.4.3. Processos combinados	27
3.4.4. Processos oxidativos avançados	28
3.4.4.1. Processos fotoquímicos e não fotoquímicos	29
3.4.4.2. Processo Fenton e relacionados	30
3.4.4.3. Utilização do ferro metálico para a geração de espécies	34
3.5. Peróxido de hidrogênio – H_2O_2	36
3.6. Mecanismo de degradação do fenol por radicais hidroxila	38
4 Materiais e métodos	40
4.1. Reagentes	40
4.2. Procedimentos experimentais	40
4.2.1. Procedimentos experimentais do processo combinado - Fe^0/H_2O_2	40
4.2.2. Procedimentos experimentais do processo de degradação do fenol com H_2O_2 e Fe^0 separadamente	42
4.3. Determinações analíticas	42
4.3.1. Determinação da concentração de fenol	42

4.3.2. Determinação do pH e da temperatura	43
4.3.3. Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio	43
4.3.4. Determinação do carbono orgânico total	44
4.3.5. Determinação da concentração de ferro total na solução	45
5 Resultados e Discussões	46
5.1. Influência do pH no processo	46
5.2. Influência da dosagem de peróxido de hidrogênio	49
5.2.1. Determinação da Concentração de Peróxido Remanescente	51
5.3. Influência da concentração de lã de aço [Fe ⁰]	52
5.3.1. Quantificação de ferro total liberado durante o processo	55
5.4. Influência da temperatura no processo	57
5.5. Degradação de fenol utilizando apenas o ferro metálico	59
5.6. Degradação de fenol utilizando apenas o peróxido de hidrogênio	61
5.7. Decomposição do H ₂ O ₂ na presença de lã de aço em diferentes pHs	63
5.8. Considerações mecanísticas	65
5.9. Análise de Carbono Orgânico Total	66
5.10. Formação de subprodutos	68
6 Conclusões	70
7 Referências bibliográficas	72
8 Apêndice	80

Lista de figuras

Figura 1: Propriedades físicas do fenol	18
Figura 2: Intervalos de aplicação de tratamentos de oxidação para águas residuárias com compostos orgânicos.	27
Figura 3: Principais contaminantes degradados com o processo Fenton e Relacionados em pesquisas científicas até o ano de 2009.	32
Figura 4: Esquema de uma unidade de tratamento por POA empregando o processo Fenton.	33
Figura 5: Representação esquemática das vias redutivas e oxidativas viabilizadas pelo uso de ferro metálico.	35
Figura 6: Representação simultânea do mecanismo de formação do peróxido de hidrogênio pelo Fe^0 em condições aeróbias e a reação do tipo Fenton.	36
Figura 7: Esquema de degradação de fenol via radicais livres proposta por Moura <i>et al.</i>	38
Figura 8: Reator montado para a degradação do fenol em efluente sintético utilizando lâ de aço e peróxido de hidrogênio.	41
Figura 9: Reação da 4-aminoantipirina com o fenol na solução, formando um complexo avermelhado.	43
Figura 10: Degradação de fenol em diferentes pHs iniciais. Condições Experimentais: $[\text{fenol}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^0] = 5 \text{ g L}^{-1}$; Temperatura = 25°C ; agitação = 100 rpm.	47
Figura 11: Comportamento do pH inicial no processo de degradação do fenol. Condições experimentais: $[\text{fenol}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^0] = 5 \text{ g L}^{-1}$ Temperatura = 25°C ; agitação = 100 rpm.	47
Figura 12: fotografia no MEV: (a) da lâ de aço in natura (aumento de 100 vezes) (b) da lâ de aço após o processo em pH inicial de 5,0 (aumento de 200 vezes); (c) fibra intacta, antes do processo (aumento de 2000 vezes); (d) fibra após a degradação (aumento de 300 vezes).	48
Figura 13: Degradação do fenol utilizando diferentes dosagens de H_2O_2 . Condições Experimentais: $[\text{fenol}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; $[\text{Lã de aço}] = 5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ agitação = 100 rpm.	50
Figura 14: Concentrações remanescentes de H_2O_2 decorrentes	

- das diferentes dosagens de H_2O_2 g L^{-1} na degradação do fenol. Condições experimentais: $[\text{Fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Lã de aço}] = 5,0 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; $T = 25^\circ\text{C}$ e agitação de 100 rpm. 52
- Figura 15:** Comparação da degradação do fenol utilizando diferentes concentrações de lã de aço. Condições experimentais: $[\text{Fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; agitação de 100 rpm a 25°C . 53
- Figura 16:** Degradação de Fenol em função da concentração da lã de aço, no tempo de 120 minutos. $[\text{Fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; agitação de 100 rpm a 25°C . 54
- Figura 17:** Determinação de Fe total na solução durante o processo. Condições Experimentais : $[\text{fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; agitação = 100 rpm a 25°C . 56
- Figura 18:** Coloração final da solução após a degradação do fenol. 57
- Figura 19:** Avaliação da degradação do fenol em diferentes temperaturas. Condições do processo: $[\text{fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$, agitação de 100 rpm a 25°C . 58
- Figura 20:** Degradação de fenol utilizando apenas lã de aço. Condições experimentais: $[\text{fenol}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 5 \text{ g L}^{-1}$; pH inicial = 5,0; agitação de 100 rpm a 25°C . 60
- Figura 21:** Degradação de fenol apenas com peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: $[\text{fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$ e agitação de 100 rpm a 25°C . 62
- Figura 22:** Decomposição do H_2O_2 na presença de lã de aço em pH inicial 3,0. Condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{lã de aço}] = 5 \text{ g L}^{-1}$; agitação de 100 rpm a 25°C . 63
- Figura 23:** Decomposição do H_2O_2 na presença de lã de aço em pH inicial 4,0. Condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{lã de aço}] = 5 \text{ g L}^{-1}$; agitação de 100 rpm a 25°C . 64
- Figura 24:** Decomposição do H_2O_2 na presença de lã de aço em pH inicial 5,0. Condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{lã de aço}] = 5 \text{ g L}^{-1}$; agitação de 100 rpm a 25°C . 64
- Figura 25:** Mineralização do fenol em função da variação do pH no processo combinado peróxido de hidrogênio e ferro metálico. Condições do processo: $[\text{fenol}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; agitação = 100 rpm a 25°C . 67
- Figura 26:** Rota sugerida da degradação do fenol pelo processo

ferro metálico e peróxido de hidrogênio.	68
Figura 27: Curva de Calibração do Kit Merck para a determinação de fenol.	86
Figura 28: Degradação de fenol pelo Kit merck: (1) $t = 0$; (2) $t = 60$ min; (3) $t = 90$ min (4) $t = 120$ min. Condições Experimentais: $[\text{fenol}] = 200 \text{ mgL}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; $[\text{Lã de aço}] = 5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ agitação = 100 rpm.	86
Figura 29: Curva de calibração para análise do ferro total.	87
Figura 30: Curva de Calibração do COT.	87

Lista de tabelas

Tabela 1: Principais indústrias que utilizam compostos fenólicos na composição seus produtos e suas concentrações médias nos efluentes	19
Tabela 2: Potencial Padrão de Oxiredução de Alguns Oxidantes	28
Tabela 3: Compostos Orgânicos Oxidáveis por $\bullet\text{OH}$	29
Tabela 4: Classificação dos POAs	30
Tabela 5: Variáveis e níveis estudados nos processos.	41
Tabela 6: Planejamento experimental variando o pH e mantendo fixo os demais parâmetros	46
Tabela 7: Planejamento experimental para avaliar o efeito da dosagem de H_2O_2	49
Tabela 8: Avaliação da concentração de Lã de aço (Fe°)	53
Tabela 9: Planejamento para avaliação da influência da temperatura no processo	58
Tabela 10: Degradação de fenol em diferentes pHs iniciais. (Condições Experimentais: $[\text{fenol}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^\circ] = 5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; $T = 25^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm.)	80
Tabela 11: Comportamento do pH inicial no processo de degradação do fenol. Condições experimentais: $[\text{fenol}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,02 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^\circ] = 5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; Temperatura = 25°C ; agitação = 100 rpm.	81
Tabela 12: Degradação de fenol utilizando diferentes dosagens de H_2O_2 Condições Experimentais: $[\text{fenol}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; $[\text{Lã de aço}] = 5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ agitação = 100 rpm.	81
Tabela 13: Desaparecimento de H_2O_2 ao longo do tempo de reação de degradação de fenol, sob diferentes dosagens iniciais de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1; 2 \text{ e } 3 \text{ g L}^{-1}$. $\text{pH} = 5,0$; $[\text{Fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Lã de aço}] = 5,0 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ e agitação de 100 rpm.	82
Tabela 14: Comparação da degradação do fenol utilizando diferentes concentrações de lã de aço. Condições experimentais: $[\text{Fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH inicial} = 5,1$; Temperatura = 25°C ; agitação de 100 rpm.	83
Tabela 15: Degradação de Fenol em função da Concentração da lã de aço, no tempo de 120 minutos. $[\text{Fenol}]_0 = 200 \text{ mg/L}$; pH	

inicial da solução = 5,0 [H ₂ O ₂] ₀ = 1,01 g/L; Temperatura 25 °C; agitação de 100 rpm.	83
Tabela 16: Avaliação da degradação do fenol em diferentes Temperaturas. Condições do processo: [fenol] = 200mg L ⁻¹ ; [Fe ⁰] = 5g L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 1,01g L ⁻¹ ; pH ₀ = 5,0, agitação de 100 rpm.	84
Tabela 17: Degradação de fenol utilizando apenas lâ de aço. Condições experimentais: [fenol] = 200mg L ⁻¹ ; [Fe ⁰] = 5g L ⁻¹ ; pH inicial = 5,0 Temperatura = 25 °C e agitação de 100 rpm.	84
Tabela 18: Degradação de fenol apenas com peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: [fenol] = 200 mgL ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 1,01g L ⁻¹ ; pH inicial = 5,0 Temperatura = 25 °C e agitação de 100 rpm.	85
Tabela 19: Mineralização do fenol em função da variação do pH no processo combinado peróxido de hidrogênio e ferro metálico. Condições do processo: [fenol] = 200 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 1,01 g L ⁻¹ ; [Fe ⁰] = 5 g L ⁻¹ ; pH 0 = 5,0; Temperatura = 25 °C ; agitação = 100 rpm.	85
Tabela 20: Valores de COT na Degradação do Fenol	88