

3 Revisão Bibliográfica

3.1. Fenol e seus derivados

O fenol (hidroxibenzeno ou ácido carbólico) é formado por um anel benzênico substituído com um grupo hidroxila. É um sólido na temperatura e pressão ambientes, cristalino e incolor, altamente solúvel em solventes orgânicos e solúvel em água à concentração de 83g L⁻¹, muito tóxico e com odor forte e desagradável. Seu ponto de fusão é baixo e pode ser reduzido ainda mais com a adição de água (Solomons, 2002). A figura 1 apresenta as principais propriedades físicas do fenol:

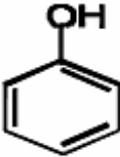
Propriedades Físicas do Fenol	
Fórmula Molecular	
	C ₆ H ₆ O
Massa Molecular	94,11
Ponto de Fusão	43°C
Ponto de Ebulição	182°C
Densidade	1,071 g/cm ³

Figura 1: Propriedades físicas do fenol (Fonte: Solomons, 2002)

O fenol tem enorme importância industrial, sendo seus derivados utilizados na produção de resinas, corantes sintéticos, desinfetantes, agentes antisépticos, na preparação de explosivos. Pode ser utilizado como solvente no refino do petróleo, para a extração de compostos aromáticos.

No entanto, a presença de compostos fenólicos na água é prejudicial tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente, pois trata-se de uma substância extremamente tóxica, que pode provocar mortandade de peixes e de outros organismos aquáticos. O fenol é um dos resíduos mais difíceis de ser removido de

águas, normalmente envolvendo processos com eficiência pouco satisfatória e custos operacionais elevado. (Otokunefur *et al* 2005).

Além dos efeitos nocivos que possui o fenol, é muito importante salientar que os seus derivados podem ser altamente tóxicos. Os mais perigosos são formados por substituições na molécula de fenol com grupos clorados ou que contêm nitrogênio, aumentando assim a sua toxicidade em função do número de substituintes que são incorporados a sua estrutura.

Os compostos fenólicos estão presentes em diversos tipos de águas residuárias, principalmente de indústrias de resinas (fenólicas, epóxicas e poliâmidas), indústrias de fundição de metais e siderurgia, indústrias farmacêuticas, de pesticidas, de celulose, e em refinarias de petróleo. Na Tabela 1 são apresentados as concentrações médias destes compostos nos efluentes destas indústrias.

Tabela 1: Principais indústrias que utilizam compostos fenólicos na composição seus produtos e suas concentrações médias nos efluentes

Tipo de Indústria	Concentração média nos efluentes (mg L ⁻¹)
Resinas fenólicas e Epóxicas	5000 (Patterson, 1985)
Desinfetantes	500 (Busca, 2008)
Farmacêutica	160 (Busca, 2008)
Pesticidas	200 (Dabrowsk, 2005)
Siderúrgicas (coquearias)	120 (Brito <i>et al</i> , 2008)
Refinarias (craqueamento)	260 (Brito <i>et al</i> , 2008)
Papel (branqueamento)	50 (Rodrigues <i>et al</i> , 2000)

Devido a sua alta toxicidade, o fenol tem sido amplamente utilizado como modelo representante de compostos orgânicos poluentes de águas residuárias. Existem inúmeros trabalhos científicos sobre o tratamento e destruição de compostos fenólicos, recentemente revista por Brito *et al*, 2008.

3.2. Toxicidade do fenol

O fenol é adsorvido rapidamente pela pele e causa irritação nas mucosas. Causa morte se ingerido ou inalado. Estudos clínicos dermatológicos demonstram que o fenol é extremamente agressivo à pele e que em exposições ocupa-

cionais, o fenol pode levar a irritação e sensibilização cutânea, com o aparecimento de lesões eritematosas e necrose tecidual (Peixe e Nascimento, 2008)

Segundo Pierrehumbert *et al*, (2002), mesmo soluções de baixa concentração (1 mg L^{-1}) ou pequenas quantidades de fenol em contato com grandes áreas de superfície corpórea podem causar efeitos tóxicos graves. Devido à suas propriedades físico-químicas, ele pode ser distribuído no corpo inteiro sem distinção significativa entre os tecidos. Braile e Cavalcanti (1993) relatam que a exposição prolongada a compostos fenólicos paralisa o sistema nervoso central e produz lesão renal e pulmonar.

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) identifica as situações mais graves de resíduos perigosos nesse país. Estes casos são então colocados na Lista Nacional de Prioridades (NPL) e são direcionados para atividades de tratamento a longo prazo. O Fenol foi encontrado em pelo menos 595 das 1.678 situações da NPL, atuais ou antigas. Embora o número total de situações NPL avaliados para esta substância não seja totalmente conhecida, existe a possibilidade de que o número de situações em que o fenol é encontrado possa aumentar em um futuro breve, logo que estas situações sejam totalmente avaliadas. (U.S. Department of Health and Human Services, 2008).

Este mesmo órgão define o fenol como um dos mais importantes representantes de poluentes orgânicos, pelo fato de sua alta toxicidade mesmo em baixas concentrações. Por exemplo, a Concentração Efetiva (CE_{50}), para organismos aquáticos é estimada em $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ (CE_{50} 48 h para *Ceriodaphnia dubia*). A sua presença em águas naturais pode levar ainda à formação de fenóis substituídos durante processos de desinfecção com cloro. (EPA, 2010).

Concentração Efetiva (CE_{50}) ou Dose Letal Média (DL_{50}) é definida como a concentração do agente tóxico que causa efeito agudo (ex. imobilidade ou morte) a 50% dos organismos-teste, num determinado período de exposição, nas condições de teste. (Cesar *et al*, 1997). Desta forma, quanto menor o valor de DL_{50} mais tóxica é a substância.

Em exposições agudas, o fenol apresenta de moderada à alta toxicidade. Em humanos, a dose letal (DL) é estimada em 70 mg/kg de massa corpórea e a DL_{50} em ratos e coelhos é de 340 mg/kg e 850 mg/kg , respectivamente (Peixe e Nascimento, 2008).

Embora alguns estudos relatem que o fenol exerça efeitos teratogênicos e provoque câncer, a Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer (IARC) e a EPA determinaram que o fenol não é classificável quanto à carcinogenicidade em seres humanos. (EPA, 2010).

3.3. Legislação para emissão de compostos fenólicos em águas e efluentes

A Comissão da União Europeia para o Meio Ambiente (1992) elaborou uma lista que inclui uma série de substâncias selecionadas por sua toxicidade, persistência e bioacumulação. Esta lista é continuamente atualizada com a introdução de novos produtos químicos (Decisão 2455/CE, 2001). Entre eles, além do próprio fenol, estão presentes uma grande variedade de substâncias derivadas deste composto, como clorofenóis e nitrofenóis.

Da mesma forma, a EPA (1995) publicou uma lista de poluentes tóxicos, conhecidos como poluentes prioritários em águas. Dentre os 129 compostos citados nesta listagem, 11 compostos fenólicos ocupam lugar de destaque devido à sua alta toxicidade.

Dada a sua alta toxicidade, as regras e regulamentos ao seu controle são geralmente muito severas. De acordo com Busca *et al* (2008) atualmente o valor limite de concentração de fenol nas águas de consumo humano estabelecido pela União Europeia é de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que o valor limite para a emissão de poluentes para as águas superficiais é de $0,5 \text{mg L}^{-1}$ e para a rede de esgotos é de 1mg L^{-1} .

A legislação Brasileira, a Resolução Federal do CONAMA nº 357, de 17/03/2005, limita o teor máximo de fenóis totais para lançamento de efluentes em corpos d'água, em $0,5 \text{mg L}^{-1}$, sendo que o limite máximo de tais poluentes em águas doces é de $3 \mu\text{g L}^{-1}$. (CONAMA, 2005).

A fim de evitar danos à saúde humana, o Ministério da Saúde determinou que o limite máximo permitido deste contaminante em águas de abastecimento público é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (MINISTÉRIO DA SAÚDE-PORTARIA 36/GM, 1990)

3.4. Tratamento de efluentes industriais

Os sistemas de tratamento de águas residuárias são constituídos por uma série de procedimentos para tentar proteger o ambiente natural mantendo suas características físicas, químicas e biológicas, próximas ao seu estado natural.

Os métodos de tratamento de águas residuárias podem ser divididos a partir de pré-tratamentos físicos, em que os sólidos são separados de maior dimen-

são; tratamentos primários, que são baseados na coagulação e floculação de matéria em suspensão para sua posterior decantação, o tratamento biológico ou secundário, que engloba todos os processos de digestão aeróbia ou anaeróbia de matéria orgânica de efluentes e, finalmente, em certos casos, o tratamento terciário, que visam à eliminação da matéria orgânica ou outros contaminantes que permanecem no efluente após os processos convencionais. (Giordano, 2004).

No entanto, as particularidades da água industrial, como a heterogeneidade de seus resíduos e a toxicidade de muitos deles, leva a necessidade da sua gestão separadamente, através de tratamentos específicos, dependendo do tipo e da carga poluente.

Desta forma, é necessário aplicar tratamentos específicos para a transformação de poluentes desse tipo de efluente, ou sua separação e posterior remoção, o que seria enquadrado dentro do grupo dos chamados tratamentos terciários. Há uma ampla gama de tratamento biológicos, químicos, físico ou combinações deles projetados para esta finalidade, mas cada técnica tem suas limitações em termos de potencial de aplicação, eficácia diversificada e um custo que normalmente acontece em relação direta com a efetividade (Ramalhor 1991).

Além disso, de acordo com o tipo e concentração de poluentes orgânicos presentes em efluentes industriais podem ser altamente tóxicos até aqueles com uma biodegradabilidade lenta, como é o caso de alguns compostos aromáticos e halogenados (Freire *et al*,2000). Este tipo de composto, também conhecido como "poluentes refratários," entre os quais estão o fenol e seus derivados, são caracterizados pela sua resistência à biodegradação dependendo da sua concentração e sua alta toxicidade. Os principais processos existentes para a remoção de compostos fenólicos em efluentes industriais são citados a seguir:

3.4.1. Tratamento biológico

Os processos biológicos são aqueles que utilizam compostos contaminantes como substrato para o crescimento e manutenção dos micro-organismos. Estes processos podem ser divididos em aeróbios, que utilizam fungos e bactérias que necessitam do oxigênio molecular para seu metabolismo, transformando o substrato em H₂O e CO₂, ou anaeróbios, que utilizam determinadas bactérias na ausência de oxigênio, as quais levam a formação de CO₂ e CH₄ (Teixeira 2002).

A biodegradação tem sido apontada como uma forma eficiente e economicamente viável para o tratamento das águas residuárias que contenham estes tipos de contaminantes, mas somente em baixas concentrações. Dentre os diferentes processos biológicos, o de lodo ativado é o mais utilizado (Tsai *et al*, 1983, citado por Morita *et al*, 1997).

Este processo consiste de um tanque de aeração, onde o efluente é adicionado e agitado na presença de micro-organismos e ar. Nesta etapa ocorre a oxidação da matéria orgânica do efluente. O sistema é dotado ainda de um tanque de sedimentação, no qual são sedimentados os flocos microbianos produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração.

No entanto, uma grande área territorial é necessária para sua implementação, principalmente para os processos aeróbios. Além disso, há a dificuldade no controle da população de micro-organismos, pois requer um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes, além da necessidade de um tempo relativamente longo (em média, 5 dias) para que os efluentes atinjam padrões exigidos (Freire *et al* 2000).

Ainda segundo Freire, muitos compostos não são efetivamente degradados pelos micro-organismos, ficando adsorvidos nos flocos do lodo, o que gera um novo problema a respeito da disposição final desta biomassa contaminada.

Em sistemas de lodos ativados, concentrações de fenóis na faixa de 50 a 100 mg L⁻¹ podem inibir estes micro-organismos, sendo que 40 mg L⁻¹ são suficientes para a inibição da nitrificação. Na digestão anaeróbia, 100 a 200 mg L⁻¹ de fenóis também provocam inibição (Piveli e Kato, 2005).

Além disso, nestas concentrações ocorre a redução na remoção de DQO e DBO, dificuldades na separação dos sólidos e modificação das propriedades de compactação do lodo (Bitton, 1994).

Portanto, este tipo de contaminante nem sempre podem ser submetido de forma efetiva ao tratamento biológico convencional. Neste caso, essas descargas são particularmente nocivas, pois causam impacto sobre a flora microbiana das estações tradicionais do tratamento biológico, atuando como inibidores e afetando seu funcionamento (Piveli e Kato, 2005).

3.4.2. Tratamentos destrutivos e não destrutivos

Atualmente existem diferentes processos e tecnologias alternativas e avançadas para o tratamento de efluentes contaminados com compostos fenólicos, tanto para eliminá-los ou reduzir sua toxicidade e o teor de matéria orgânica como um pré-tratamento, que é transformado em compostos mais facilmente biodegradáveis por um tratamento biológico final (Ramalho, 1991).

Os processos comumente utilizados para a eliminação ou redução desses poluentes podem ser não-destrutivos, envolvendo apenas a transferência do contaminante da água residuária para outro suporte, ou métodos destrutivos, envolvendo transformação do contaminante em outros compostos de menor toxicidade e/ou maior biodegradabilidade.

3.4.2.1.

Tratamentos não destrutivos

Entre os processos não-destrutivos mais utilizados para a remoção dos compostos fenólicos inclui-se a adsorção, dessorção ou stripping, extração em fase líquida com solventes e tecnologia de membranas.

A adsorção física pode ser realizada com carvão ativado, argila ou resinas como adsorventes poliméricos, ou seja, materiais que têm a capacidade de adsorver em sua superfície uma ampla variedade de moléculas orgânicas (Centi *et al* 1999).

A adsorção de fenóis por carvão ativo é o método mais utilizado para a remoção destes em águas de abastecimento, pois apresentam uma habilidade perfeita para adsorver componentes orgânicos de baixo peso molecular, como os fenóis. Além disso, o carvão possui uma alta heterogeneidade superficial e alta porosidade (László *et al*, 2005).

No entanto, este processo requer uma etapa adicional de regeneração do adsorvente, no qual o poluente é normalmente transferido para uma fase vapor ou orgânica. Nesta etapa, o poluente é concentrado e não convertido em compostos menos prejudiciais. Dessa forma, o tratamento envolvendo apenas a adsorção não é um sistema ambientalmente completo, já que não ocorre a destruição dos contaminantes imobilizados na superfície do carvão (Brito e Rangel, 2008).

Estes tratamentos são limitados a fluxos aquosos, não muito concentrados com DQO inferior a 1g L^{-1} . Estes processos apresentam graves inconvenientes do ponto de vista dos resíduos gerados no final, de forma que a economia do

processo reside na possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente. (Polaert *et al* 2002).

Haghseresht *et al.*(2002), constataram que a capacidade de adsorção de compostos aromáticos em carvão ativo depende de vários fatores, como a natureza física do adsorvente e sua estrutura dos poros, a natureza do adsorbato, peso molecular, tamanho e condição da solução (pH, força iônica), dentre outros fatores. Entretanto, um dos maiores empecilhos no uso do carvão ativado é o seu preço.

“Stripping” é o arraste de compostos orgânicos voláteis do efluente aquoso por uma corrente de ar. Uma injeção de ar em um tanque de água contaminado com compostos fenólicos faz com que ocorra a transferência dos compostos voláteis para a forma gasosa (Busca *et al*, 2008). Este processo tem sido amplamente utilizado para remoção de compostos orgânicos voláteis dissolvidos em efluentes industriais e no e tratamento e purificação de águas subterrâneas (Pera-Titus *et al*, 2004). Esta corrente de gás residual deve ser tratada antes do lançamento para a atmosfera.

Contudo, este processo apresenta baixa eficiência quando se trata de derivados fenólicos, pois estes possuem alta solubilidade em água e baixa volatilidade comparada a outros compostos orgânicos. (Brito e Rangel, 2008)

Já o processo de extração líquido-líquido é baseado na propriedade de imiscibilidade de líquidos. A extração considerada consiste na separação de dois líquidos miscíveis entre si utilizando um terceiro líquido que seja mais miscível com um do que com outro. O soluto irá se distribuir entre os dois solventes de acordo com sua solubilidade relativa, formando o extrato e o refinado (Hackbart, 2007).

A eficiência de extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Deve ser considerada a solubilidade em cada solvente e o equilíbrio entre o soluto e o solvente.(Hackbart, 2007).

A extração em fase líquida é um método de baixo custo e eficaz quando a concentração de fenol é alta. (acima de 1 % em massa). Como o processo não necessita de evaporação, ele pode ser realizado a baixas temperaturas, evitando assim, perdas de moléculas termo instáveis (László *et al*, 1999). Porém, em se tratando de unidades industriais onde a quantidade de soluto é muito menor que 1% no efluente, o custo de operação se torna inviável em função das técnicas mais aprimoradas que são requeridas (Wankat *et al.*,1988).

Por último, pode-se considerar a utilização dos chamados processos de membranas (como a osmose reversa). As membranas semi-permeáveis são as barreiras físicas que separam as duas fases, impedindo seu contato próximo e restringindo o movimento das moléculas através dela de forma seletivos. Este fato permite a separação de poluentes da água, gerando efluentes descontaminado e outra, concentrado com o contaminante. Sua aplicação depende do tipo de membrana utilizada e um dos principais problemas é sua saturação.

3.4.2.2. Tratamentos destrutivos

Entre os tratamentos destrutivos de oxidação para compostos fenólicos destacam-se a oxidação úmida e oxidação úmida catalítica, oxidação em condições supercríticas e oxidação avançada.

A oxidação úmida (WAO, Wet Air Oxidation) é um processo de oxidação da matéria orgânica presente na água usando uma fonte de oxigênio, geralmente ar ou oxigênio molecular a altas temperaturas e pressão. Nestas condições de pressão, aumenta a solubilidade do oxigênio na água e muitos contaminantes podem ser oxidados. O processo é usado quando as concentrações de matéria orgânica a tratar são relativamente elevadas. No entanto, o tratamento possui um elevado custo, devido às condições de pressão e temperatura extremas que têm de suportar os equipamentos (Busca *et al*, 2008).

A oxidação úmida catalítica (CWAO, Catalytic Wet Air Oxidation), em que usando diferentes catalisadores, aumenta-se a taxa de reação do processo, operando sob condições brandas de pressão e temperatura. Esta tecnologia tem sido amplamente estudada para a remoção de diversos poluentes orgânicos, incluindo o fenol e compostos fenólicos.

A oxidação supercrítica (SCWO, Supercritical Water Oxidation) é baseada na destruição de poluentes orgânicos em condições de água supercrítica, normalmente em torno de 650°C e 250 atm (Crooker *et al*, 2000). Sua vantagem sobre a oxidação úmida é que atinge a oxidação completa de poluentes em um curto espaço de tempo. No entanto, com um custo operacional alto com tão alta pressão e temperatura. O uso de catalisadores também levou a uma maior eficiência do processo, diminuindo essas condições operacionais tão severas.

Já os Processos oxidativos avançados (AOPs, Advanced Oxidation Processes) são baseados em processos físico-químicos, catalíticos e não catalíticos, capazes de gerar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente instáveis no meio rea-

cional, que reagem oxidando a matéria orgânica em condições amenas de temperatura e pressão (Glaze *et al*, 1987). Os POAs são aplicáveis em águas residuárias em concentrações moderadas de poluentes orgânicos, devido a custos associados com as fontes utilizadas para a produção de radicais hidroxila (O_3 , H_2O_2 , UV, etc.).

O objetivo final de todos esses tratamentos é sempre a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono orgânico e água. No entanto, a mineralização total pode ter um alto custo, por isso é considerada uma alternativa acessível, realizar a oxidação parcial de matéria orgânica a compostos que são facilmente degradáveis por tratamento biológico.

3.4.3. Processos combinados

A Figura 2 mostra de forma qualitativa os intervalos de aplicação aproximado mais apropriado em termos de fluxo e de carga orgânica de cada tratamentos de oxidação citados, em comparação com os tratamentos de oxidação biológica aplicáveis apenas se o efluente a ser tratado é biodegradável e não tóxico para os micro-organismos utilizados.

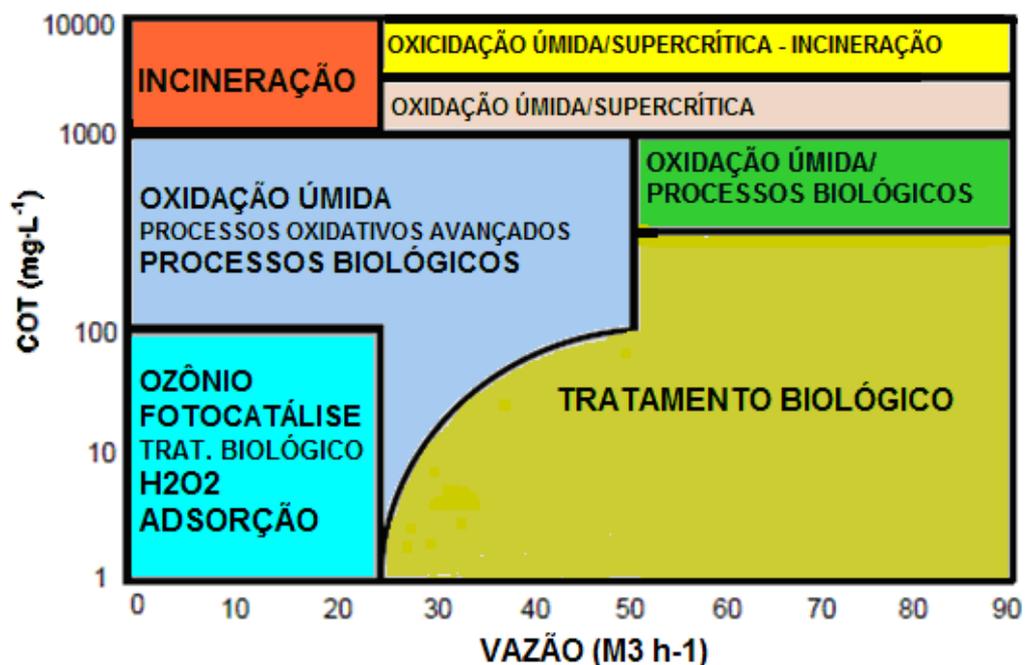


Figura 2: Intervalos de aplicação de tratamentos de oxidação para águas residuárias com compostos orgânicos (modificado de Hancock, 1999).

Para escolher o tratamento mais adequado para efluentes, deve-se levar em conta fatores como vazão, tipo e concentração dos contaminantes dos efluentes a serem tratados, os parâmetros de qualidade exigidos antes da descarga final o sistema de tratamento abrangente e, por outro lado, a disponibilidade e o custo total final as diferentes opções de tratamento.

3.4.4. Processos oxidativos avançados

Os Processos e tratamento de água a pressão e temperatura próxima a condições ambientais, que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em quantidades suficiente para purificar a água contaminada, foram definidos por Glaze em 1987 (Chen e Pignatello, 1997) como "Processos de Oxidação Avançados", da terminologia em inglês Advanced Oxidation Processes (AOPs). Incluem todos os processos catalítico e não-catalítico em que a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) leva à oxidação da matéria orgânica (Chen e Pignatello, 1997).

Conforme Tabela 2, o radical hidroxila é uma espécie com alto poder de oxidação (2,80 V), superior a muitos oxidantes utilizados convencionalmente como o ozônio (2,07 V) ou peróxido de hidrogênio (1,77 V) e reage com matéria orgânica a uma velocidade muito alta ($k = 10^8\text{-}10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Domènech *et al*, 2001). Outra característica é sua baixa seletividade, o que representa uma propriedade muito importante no tratamento de águas residuárias. Esta vantagem pode tornar-se uma desvantagem quando estes radicais reagem com os poluentes freqüentemente presentes na água, como bicarbonato, consumindo-os e diminuindo assim a eficiência de oxidação aos compostos orgânicos (Pera-Titus *et al*, 2004).

Tabela 2: Potencial Padrão de Oxiredução de Alguns Oxidantes

OXIDANTE	E° (V)
Flúor (F ₂)	3,06
Radical Hidroxila (HO \bullet)	2,80
Oxigênio Singlete (¹ O ₂)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Ácido de Caro (H ₂ SO ₅)	1,84

Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,67
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio, O ₂	1,23

Fonte: Domènech *et al*, 2001 (Adaptado)

Os compostos que podem ser oxidados pelo radical $\cdot\text{OH}$ e que, portanto, podem ser tratados por POAs são muitos e também variados. A Tabela 3 apresentam alguns destes tipos de compostos, entretanto, outros compostos mais simples, como ácido oxálico ou ácido acético, são refratários a este tratamento (Brigda, 1995).

Tabela 3: Compostos Orgânicos Oxidáveis por $\cdot\text{OH}$ (Brigda, 1995)

Tipo de Contaminantes	Compostos
Ácidos	Fórmico, Glucônico, Málico, Láctico, Propiônico
Alcoóis	Terc-butilico, Etanol, Etilenoglicol, Isopropanol
Aldeídos	Formaldeído, Acetaldeído, Isobutiraldeído
Aromáticos	Benzeno, Clorobenzeno, Fenol, Clorofenóis
Aminas	Aminas Cíclicas, Anilina, Dietilamina, N-Propilamina
Diazocomp.	Antraquinona, Diazo, Monoazo
Éteres	Tetrahidrofurano
Cetonas	Dihidroxiacetona, Metiletilacetona

Devido à sua alta reatividade, o radical hidroxila é altamente instável e portanto, deve ser gerado *in situ* por reações químicas de oxidação / redução ou por meio fotoquímico. O radical hidroxila pode oxidar a matéria orgânica por duas vias, dependendo da natureza dos contaminantes: a eliminação radicalar de átomos de hidrogênio ou adição de $\cdot\text{OH}$ a compostos insaturados, alifáticos ou aromáticos (Chen e Pignatello, 1997).

3.4.4.1.

Processos fotoquímicos e não fotoquímicos

A Tabela 4 mostra a classificação dos POAs em dois grupos basicamente, processos fotoquímicos, que usam a radiação ultra-violeta para gerar os radicais $\bullet\text{OH}$, e não fotoquímicos, em que os radicais hidroxila são gerados através da transformação das espécies químicas ou usando outras fontes de energia diferente da luz. Há também numerosos artigos na literatura científica sobre a combinação de dois ou mais desses processos com que conseguem aumentar a velocidade de reação (Domènech *et al*, 2001).

Tabela 4: Classificação dos POAs (Adaptado de Domènech *et al* 2001).

TProcessos Não Fotoquímicos	Processos Fotoquímicos
Ozonização em meio alcalino	Oxidação em água Supercrítica
Ozonização com H_2O_2	Fotólise da água no Ultravioleta
Processo Fenton e Relacionados	UV/Peróxido de Hidrogênio
Oxidação Eletroquímica	Ultravioleta e Ozônio
Radiólise	Foto-Fenton e Relacionados
Plasma não Térmico	Fotocatálise Heterogênea
Ultrassom	

Em geral, a principal desvantagem dos POAs é o alto custo de seus reagentes, tais como o uso de O_3 , H_2O_2 e radiação UV, embora este último vem tendo o seu custo reduzido devido a diversos trabalhos publicados em que se utiliza luz solar. No entanto, isso limita o uso de tais processos aos efluentes com níveis de baixos DQO, uma vez que concentrações maiores envolvem um alto consumo de oxidantes e energia. Deve-se levar em conta que este custo aumenta em função do grau de mineralização atingido, portanto, uma solução muito interessante supõe utilizar esses processos para a oxidação parcial de compostos refratários e transformá-los em compostos biodegradáveis, direcionando-os a um tratamento biológico posterior (Malato *et al*, 2002).

3.4.4.2.

Processo Fenton e relacionados

Dentre os processos de oxidação avançada, POAs, um dos mais eficazes e implementados a nível comercial é o tratamento com o reagente de Fenton. Estes tratamentos se caracterizam por produzir radical hidroxila a partir da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons metálicos em solução, particularmente do ferro, ou através de um catalisador sólido.

3.4.4.2.1. Processo Fenton

Este processo tem sua origem em 1894, quando H. J. H. Fenton observou que sais de Fe^{2+} / Fe^{3+} catalisaram a oxidação de ácido málico, na presença de H_2O_2 . O Processo Fenton, com base na catálise homogênea, consiste na adição de sais de Fe^{2+} em meio ácido para promover a decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em radical $\cdot\text{OH}$ de acordo com as reações 2 e 3:



O Fe^{3+} formado pode reagir com H_2O_2 para formar Fe^{2+} , mas a velocidade com que essa reação acontece é muito menor do que o anterior. A concentração de Fe^{2+} no meio é um dos fatores que controlam o desempenho do reagente Fenton, pois, em geral, determina a velocidade da reação de oxidação, pela redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} é fundamental em todo o processo (Pignatello *et al*, 2006).

A reação de Fenton começou a ser aplicada na oxidação de contaminantes orgânicos presentes em águas e efluentes somente após quase um século do primeiro trabalho envolvendo a reação de Fenton. Um dos primeiros trabalhos que descreveram a oxidação de compostos orgânicos visando o tratamento de águas por reação de Fenton foi de Barbeni e colaboradores (Barberi *et al* 1987, citado por Nogueira *et al*, 2007), onde foi estudada a degradação de clorofenóis.

O reagente de Fenton é cada vez mais utilizado como um processo de oxidação avançada (POA), resultando na geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante (Munter, 2001). Pode se observar na Figura 3 que a maioria dos esforços em pesquisas para a degradação de compostos orgânicos se concentraram sobre a eliminação de fenol e diversos corantes, além de clorofenóis diversos e aromáticos não clorados. Os 12% para outros poluentes se refere principalmente a compostos nitrogenados.

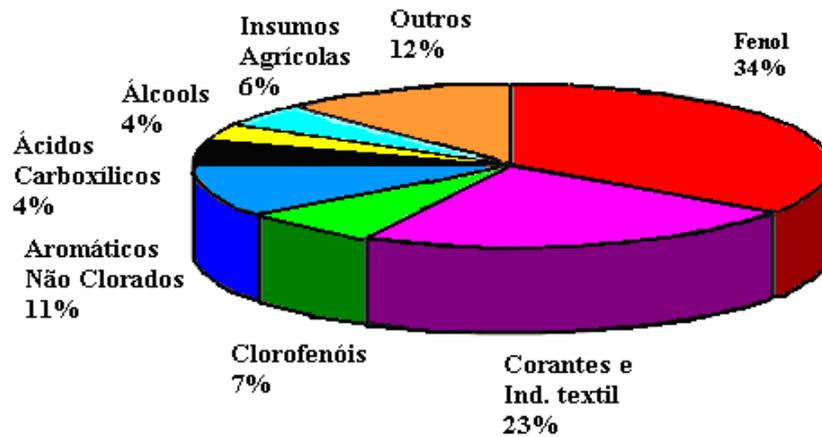


Figura 3: Principais contaminantes degradados com o processo Fenton e Relacionados em pesquisas científicas até o ano de 2009 (Barroso, 2009).

O sistema de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ tem sua atividade catalítica máxima em pH 3, que corresponde à concentração máxima de espécies ativas de ferro no meio. Um aumento ou diminuição desde valor do pH reduz consideravelmente a atividade catalítica. Para maiores valores de pH, o Fe^{3+} se precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que decompõe o peróxido de hidrogênio em H_2O e O_2 , enquanto que para os valores mais ácido, a regeneração de Fe^{3+} por H_2O_2 é inibida (Pignatello *et al*, 2006).

A concentração inicial de H_2O_2 determina a extensão final da mineralização. Normalmente utilizam-se quantidades de H_2O_2 estequiométrica ou superiores, ou seja, a quantidade teórica de H_2O_2 necessária para oxidar os poluentes orgânicos completamente a CO_2 e H_2O (Lucking *et al*, 1998). No entanto, um aumento do mesmo provoca um aumento na velocidade de reação até certo ponto, a partir da qual, pode até mesmo inibir a oxidação da matéria orgânica, devido à recombinação dos radicais formados. (Lucking *et al*, 1998)

O processo Fenton Homogêneo apresenta uma série de vantagens sobre outros no tratamento de águas residuárias, primeiramente pela abundância e o baixo custo do ferro e em segundo lugar, a facilidade de utilização de H_2O_2 cujo seus produtos de decomposição são seguros para o ambiente. Além disso, pode-se destacar a economia de energia resultante associada a este tipo de POA para operar em condições de pressão e temperatura próximas às ambientes. A figura 4 demonstra o esquema simplificado de uma unidade de tratamento de efluentes utilizando o processo Fenton:

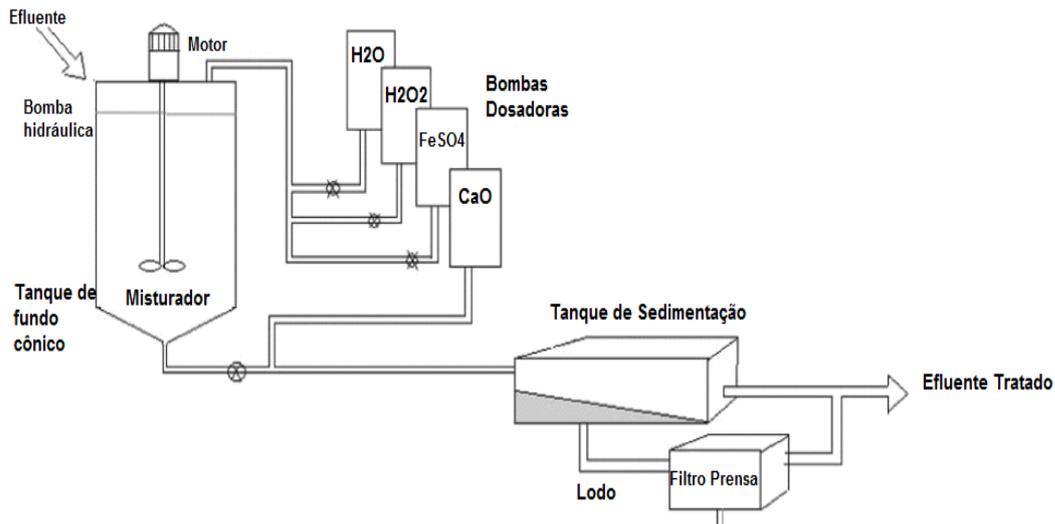


Figura 4: Esquema de uma unidade de tratamento por POA empregando o processo Fenton (fonte: Lange, L.C. *et al*, 2006).

Esplugas *et al* (2002) demonstraram em um trabalho comparativo entre os diferentes processos oxidativos avançados que o reagente Fenton possui a maior cinética de degradação, cerca de quarenta vezes maior que os processos de fotocatalise com UV e cinco vezes maior que nos processos que utilizam o ozônio. Além disso, o processo mostrou-se como o segundo mais econômico entre os apresentados.

No entanto, uma das principais desvantagens do uso de reagente de Fenton é também o alto preço do peróxido de hidrogênio, além da necessidade do ajuste do pH para 3,0 e a recuperação dos sais de ferro que são utilizados antes da descarga final.

O processo denominado de Fenton heterogêneo é aquele que utiliza óxidos de metais como catalisadores na degradação de matéria orgânica. Resíduos sólidos com alto teor de ferro podem ser boas fontes de catalisadores em sistemas heterogêneos, diminuindo o consumo de sais de ferro, além da possibilidade de seu reuso.

Vários autores têm demonstrado que o óxido de ferro apresenta atividade catalítica devido a reações superficiais, enquanto que outros afirmam que só ocorre a oxidação da matéria orgânica quando há íons metálicos em solução, agindo o sólido apenas como uma fonte contínua de catalisador dissolvido.

3.4.4.3.

Utilização do ferro metálico para a geração de espécies

Um processo que começa a ser pesquisado é a utilização de ferro de valência zero para a promoção da reação de Fenton, uma vez que um dos reagentes necessários é o íon ferroso, produzido na oxidação do ferro elementar. Desta forma, para promover a oxidação dos produtos obtidos na redução basta adicionar peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (Pereira, 2005).

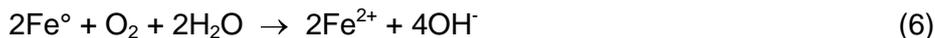
O ferro é um elemento químico muito abundante na crosta terrestre, apresentando cerca de 6% em peso na formação da crosta (Matos, 2010). Desde a década de 90, se utiliza metais para degradar compostos orgânicos, principalmente, no tratamento de compostos organoclorados (presentes em vários insumos químicos, farmacêuticos e agrícolas) e nitrogenados (presentes em corantes, pesticidas e explosivos).

A presença de oxigênio e água afeta significativamente a especiação do ferro, pois as duas substâncias agem na oxidação do ferro metálico (Pereira, 2005).

A corrosão do ferro é um processo eletroquímico, no qual a oxidação do Fe⁰ a Fe²⁺ é a semi reação anódica, e, onde a reação catódica depende da reatividade das espécies presentes. Em um processo anaeróbico, os aceptores de elétrons são H⁺ e H₂O, que serão reduzidos, produzindo H₂ e OH⁻, conforme reações 4 e 5.



Em condições aeróbias, o oxigênio, O₂, será o acceptor de elétrons e, neste caso a semi-reação catódica produzirá apenas OH⁻ e não hidrogênio, H₂, conforme ilustra a Reação 6.



As Equações 3 e 4 ilustram o aumento no valor de pH, levando a formação de hidróxidos, que podem se depositar sobre a superfície do ferro metálico, inibindo a continuidade da reação de oxidação (Matos, 2010).

Uma alternativa viabilizada pelo uso de ferro metálico consiste na utilização de processos redutivos e oxidativos concomitantes, este último favorecido

pela adição de H_2O_2 . De maneira geral, o sistema permite um significativo aumento na concentração de Fe^{2+} , em função do favorecimento do processo de corrosão (Bremer *et al*, 2005).

As possíveis vias reacionais que ocorrem em um sistema redutivo-oxidativo fundamentado no uso de ferro metálico são apresentadas na Figura 5. Segundo Cavalotti (2008), neste sistema, reações de redução são viabilizadas pelos elétrons liberados na oxidação do ferro a íon ferroso, pela oxidação do íon ferroso a férrico e pela corrosão mediada pela água, com concomitante produção de hidrogênio. Subseqüentemente, substratos reduzidos poderão ser oxidados por processos Fenton, foto-Fenton e like-Fenton, mediados por íon ferroso, íon férrico e óxidos férricos que tendem a passivar a superfície do ferro metálico.

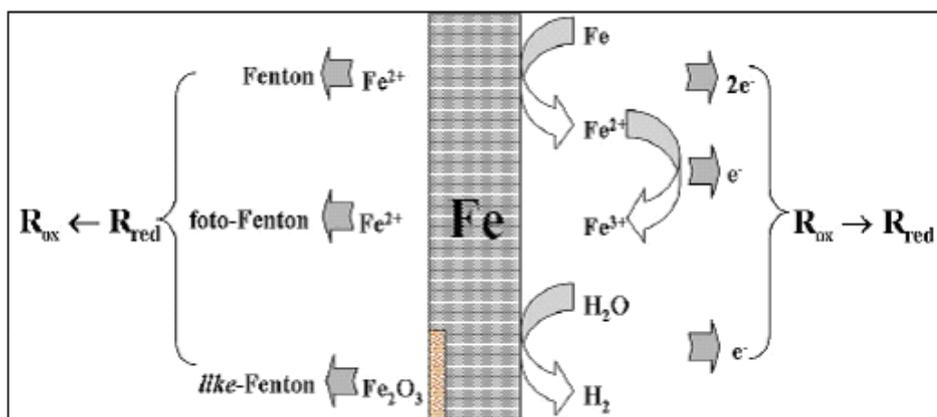


Figura 5: Representação esquemática das vias redutivas e oxidativas viabilizadas pelo uso de ferro metálico. (fonte: Cavalotti, 2008).

A ocorrência de processos Fenton em sistemas que contém ferro metálico e peróxido de hidrogênio tem sido reportada nos últimos quatro anos, com excelentes resultados de degradação de substratos resistentes. (De Souza e Peralta-Zamora, 2005).

Segundo Roy *et al* (Citado por Pereira e Freire, 2005) a presença de O_2 e Fe^0 em meio ácido proporciona condições reacionais favoráveis à formação de peróxido de hidrogênio. O mecanismo deste processo envolve vários estágios, iniciando com a redução do oxigênio dissolvido e a formação de radicais superóxido O_2^- , que reagem rapidamente com H^+ para formar radicais peróxido HO_2 , que por sua vez são instáveis e conduzem à formação de peróxido de hidrogênio. A interação entre H_2O_2 e os íons de Fe^{2+} (oriundos da oxidação do Fe^0) pode levar à formação de radicais hidroxila (caracterizando a clássica reação de Fenton), conforme representado resumidamente na figura 6.

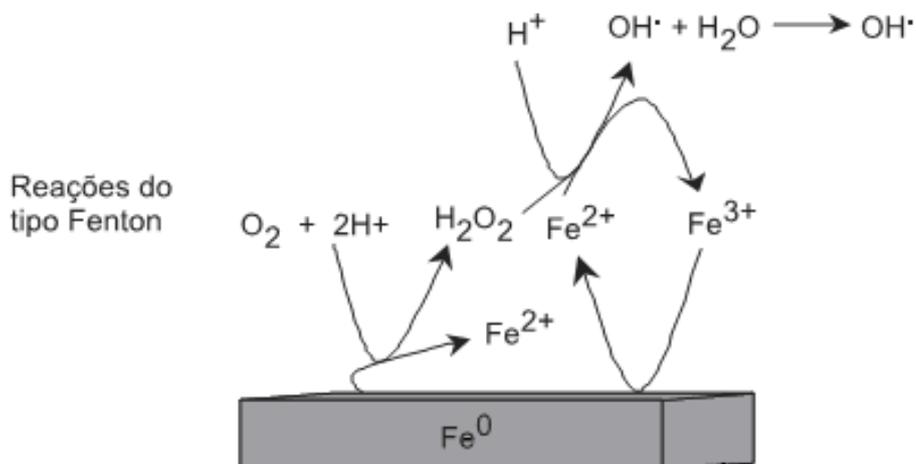


Figura 6: Representação simultânea do mecanismo de formação do peróxido de hidrogênio pelo Fe⁰ em condições aeróbias e a reação do tipo Fenton (Fonte: adaptado de Pereira e Freire, 2005).

Kusic *et al* (2006) investigaram a otimização de parâmetros operacionais na aplicação de processos fenton foto assistido e Fenton não foto assistido, do tipo Fe²⁺/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂ e Fe⁰/H₂O₂, usando o fenol como modelo de poluente. Neste trabalho, o poluente e seus subprodutos como hidroquinona e benzoquinona foram completamente degradados, embora a mineralização na utilização de Fe metálico tenha sido a mais baixa, atingindo cerca de 39,8%, em comparação com o processo foto fenton convencional.

Sanchez *et al* (2007) utilizaram de um sistema para degradação de fenol, no qual era insuflado ar para o interior do reator contendo partículas de ferro metálico auxiliando assim o processo oxidativo. Concentrações de fenol de 150 mg L⁻¹ foram degradadas em 85 %, utilizando-se 10 g de ferro metálico e tempos de reação de 360 min.

A Resolução Conama 357 de 2005, prevê para o lançamento de efluentes, a concentração máxima de 15 mg L⁻¹ de Fe dissolvido.

3.5. Peróxido de hidrogênio – H₂O₂

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe; muitas das vezes substituindo o cloro e o permanganato de potássio em processos de oxidação. Ele é empregado nos processos de branqueamento nas indús-

trias têxtil, de papel e celulose, nas indústrias de alimentos, medicamentos, dentre outras. Está presente em inúmeras reações biológicas como principal produto de várias oxidases, e é um parâmetro importante na quantificação destes bioprocessos. A sua decomposição pode ser espontânea, e seus produtos de reação são oxigênio molecular e água.

O peróxido de hidrogênio, na forma isolada ou combinada é um dos reagentes mais empregados nas mais diversas aplicações industriais (Mattos, 2002). Isoladamente o H_2O_2 , é pouco efetivo, devido à baixa velocidade de reação com orgânicos e à baixa velocidade de auto-decomposição. Para superar estes problemas, a oxidação da maioria dos poluentes recalcitrantes requer que o H_2O_2 seja ativado por catalisadores, como sais de ferro, metais de transição, luz UV, etc. O sistema Fenton é baseado na transferência de elétrons entre H_2O_2 e Fe^{2+} , que atua como catalisador homogêneo para produzir radicais hidroxila ($\cdot OH$), espécie altamente reativa (Kang; Hwang, 2000).

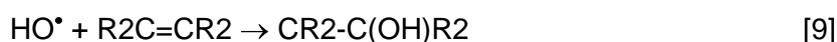
O tratamento de águas e esgotos e efluentes industriais empregando-se H_2O_2 é uma prática comum há mais de 20 anos em países desenvolvidos. Entre as aplicações envolvidas com o uso do peróxido de hidrogênio na forma isolada, tem-se controle de odores - oxidação de sulfeto de hidrogênio; controle da corrosão - destruição de cloro residual e componentes reduzidos, tais como tiosulfato, sulfetos e sulfitos; redução da demanda química e bioquímica de oxigênio - oxidação de poluentes orgânicos; oxidação de componentes inorgânicos - cianetos, NO_x/SO_x , nitritos, hidrazinas, etc.; oxidação de componentes orgânicos - hidrólise de formaldeído, carboidratos, componentes nitrogenados etc., destruição de fenóis, pesticidas, solventes, plastificantes, entre outros; controle de bioprocessos - desinfecção, inibição de crescimento de bactérias etc (Mattos, 2002).

Na forma combinada pode ser empregado em procedimentos de floculação e/ou precipitação - oxidação de complexos metálicos e incremento do desempenho de floculantes inorgânicos; tratamento de bio-processos - desinfecção, fonte de oxigênio dissolvido etc.

A inalação de vapores causa irritação e inflamação das vias respiratórias, sendo que $1,4 \text{ mg m}^{-3}$ de vapor de H_2O_2 é considerado o limite para um período diário de 8 h.

3.6. Mecanismo de degradação do fenol por radicais hidroxila

Segundo Legrini *et al* (1993), de uma maneira geral, o radical HO[•] pode oxidar compostos orgânicos e inorgânicos via três mecanismos diferentes: transferência de elétrons (Reação 7); abstração de hidrogênio (Reação 8); e adição eletrofílica (Reação 9).



As reações de abstração de hidrogênio e de adição eletrofílica são as vias de ataque mais prováveis dos radicais HO[•] para maioria das substâncias orgânicas poluentes. A reação de transferência de elétrons costuma ser a menos favorável, devido à energia envolvida na reorganização dos solventes durante a geração do íon hidroxila (Soeira, 2007).

Moura *et al* (2006) reportaram que o mecanismo de degradação de fenol na presença de radicais livres pode ocorrer via abstração de hidrogênio de acordo com o esquema mostrado na Figura 7:

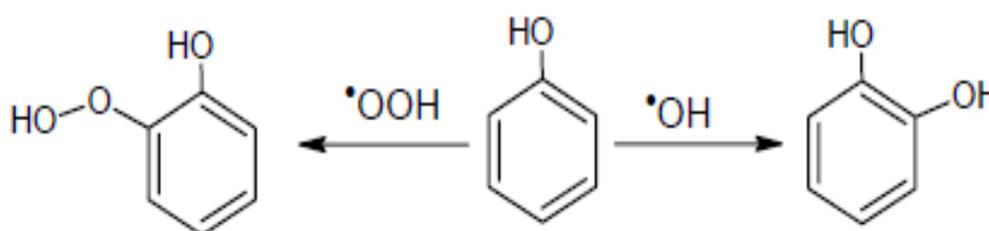


Figura 7: Esquema de degradação de fenol via radicais livres proposta por Moura et al (2006).

O fenol foi escolhido como contaminante alvo no presente trabalho pelos fatos já mencionados anteriormente; devido à sua alta toxicidade e difícil remoção pelos tratamentos convencionais, mas também pela sua simplicidade estrutural facilitar o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo oxidativo.

Uma vez que concentrações de fenol e seus compostos acima de 200 mg L⁻¹ são prejudiciais ao tratamento biológico, a concentração inicial de 200 mg L⁻¹

deste contaminante foi escolhida, além do fato desta concentração ser típica de efluentes industriais.

Conforme citado anteriormente, o objetivo final dos processos oxidativos avançados é a mineralização total do poluente; quando não possível, a degradação deste contaminantes a poluentes menos nocivos e de mais fácil biodegradação.