

4 Materiais e métodos

4.1. Reagentes

O fenol (C_6H_5OH) utilizado foi fornecido pela Merck, com pureza de 99,8%. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 50% P/V foi fornecido pela Peróxidos do Brasil S.A. (Grupo Solvay). Como fonte de Fe metálico utilizou-se lã de aço comercial, da marca Limpano (Limpano S.A.) sem nenhum tratamento prévio, cujo material é feito de aço carbono, com pureza de 98%.

Para a correção de pH, no estudo das variáveis, utilizou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Vetec) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com concentração de 98% e hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec), 1N, com pureza mínima de 99% preparados previamente em água destilada e acondicionados em balões de vidro de 250mL.

4.2. Procedimentos experimentais

4.2.1. Procedimentos experimentais do processo combinado - Fe^0/H_2O_2

O estudo da degradação do fenol foi conduzido em sistema de batelada, preparando-se em balão volumétrico de 1L, com água destilada, uma solução sintética contendo 200 mg L^{-1} de fenol, simulando um efluente com a concentração típica deste contaminante. A solução foi transferida para um bequer de 1 L.

Uma alíquota de 1 mL da amostra era retirada a fim de determinar a concentração inicial de fenol ($t=0 \text{ min}$). O pH e a temperatura eram monitorados constantemente. As variáveis testadas e os níveis estudados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Variáveis e níveis estudados nos processos.

Variável	Níveis estudados
pH	5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0;
Conc. de Lã de aço (Fe^0) (g L^{-1})	1,0; 2,5; 5,0; 7,0
Dosagem de H_2O_2 (g L^{-1})	1,0; 2,0; 3,0
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25; 35; 45

Uma dosagem calculada de peróxido de Hidrogênio (50%) era então injetada e o sistema era homogeneizado por cerca de 10 segundos. O pH desejado era ajustado com uso de HCl (0,5 mol/L) ou NaOH (1N). A seguir, uma porção de lã de aço previamente pesada e envolta na haste do agitador mecânico era introduzida na solução conforme Figura 8, que era mantida sob agitação constante, de 100 rpm. Neste instante, iniciava-se a contagem do tempo.



Figura 8: Reator montado para a degradação do fenol em efluente sintético utilizando lã de aço e peróxido de hidrogênio.

As alíquotas da solução em estudo eram retiradas em intervalos de tempo de 30 minutos. A cada tempo, a agitação era interrompida e retirava-se uma amostra de 1 mL, que era transferido para um balão volumétrico de 100 mL, o

qual era avolumado com água destilada. Esta diluição era necessária para atender a faixa de detecção dos kits analíticos utilizados.

Após homogeneização, uma alíquota de 10mL eram retirada deste balão e transferida para uma proveta onde eram adicionados os reagentes do kit da seguinte forma:

- Reagente 01: 1 ml e agitação por 30 segundos
- Reagente 02: uma microcolher a agitação vigorosa por 30 segundos
- Reagente 03: uma microcolher e agitação vigorosa por 30 segundos

A solução era deixada em repouso por 10 minutos, para completa reação. Em seguida era analisada no espectrofotômetro em comprimento de onda de 500 nm.

Simultaneamente às análises da concentração de Fenol (mg/L), foram feitas também análise da concentração de Peróxido de Hidrogênio.

4.2.2.

Procedimentos experimentais do processo de degradação do fenol com H₂O₂ e Fe^o separadamente

Para comparar a eficiência do processo combinado Fe^o / H₂O₂ na degradação do fenol em diferentes condições de pH, concentração de peróxido de hidrogênio, massa de ferro e temperatura, foram feitos testes nas melhores condições encontradas para este sistema com o reagentes separadamente ou seja, apenas Fe^o e fenol e apenas H₂O₂ e fenol, seguindo a mesma metodologia.

4.3.

Determinações analíticas

4.3.1.

Determinação da concentração de fenol

Para a determinação das concentrações de fenol no decorrer do processo utilizou-se um espectrofotômetro Spectroquant, Nova 60 da MERCK, com kit de determinação específico para o contaminante MERCK, com faixa de determinação entre 0,10 e 5,0 mg L⁻¹.

A análise de fenol pelo kit de ensaios fotométricos utilizado é baseada na metodologia do “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”

(Manual Merck Spectroquant 60). O procedimento baseia-se na ligação oxidativa do fenol com 4-aminoantipirina em meio alcalino, como representado pela Figura 9. A reação ocorre rapidamente quando se emprega hexaciano ferrato de potássio como oxidante, tendo como produto um complexo marrom-avermelhado, o qual foi medido a 500 nm.

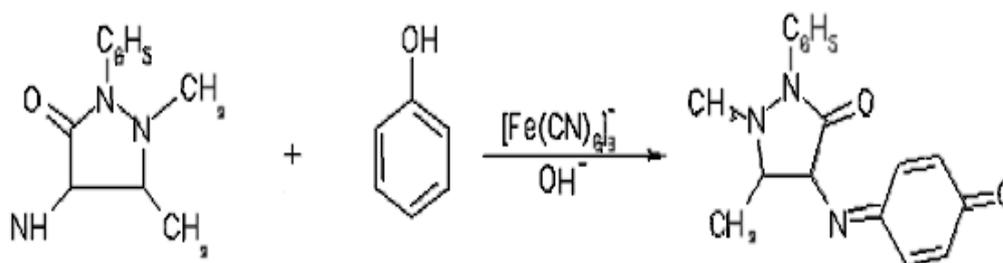


Figura 9: Reação da 4-aminoantipirina com o fenol na solução, formando um complexo avermelhado.

4.3.2.

Determinação do pH e da temperatura

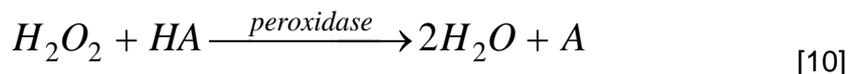
Para as medidas de pH, utilizou-se um peagômetro da marca HANNA modelo PH 21, com eletrodo de calomelano devidamente calibrado a temperatura de 25°C. Um termômetro de mercúrio foi acoplado ao reator e imerso na solução.

4.3.3.

Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio foi quantificado utilizando-se um reflectômetro RQFlex Plus, da marca Merck, com varetas analíticas para determinação de concentrações entre 0,2 e 20 mg/L.

O método de determinação do peróxido de hidrogênio neste caso utiliza a enzima peroxidase, que na presença de peróxido de hidrogênio catalisa a oxidação de alguns substratos orgânicos, conforme a reação (10):



O peróxido de hidrogênio reage com o corante Azure D2 na presença de peroxidase, ambos presentes na vareta analítica, para formar um cromóforo azul que é quantificado por métodos reflectométricos.

Nesta determinação, uma alíquota de 20 ml era retirada do balão de 100 mL e transferida para um bequer pequeno. Uma fita reativa do kit de análise de H₂O₂ era imersa na solução e imediatamente medida no refletômetro.

4.3.4. Determinação do carbono orgânico total

O carbono orgânico total (COT) é o parâmetro de grande relevância para quantificar a matéria orgânica em amostras de água e efluentes aquosos. Através da análise do teor de carbono orgânico total presente em uma amostra, é possível determinar o quanto de um composto orgânico foi efetivamente degradado. Dessa forma, avaliou-se o teor de mineralização do contaminante alvo, ou seja, a oxidação do fenol a CO₂ e água, por meio da medida da concentração de COT.

A técnica de determinação de COT é baseada na oxidação catalítica da matéria orgânica presente na solução, sendo realizadas duas determinações: carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI). O COT é calculado através da diferença entre o CT e o CI, conforme a equação (11):

$$COT = CT - CI \quad (11)$$

Para a determinação do carbono orgânico total (COT) utilizou-se um Analisador de Carbono TOC 5000A – Shimadzu com catalisador de platina. Para a determinação de carbono total, a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão a 680°C contendo platina, onde sofre oxidação catalítica a CO₂. Para a determinação de carbono inorgânico a amostra injetada reage com o ácido fosfórico, sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO₂. O CO₂ produzido, tanto na oxidação catalítica como proveniente do carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo.

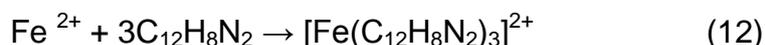
As soluções foram preparadas em balões de 50 mL, utilizando água deionizada e reagentes analíticos Shimadzu. Uma curva de calibração foi montada

utilizando padrões de 2,5; 5; 10 e 20 mg L⁻¹ de carbono a partir de uma solução estoque de 100 mg L⁻¹. Para o preparo dos padrões de Carbono Total (CT) foi utilizado biftalato ácido de potássio sem tratamento prévio. Os padrões de Carbono Inorgânico (CI) foram obtidos pela mistura de hidrogeno carbonato de sódio e carbonato de sódio, todos de pureza analítica. Para obtenção da curva de calibração do COT foram correlacionadas as áreas dos picos com as massas dos padrões de carbono. A relação mostrou-se linear nas concentrações testadas.

4.3.5. Determinação da concentração de ferro total na solução

A análise de Fe total é baseado no método utilizando a 1,10-fenantrolina, conforme o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 1995).

O método consiste na redução de todo o Fe³⁺ presente na solução a Fe²⁺, com cloridrato de hidroxilamina em meio ácido. Em seguida é reagido com uma solução de 1,10-fenantrolina em pH 3,0, onde três moléculas de fenatrolina formam um quelato com cada cátion Fe²⁺, formando um complexo laranja avermelhado cuja absorbância máxima é detectada no espectro visível em 510nm, conforme reação 12:



Uma curva de calibração foi construída a partir de padrões de 1, 2, 5 e 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺ a partir de uma solução mãe contendo 1000 mg L⁻¹ de Fe²⁺ utilizando-se para isto sulfato ferroso amoniacal (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O.

As amostras foram medidas em um espectrofômetro da marca Hatch, modelo DR 2800. Todos o reagentes utilizados neste procedimento foram de grau analítico.