

5 Resultados e Discussões

5.1. Influência do pH no processo

Diversos autores avaliaram a influencia do pH na velocidade de degradação de compostos orgânicos utilizando o processo Fenton. Vem sendo observado que a velocidade de degradação tende a ser maior em pH ácido, entre 2 e 5, sendo que pH próximo a 3 é dado como o ponto ótimo (Pignatello, 2006). O resultado desses estudos é praticamente consensual quanto à faixa ótima de pH adotado e esta não depende do tipo de efluente a tratar

Para estudo da influência do pH inicial na degradação do fenol, este foi avaliado em 5 níveis, mantendo-se as outras condições fixas, conforme tabela 6.

Tabela 6: Planejamento experimental variando o pH e mantendo fixo os demais parâmetros

pH	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	[Fe ^o] (g L ⁻¹)	Temperatura (°C)
5,0			
6,0			
7,0	1,01	5,0	25
8,0			
9,0			

Pode-se observar, conforme Figura 10, que o pH inicial em estudo que levou ao melhor resultado no processo de degradação do fenol foi o pH 5,0 com tempo de 120 minutos. Este tempo é o necessário para que se atingisse a degradação de 98% do fenol em pH considerado ótimo para este tipo de reação, entre 3,0 e 3,5 (Pignatello 2006).

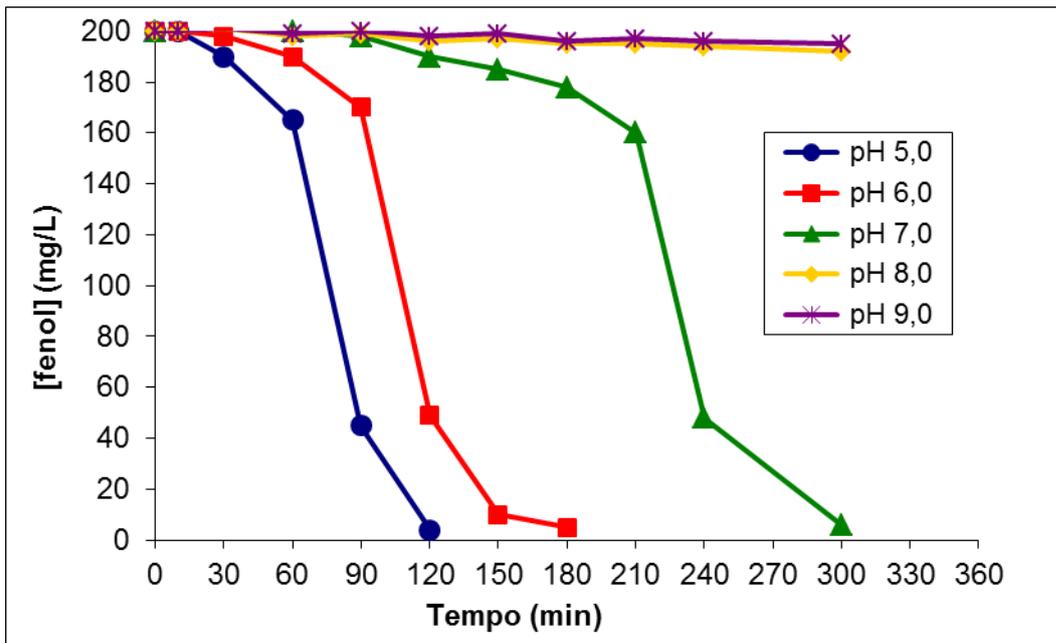


Figura 10: Degradação de fenol em diferentes pHs iniciais. Condições Experimentais: [fenol] = 200 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 1,01 g L⁻¹; [Fe⁰] = 5 g L⁻¹; Temperatura = 25 °C ; agitação = 100 rpm.

Durante esta etapa, ocorre o processo de oxidação do ferro metálico em espécies Fe²⁺ e Fe³⁺, onde no processo iniciado em pH 5,0 atingisse uma faixa mais ácida de pH por volta dos 90 minutos, conforme Figura 11. A partir do momento em que se atinge a faixa de pH de 3 a 3,5, o processo apresenta comportamento cinético de degradação típica do processo Fenton.

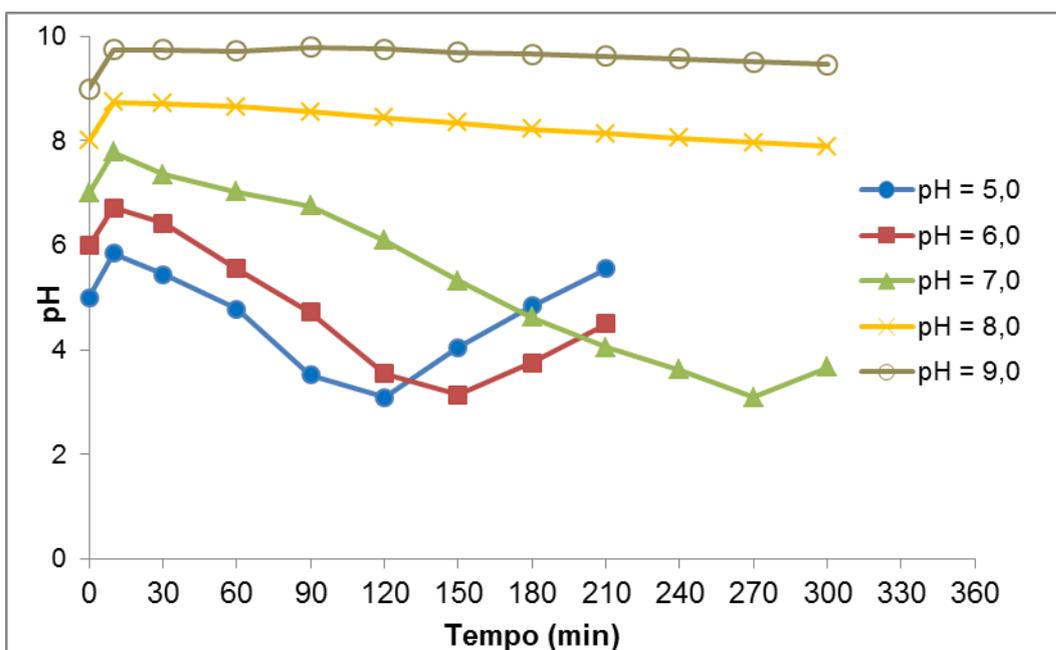


Figura 11: Comportamento do pH inicial no processo de degradação do fenol. Condições experimentais: [fenol] = 200 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 1,01 g L⁻¹; [Fe⁰] = 5 g L⁻¹; Temperatura = 25 °C ; agitação = 100 rpm.

Os valores de pH 6,0 e 7,0 necessitaram de um tempo maior para que a degradação do fenol atinja níveis superiores a 90 %. Isto se deve ao fato da oxidação do ferro metálico em pHs mais ácidos, terem um cinética de oxidação muito mais rápida do que em pH mais próximos a neutralidade.

A alteração da superfície resultante do processo de oxidação do ferro metálico pode ser observada na figura 12, onde amostras de lã de aço antes e após o processo foram fotografadas para a comparação de suas estruturas físicas.

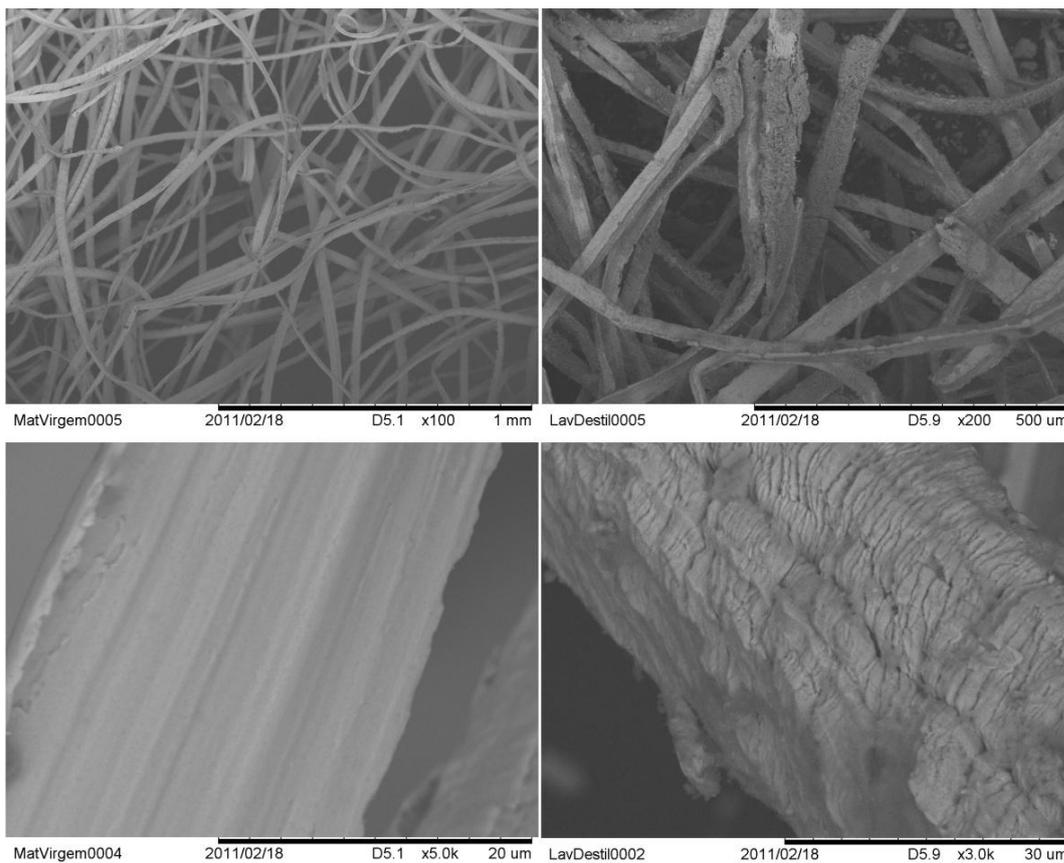


Figura 12: fotografia no MEV: (a) da lã de aço in natura (aumento de 100 vezes) (b) da lã de aço após o processo em pH inicial de 5,0 (aumento de 200 vezes); (c) fibra intacta, antes do processo (aumento de 2000 vezes); (d) fibra após a degradação (aumento de 3000 vezes).

Pode-se notar que na imagem (a) as fibras de lã de aço mantêm sua integridade. Já na figura (b) é possível ver fibras corroídas, o que comprova a solubilização do ferro e conseqüentemente a liberação de espécies iônicas que promovem a reação Fenton já citada. A mesma análise pode ser feita para as figuras: (c) que apresenta sua superfície lisa e intacta; e a figura (d), que apresenta rugosidade típica de material oxidado.

Foi constatado nos experimentos, conforme observado na Figura 12, que após atingida a máxima degradação do fenol, em pH entre 3,0 e 3,5 iniciava-se um processo espontâneo de recuperação (aumento) do pH, quando observava-se também a formação de uma coloração negra.

Em pH superiores a 5,0, acentua-se a precipitação do ferro na forma de hidróxido, diminuindo a quantidade de catalisador disponível para a produção dos radicais hidroxila. (Scheunemann, 2005).

5.2. Influência da dosagem de peróxido de hidrogênio

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio no processo, nesta etapa variou-se apenas a concentração de peróxido de hidrogênio, mantendo-se fixados os outros parâmetros, conforme tabela abaixo.

Tabela 7: Planejamento experimental para avaliar o efeito da dosagem de H₂O₂

Dosagem de H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	Concentração de lã de aço (Fe ^o) (g L ⁻¹)	pH Inicial da solu- ção
1		
2	5,0	5,0
3		

Segundo Rivas *et al.* (2001), o peróxido de hidrogênio, na maioria dos casos, é o reagente limitante, uma vez que o Fe²⁺ pode ser regenerado durante o processo, atuando, desta forma, como catalisador no mecanismo de reação, enquanto que o peróxido de hidrogênio precisa ser constantemente adicionado para que haja a formação de radicais hidroxila.

No entanto, com o aumento da concentração de H₂O₂, seria de se esperar uma redução no tempo de degradação do fenol, já que maiores concentrações de radicais hidroxila poderiam ser geradas no processo, acelerando a degradação do composto. Porém, conforme apresentado na figura 13, na faixa estudada de dosagem de H₂O₂ no presente trabalho, esse efeito não se verificou, pois não ocorreu aumento na velocidade de degradação do fenol com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 1,02 g L⁻¹ para 2 e 3 g L⁻¹. No período de indução dos primeiros 60 minutos, nas três condições de diferentes dosagens

testadas, a velocidade de degradação foi praticamente a mesma, apenas diferindo a partir desse período.

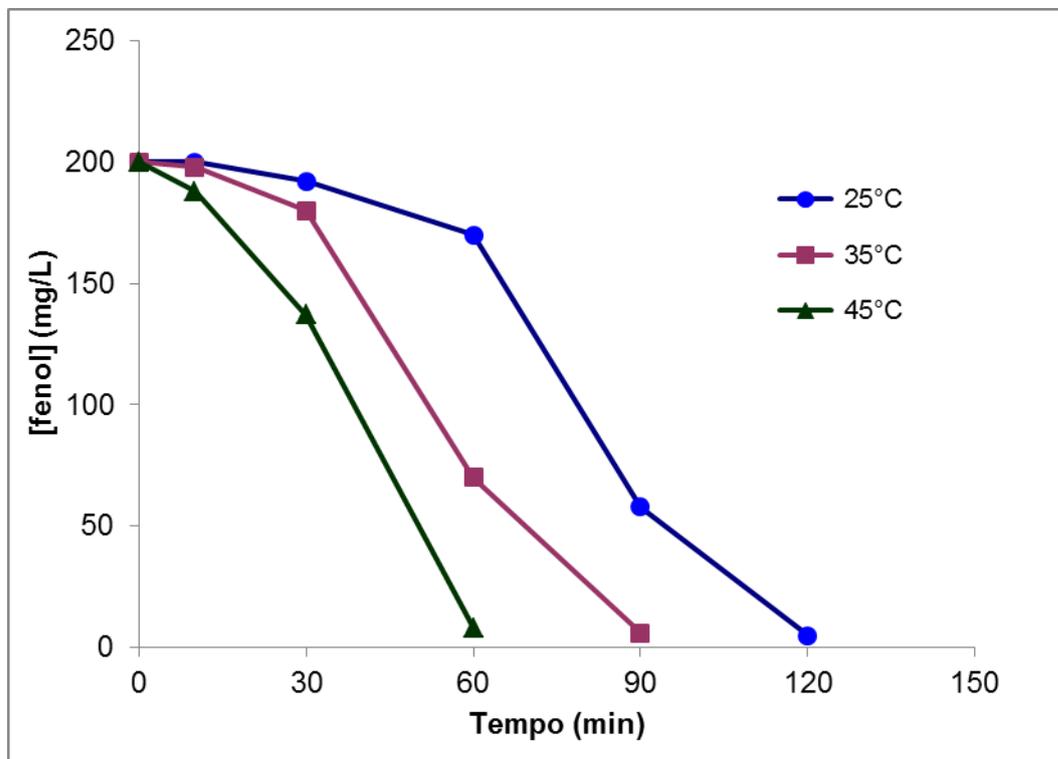
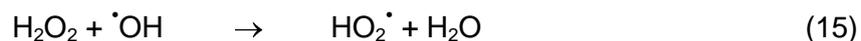


Figura 13: Degradação do fenol utilizando diferentes dosagens de H_2O_2 . Condições Experimentais: [fenol] = 200 mg L^{-1} ; $pH_0 = 5,0$; [Lã de aço] = 5 g L^{-1} ; $T = 25^\circ\text{C}$ agitação = 100 rpm.

Segundo Nogueira (2007) a eficiência do processo Fenton depende principalmente da concentração de H_2O_2 , uma vez que ele é a fonte geradora de radicais hidroxila neste processo (Reação 13), que são os principais responsáveis pelo processo de degradação.



Ainda segundo o mesmo autor o excesso de H_2O_2 no meio reacional favorece reações de auto-decomposição deste reagente (Reação 14), além disto, o H_2O_2 pode também atuar como sequestrante de radical hidroxila, formando o radical hidropoxila ($HO_2\cdot$) (Reação 15), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E_0 = 1,42 \text{ V}$) que $\cdot OH$, prejudicando, portanto, o processo de degradação.



Uma vez que a decomposição do H_2O_2 pelo Fe^{2+} é muito mais rápida que a regeneração destas espécies pela reação do Fe^{3+} e o H_2O_2 (equação 15), ocorre a diminuição desta espécie no meio e conseqüentemente, a diminuição velocidade de degradação do composto orgânico.

O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada. (Nogueira *et al*, 2007)

5.2.1. Determinação da Concentração de Peróxido Remanescente

A concentração de H_2O_2 depois de obtida a degradação do fenol foi verificada. Este parâmetro é de grande importância, visto que industrialmente, a quantidade de H_2O_2 que não reage no processo e permanece na solução pode afetar a eficiência de processos biológicos, posteriores à oxidação avançada, além de gerar um custo desnecessário com o uso deste reagente. Além disso, o excesso de H_2O_2 , como já relatado por muitos autores, pode ser um consumidor dos radicais OH, responsáveis pela degradação do poluente.

Quando se utilizou 1g L^{-1} de H_2O_2 , a concentração residual após a degradação total do fenol ($t= 120\text{min}$) foi de 270 mg L^{-1} . Já para as dosagens de 2 e 3 g L^{-1} , as concentrações residuais foram maiores, 990 e 1780 mg L^{-1} respectivamente, conforme Figura 14:

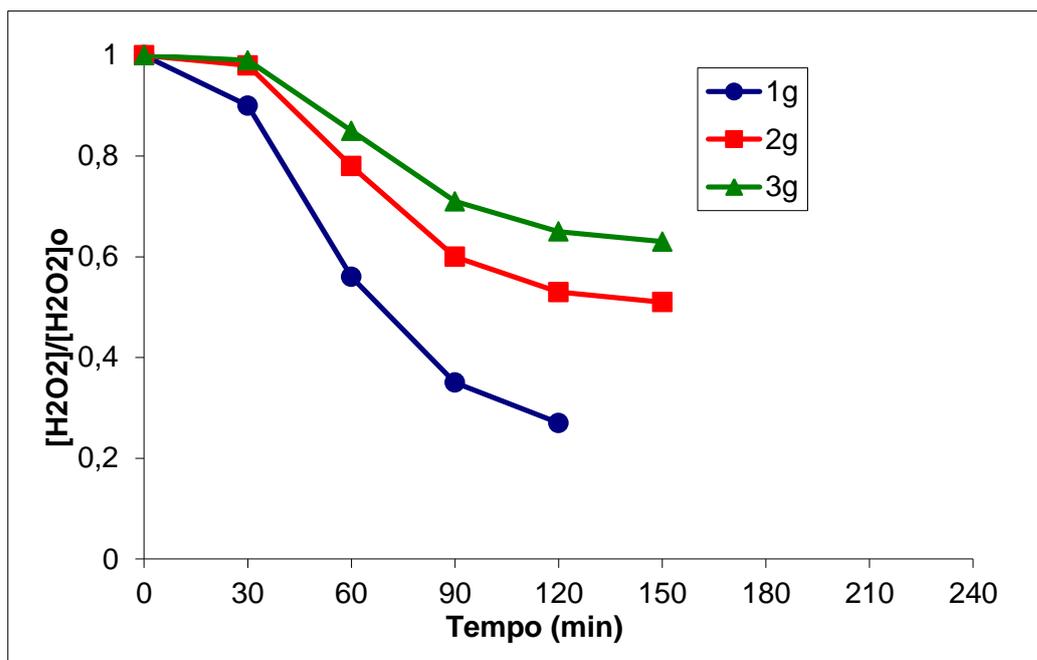


Figura 14: Concentrações remanescentes de H_2O_2 decorrentes das diferentes dosagens de H_2O_2 g L^{-1} na degradação do fenol. Condições experimentais: $[\text{Fenol}]_0 = 200\text{mg L}^{-1}$; $[\text{Lã de aço}] = 5,0 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 100 rpm.

Quando se utilizou 1 g L^{-1} de H_2O_2 , a concentração residual após a degradação total do fenol ($t = 120\text{min}$) foi de 270 mg L^{-1} . Já para as dosagens de 2 e 3 g L^{-1} , as concentrações residuais foram maiores, 990 e 1780 mg L^{-1} respectivamente.

Cabe citar que alguns autores relataram a formação de H_2O_2 *in situ* no processo redutivo e oxidativo do ferro metálico em solução. Soeira et al (2007) investigaram a utilização de nanopartículas de Fe^0 como gerador do reagente de Fenton, a fim de avaliar a degradação de uma solução de fenol em diferentes granulometrias e pHs. Neste trabalho, os autores observaram que em $\text{pH} = 3,0$ obteve-se uma produção de peróxido ($0,90 \text{ mmol L}^{-1}$, em 30 minutos de reação); e nos valores acima de 5,0 não foi observada a geração deste composto.

5.3. Influência da concentração de lã de aço $[\text{Fe}^0]$

Para avaliar a influência da concentração de lã de aço no processo de degradação, foi executado um conjunto de experimentos, onde se manteve fixo os

parâmetros pH e dosagem de H_2O_2 e variou-se a concentração de lã de aço (Fe^0) conforme tabela abaixo:

Tabela 8: Avaliação da concentração de Lã de aço (Fe^0)

[Lã de aço] (g L^{-1})	Dosagem de H_2O_2 (g L^{-1})	pH Inicial da solução
1		
2,5	5,0	5,0
5		
7		

Pode-se observar, conforme a figura 15, que menores concentrações de lã de aço acarretaram em um tempo maior para a degradação completa do fenol da solução (menores velocidades de degradação). Quando se utilizou 1g L^{-1} de lã de aço, o tempo total para a degradação do fenol foi muito superior aos observados para massas de 2,5, 5,0 e $7,0\text{g L}^{-1}$.

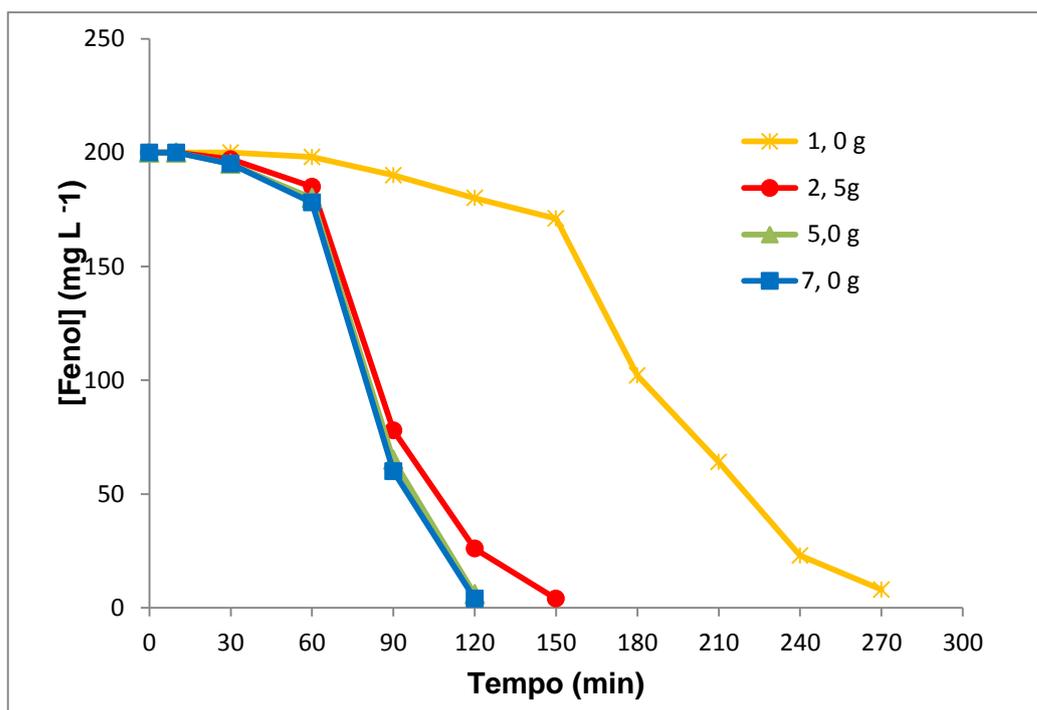


Figura 15: Comparação da degradação do fenol utilizando diferentes concentrações de lã de aço. Condições experimentais: $[\text{Fenol}]_0 = 200\text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,01\text{g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; agitação de 100 rpm a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

O aumento da concentração de lã de aço de 1 para 2,5 g L⁻¹, 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 e 7g L⁻¹, este aumento na degradação foi de 96,7% e 97,8% respectivamente, conforme mostrado na figura 16.

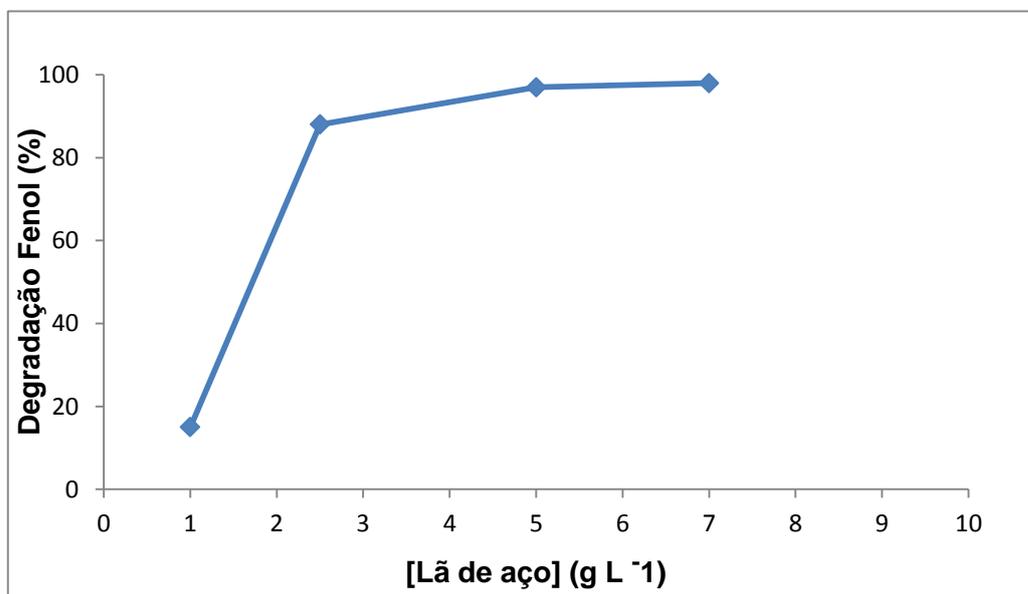


Figura 16: Degradação de Fenol em função da concentração da lã de aço, no tempo de 120 minutos. [Fenol]₀ = 200 mg L⁻¹; pH₀ = 5,0; [H₂O₂] = 1,01 g L⁻¹; agitação de 100 rpm a 25 °C .

Pode-se atribuir a este fenômeno o fato de concentrações maiores de ferro possuírem uma maior área de contato com a solução, proporcionassem assim que maiores concentrações de Fe²⁺ e Fe³⁺, resultantes do processo oxidativo do ferro metálico, estivessem disponíveis para a reação com o H₂O₂ na solução.

Com o aumento da concentração de ferro, e conseqüentemente o aumento de área exposta para geração das espécies oxidadas de ferro, a remoção de fenol é acelerada, até atingir um ponto onde a velocidade de geração do catalisador dissolvido (neste caso, o Fe²⁺) não aumenta mais.

Assim, para os experimentos posteriores utilizou-se uma concentração em massa de 5g L⁻¹ 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 do processo.

Segundo Perez et al (2002), não há um consenso na razão [H₂O₂]/[Fe(II)] que proporciona os melhores resultados, embora a reação de Fenton seja estu-

dada extensamente há vários anos. No entanto há muitas evidências de que o principal efeito do ferro seja sobre a cinética do processo. Em geral maiores concentrações de ferro na solução produzem aumento na velocidade de degradação, porém assim como o peróxido de hidrogênio, em quantidades excessivas o ferro pode consumir o $\cdot\text{OH}$ diminuindo a eficiência do processo. Além disso, é necessária uma etapa adicional no processo para a remoção dos íons de ferro, de acordo com a legislação ambiental vigente. (Scheunemann, 2005).

Roy *et al* (1985) foram os primeiros a relataram o uso do ferro metálico, em condições redutora e oxidante para o tratamento do azocorante Alaranjado Ácido II., Os pesquisadores observaram que, sob condições aeróbias, ocorrem dois fenômenos químicos: o primeiro consiste na redução da molécula do Alaranjado Ácido II pelo processo de degradação redutiva com ferro metálico e o segundo conduz à oxidação dos produtos formados durante a etapa de redução, por reações do tipo Fenton. Os autores relataram que, na presença de O_2 e o ferro metálico em meio ácido (pH ~ 3,0) proporciona condições reacionais favoráveis à formação de peróxido de hidrogênio, e que a presença de íons Fe^{2+} , provenientes da própria oxidação do ferro metálico, levando a formação de um forte agente oxidante ($\text{HO}\cdot$), responsável pela degradação das substâncias orgânicas presentes no meio reacional (Soeira, 2007).

5.3.1.

Quantificação de ferro total liberado durante o processo

A legislação brasileira, através da Resolução CONAMA 357/2005, limita o valor máximo de ferro total que pode ser lançado em corpos d'água em 15 mg L^{-1} , conforme já citado anteriormente. Por causa da existência desse padrão para descarte, realizou-se também a determinação de ferro total dissolvido na solução, antes e após o processo.

Após iniciado o processo, a concentração de ferro na solução sobe gradativamente, à medida que o pH inicialmente aumenta e em seguida decresce conforme mostrado na figura 17, até que no tempo final (120 minutos) alcançou uma concentração de $164,6 \text{ mg L}^{-1}$. Esta alta concentração é decorrente da acidificação da solução durante a reação de degradação do fenol, acentuando a liberação de quantidades deste elemento para a solução.

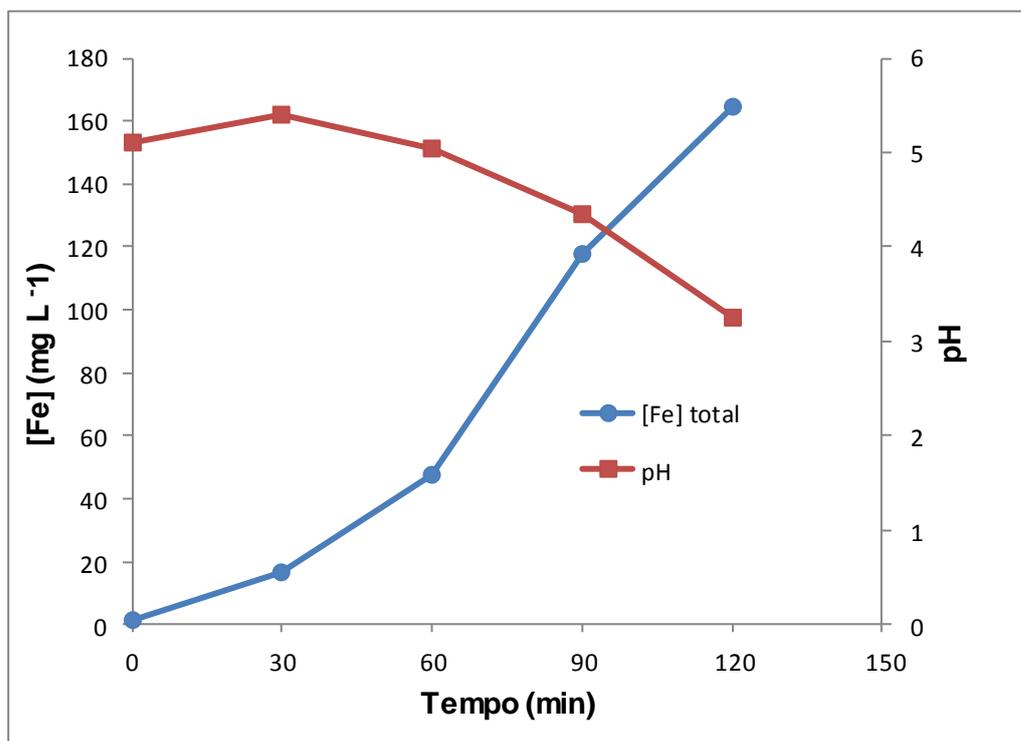


Figura 17: Determinação de Fe total na solução durante o processo. Condições Experimentais : $[\text{fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^0]_0 = 5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; agitação = 100 rpm a 25 °C.

Uma alternativa para contornar este problema do excesso de ferro presente na solução poderia ser a retirada da lã de aço após a liberação de quantidades consideradas ideais das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} , para a formação de radicais hidroxila no processo Fenton, evitando assim que quantidade maiores deste elemento fossem liberadas na solução,. No entanto, seria necessário um estudo mais detalhado para se ter conhecimento da concentração das espécies iônicas do ferro no decorrer do processo.

Uma tentativa de determinar tais concentrações foi tentada, porém, devido à necessidade de se fazer estas análises de forma imediata, evitando assim a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} o que poderia afetar os resultados, não foi possível fazê-lo.

Embora a produção de lodo não seja uma alternativa atraente para qualquer processo que vise a remover contaminantes de efluentes, em razão da necessidade de sua disposição final, a correção de pH se faz necessária para cumprir com os padrões de lançamento, o que permitiria remover de forma quase completa o ferro solúvel através da precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Na figura 18 é

possível observar o aspecto final da solução, com uma coloração avermelhada, resultante da alta concentração de complexos de ferro na solução.

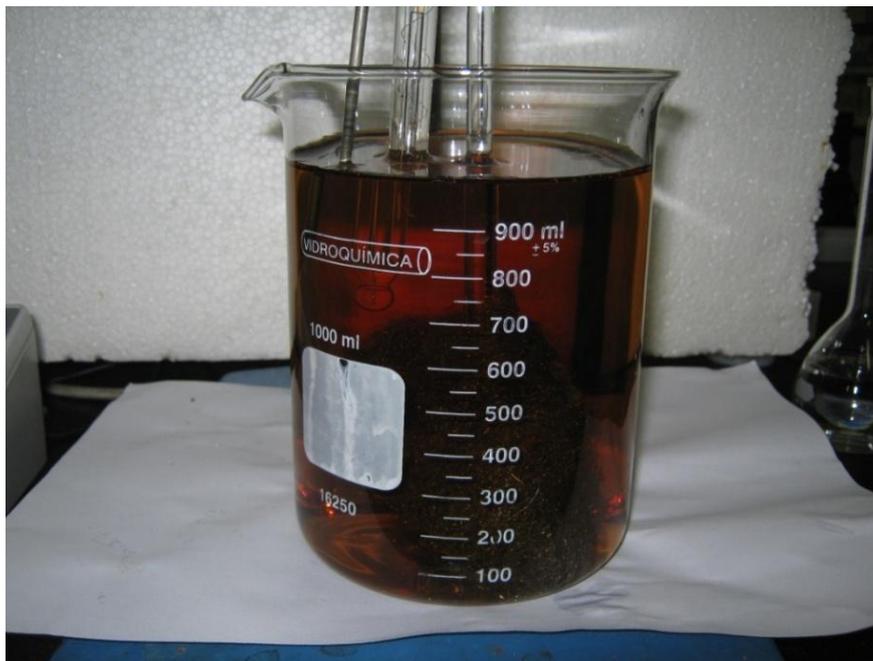


Figura 18: Coloração final da solução após a degradação do fenol.

No entanto, os resultados obtidos na degradação do fenol demonstraram que o sistema utilizando o ferro metálico pode vir a ser uma alternativa aos processos de tratamento convencionais para a degradação deste composto em efluentes, já que nas condições ótimas encontradas ($[\text{Fe}^0] = 5\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\text{g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0$ e Temperatura = 25°C) atingiu-se cerca de 98% de degradação do poluente em 120 minutos.

5.4. Influência da temperatura no processo

A temperatura é um parâmetro muito importante na velocidade das reações químicas, pois com aumento ou diminuição da mesma tem-se uma influência direta na velocidade destas. Para avaliar a influência da temperatura neste trabalho foram testados três valores: 25°C , 35°C e 45°C , mantendo-se fixo as outras variáveis, conforme tabela 9:

Tabela 9: Planejamento para avaliação da influência da temperatura no processo

Temperatura (°C)	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	[Lã de aço] (g L ⁻¹)	pH inicial da solução
25 (± 2,0)			
35 (± 2,0)	1,01	5	5,0
45 (± 2,0)			

Pode-se perceber a velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura, conforme figura 19. 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 a 45°C, este aumento na velocidade atinge cerca de 50%, reduzindo praticamente o tempo para a degradação completa do fenol pela metade.

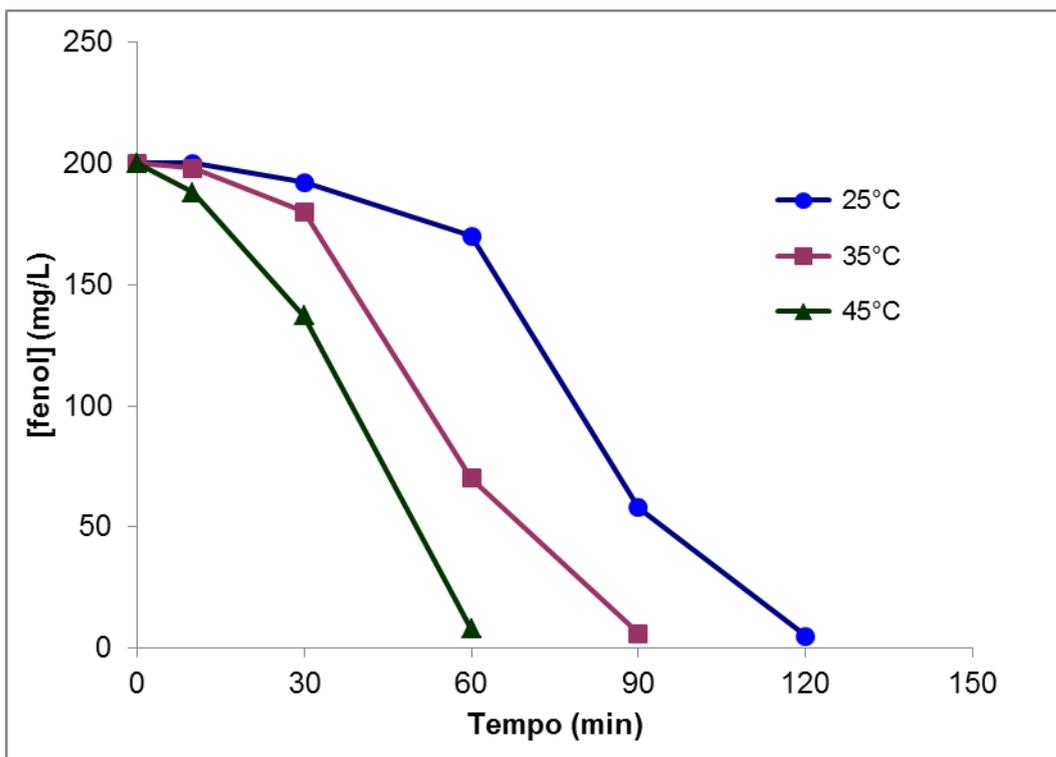


Figura 19: Avaliação da degradação do fenol em diferentes temperaturas. Condições do processo: [fenol]₀ = 200mg L⁻¹; [Fe⁰]₀ = 5g L⁻¹ [H₂O₂]₀ = 1,01g L⁻¹; pH₀ = 5,0, agitação de 100 rpm a 25 °C.

No entanto, segundo Esplugas *et al* (2002) não é conveniente tratar o efluente nas faixas de temperaturas acima de 40 °C, dado que aumenta a 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. (Mattos *et al*, 2003).

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 e 40 °C (Scheunemann, 2005). 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 H₂O e O₂ é exotérmica e pode causar acidentes se altas concentrações de oxigênio estiverem presentes em ambientes que contenham produtos combustíveis.

Além disso, muitas indústrias preferem tratar estes tipos de efluentes em temperatura ambiente, evitando que na elevação da temperatura, compostos voláteis presentes nestes efluentes possam escapar para atmosfera. Sem falar na questão da legislação ambiental, em que segundo a Resolução CONAMA 357, a temperatura de lançamento de efluentes não pode exceder 40°C.

5.5.

Degradação de fenol utilizando apenas o ferro metálico

Para efeitos de comparação entre a potencialidade do processo 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 para o processo, utilizando apenas o Fe⁰ na degradação do contaminante. Os resultados são mostrados na figura 20:

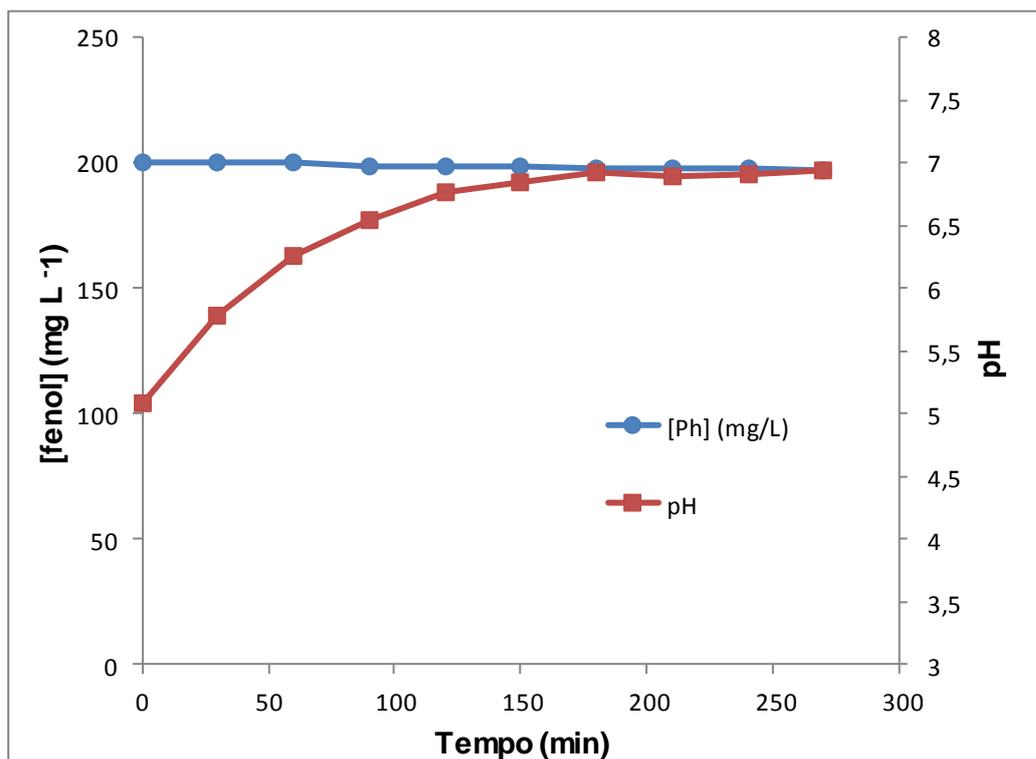


Figura 20: Degradação de fenol utilizando apenas lã de aço. Condições experimentais: [fenol] = 200 mg L⁻¹; [Fe⁰] = 5 g L⁻¹; pH inicial = 5,0; agitação de 100 rpm a 25 °C.

No decorrer de 240 minutos, praticamente não houve alteração na concentração inicial do fenol. No entanto, ocorreu a elevação do pH inicial, chegando a valores próximos a neutralidade.

Alguns autores demonstraram que a utilização de ferro metálico sem adição de qualquer oxidante, têm-se tempos de degradação diferentes para cada tipo de composto. Souza (2007) utilizou nanopartículas de ferro na descoloração de águas subterrâneas utilizando como modelo de poluente o corante orgânico Orange 6. Neste trabalho, a autora conseguiu 98% de degradação deste composto em 30 minutos de tratamento.

Gillhan *et al* (1996) demonstraram a potencialidade e aplicabilidade do processo de remediação via degradação redutiva com Fe metálico. Os autores desenvolveram uma técnica *in situ* para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos clorados voláteis, construindo uma “parede” permeável de ferro elementar perpendicular à direção do fluxo de água subterrânea. No entanto, o processo necessitava de um tempo considerável para atingir

resultados satisfatórios além de outras condições favoráveis ao processo como pH, vazão de efluente, etc.

Diversos autores relatam que no uso do Ferro metálico na degradação de compostos orgânicos em efluentes aquosos ocorrem processos redutivos e oxidativos, sendo este segundo processo capaz de gerar peróxido de hidrogênio *in situ* e conseqüentemente, gerar radicais hidroxila. No entanto, a quantidade desta espécie gerada é provavelmente pequena se comparada à adição de peróxido de hidrogênio como fonte destas espécies

Desta forma, a avaliação da degradação do fenol utilizando apenas o ferro metálico necessitaria de maiores tempos de estudo, o que não foi possível neste trabalho.

5.6. Degradação de fenol utilizando apenas o peróxido de hidrogênio

Da mesma forma que para a comparação com o processo utilizando apenas o ferro metálico, utilizou-se apenas o H_2O_2 para a degradação do poluente.

O peróxido de hidrogênio sozinho mostrou-se pouco eficiente na degradação do fenol, conforme Figura 21. É provável que isto se deva pelo fato de que sozinho, o H_2O_2 não é capaz de gerar radicais hidroxila, uma vez que sem a presença de um catalisador para esta reação, como o Fe^{2+} não ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio nestes radicais. Dessa forma, sendo o peróxido de hidrogênio grande fonte destes radicais, seu uso é indicado com a presença de sais de ferro ou outros metais, radiação UV ou outros oxidantes, capaz de produzir tais espécies.

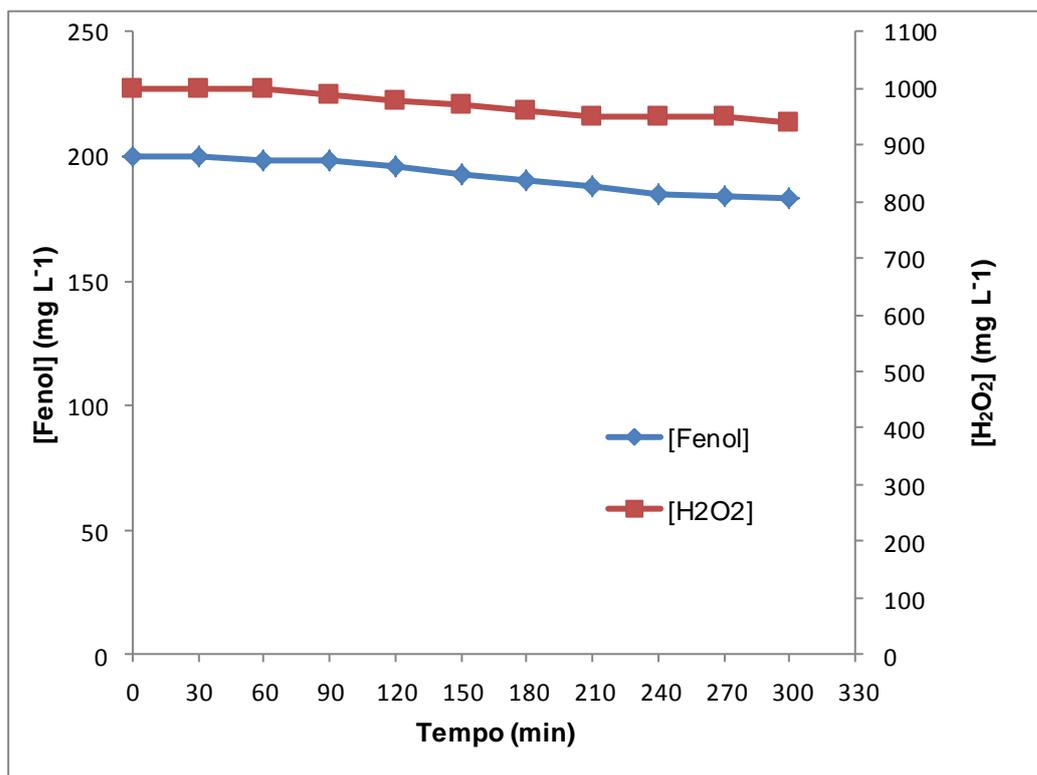


Figura 21: Degradação de fenol apenas com peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: $[\text{fenol}]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,01 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,0$ e agitação de 100rpm a 25°C.

Nesta mesma figura, nota-se que a concentração de H_2O_2 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, no tempo de 300 minutos.

Embora o peróxido de hidrogênio seja um oxidante químico eficiente e operável em condições ambientais, ele é pouco utilizado na forma isolada, uma vez que sua ação pode ser potencializada pela combinação com sistemas catalíticos (Brito e Rangel, 2008). Além do mais, o peróxido de hidrogênio sozinho tem um poder oxidante relativamente baixo (1,77 v) em comparação com o radical hidroxila (2,80 v), altamente oxidante.

5.7.

Decomposição do H_2O_2 na presença de lã de aço em diferentes pHs

Com objetivo de avaliar a decomposição do H_2O_2 na presença da lã de aço, bem como o simultâneo comportamento do pH, fez-se experimentos nas melhores condições encontradas de [lã de aço] e [H_2O_2] em diferentes pHs ácidos. Os resultados são mostrados nas figuras 22, 23 e 24, respectivamente:

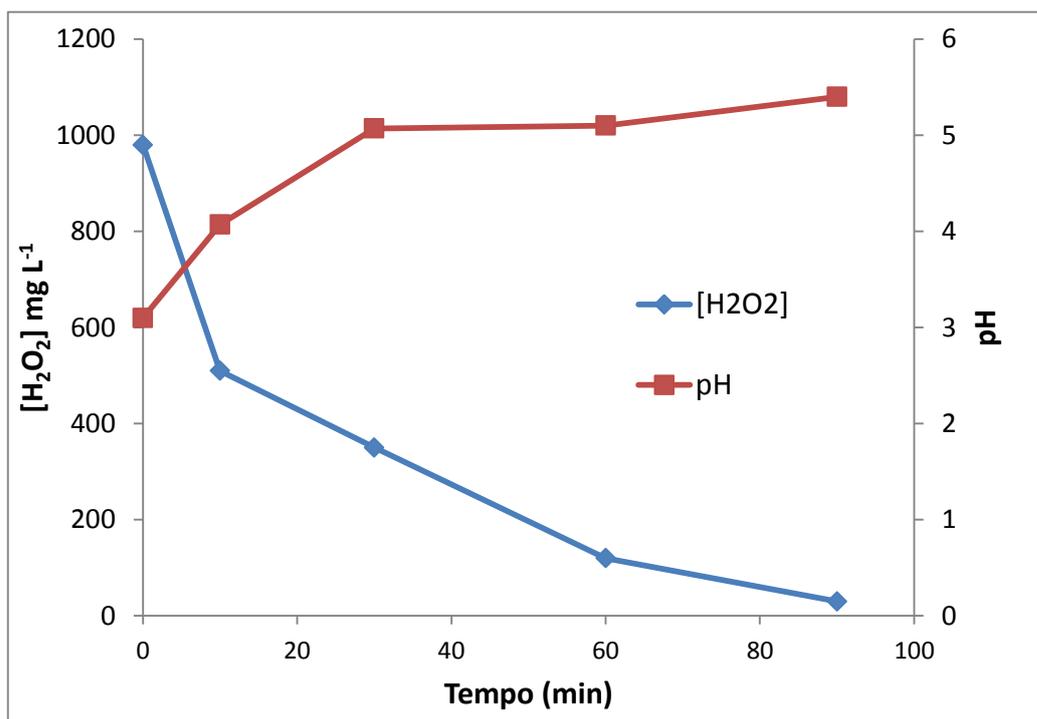


Figura 22: Decomposição do H_2O_2 na presença de lã de aço em pH inicial 3,0. Condições experimentais: [H_2O_2] = 1,01g L⁻¹; [lã de aço] = 5 g L⁻¹; agitação de 100 rpm a 25 °C.

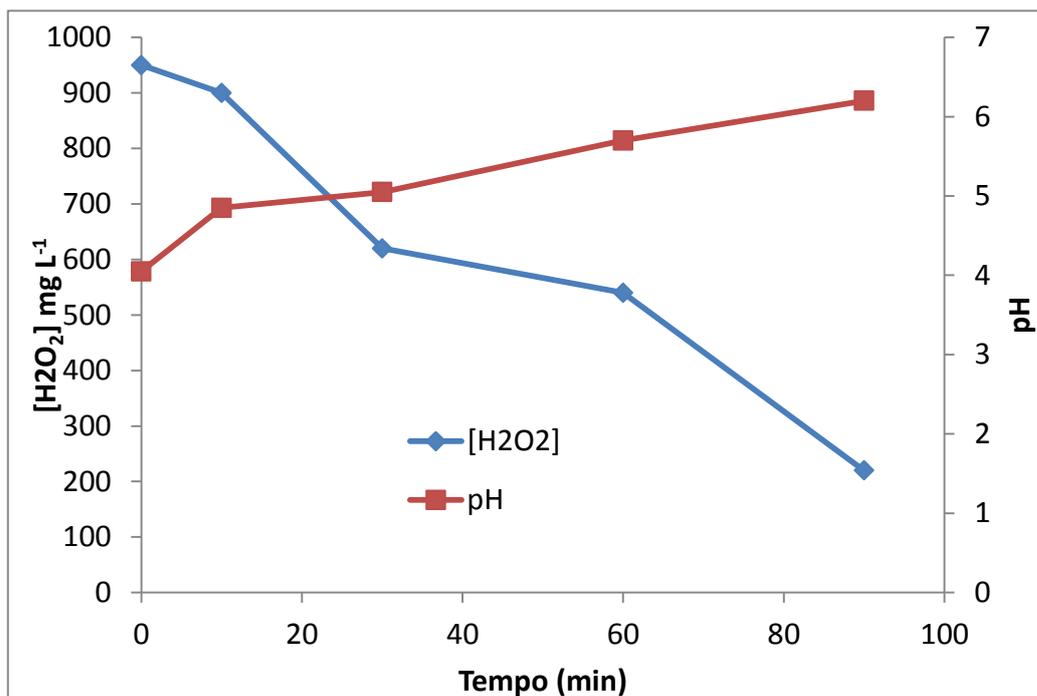


Figura 23: Decomposição do H₂O₂ na presença de lã de aço em pH inicial 4,0. Condições experimentais: [H₂O₂] = 1,01g L⁻¹; [lã de aço] = 5 g L⁻¹; agitação de 100 rpm a 25 °C.

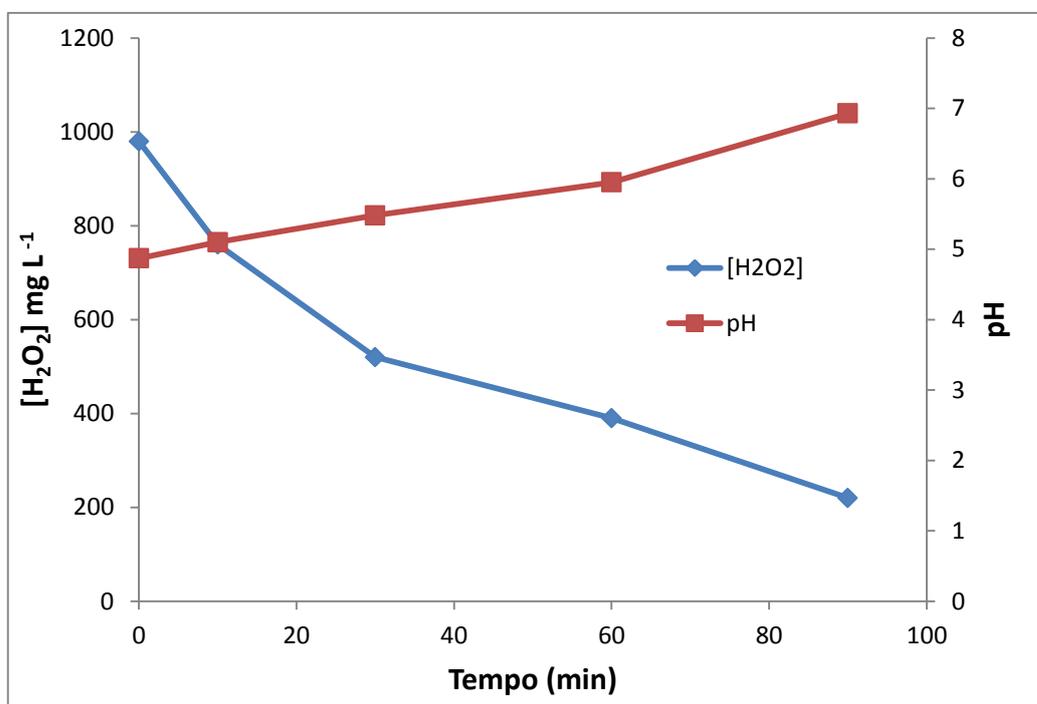


Figura 24: Decomposição do H₂O₂ na presença de lã de aço em pH inicial 5,0. Condições experimentais: [H₂O₂] = 1,01g L⁻¹; [lã de aço] = 5 g L⁻¹; agitação de 100 rpm a 25 °C.

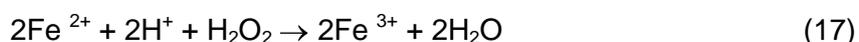
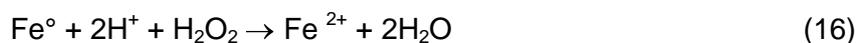
Observa-se que a decomposição do H_2O_2 na presença de lâ de aço em diferentes pHs, é acompanhada por um aumento significativo de pH (cerca de 2 unidades). Isto se deve provavelmente as reações iniciais da oxidação do ferro metálico, já que este se encontra em meio ácido:

5.8. Considerações mecanísticas

Os resultados apresentados indicam que é necessário ocorrer dissolução de ferro a partir da lâ de aço, para que ocorra a geração de radicais hidroxila necessários à degradação do fenol.

O processo inicia-se com essa etapa de dissolução oxidante do ferro elementar promovida pelo H_2O_2 . Daí a observação de períodos de indução nas curvas cinéticas apresentadas, e um comportamento autocatalítico da reação de degradação; a qual se acelera à medida que os íons ferro se incorporam à solução. Desse modo, a lâ de aço atua como fornecedora de íons ferro à solução. Não se viu evidência de que a superfície do ferro estivesse agindo como catalisador heterogêneo gerador de radicais livres, a partir da decomposição superficial do H_2O_2 .

Conforme a Figura 11, na página 47, na etapa inicial do processo - nos primeiros 10 minutos, foi observado uma ligeira elevação do pH. Isto pode ser explicado pela oxidação do ferro elementar e em seqüência o Fe^{2+} , demonstradas nas reações 16 e 17:



Da mesma forma, o contato da solução contendo 200 mg L^{-1} de fenol com o ferro metálico, sem a presença de peróxido de hidrogênio, conduz ao aumento do pH da solução, como mostrado anteriormente na Figura 22.

Passado o período inicial, à medida que a reação progride, o pH cai marcadamente, desde todos os valores iniciais acompanhados, chegando até pH 3 ao final da etapa de oxidação do fenol.

De acordo com Santos *et al* (2005) em um trabalho em que descreve um modelo cinético da degradação de fenol utilizando óxido de cobre como catalisa-

dor, na de degradação do fenol, ocorre a geração de subprodutos diversos ácidos como p-hidroxibenzil e ácidos de cadeias menores, como ácido maleico, ácido oxálico e ácido fórmico. Isto explica a acidificação da solução após a etapa inicial durante a maior parte do curso da reação. Além disso, a formação de hidroxocomplexos férricos, FeOH^{2+} , HFeO_2 ou $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ durante esta etapa também poderia explicar esta diminuição, conforme citado por Scheunemman (2005).

Finalmente, constata-se (ainda na Figura 11), após o término da oxidação do fenol, a recuperação espontânea do pH para valores cerca da neutralidade, impulsionado pela ação do H_2O_2 residual e o ferro metálico. Daí se esperaria chegar ao equilíbrio entre ferro elementar remanescente, eventuais óxidos superficiais, espécies aquosas de ferro, peróxido de hidrogênio residual tendendo a zero, e produtos da oxidação parcial do fenol. Novamente pode-se explicar a nova etapa de aumento de pH pelas reações 16 e 17. Isto também é confirmado pelas variações de pH observadas nas Figuras de 24 a 26.

5.9. Análise de Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total remanescente foi determinado a fim de ter conhecimento da eficiência da mineralização deste processo, ou seja, a capacidade de oxidação do fenol a moléculas como água e gás carbônico.

Pode-se observar na figura 25 que durante o processo de degradação do fenol, ocorreu uma mineralização de 33,28%. Este valor encontra-se bem próximo ao relatado em alguns trabalhos realizados com este tipo de catalisador.

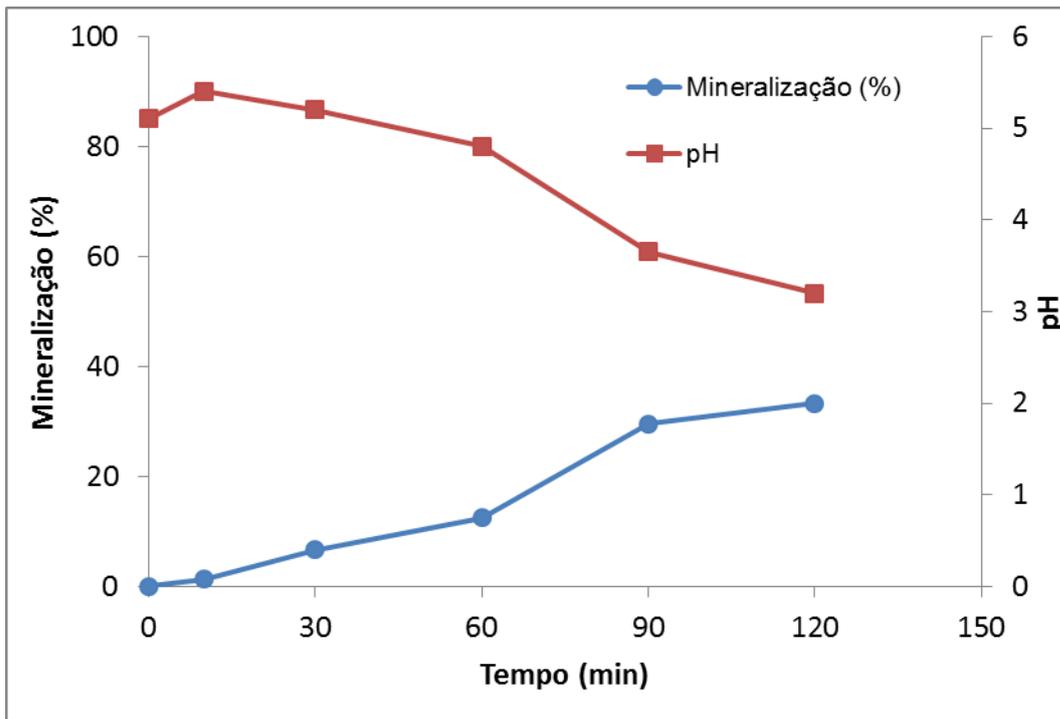


Figura 25: Mineralização do fenol em função da variação do pH no processo combinado peróxido de hidrogênio e ferro metálico. Condições do processo: [fenol] = 200 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 1,01 g L⁻¹; [Fe⁰] = 5 g L⁻¹; pH₀ = 5,0; agitação = 100 rpm a 25 °C.

Nota-se que a maior mineralização ocorre após decorrido 60 minutos. Isto coincide com a diminuição do pH, tornando mais ácida a solução e consequentemente liberando maiores concentrações de espécies Fe²⁺ e Fe³⁺, responsáveis pela decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais livres, que degradam a molécula de fenol.

A mineralização máxima foi conseguida no tempo após 100 minutos, atingindo o máximo de 33,28% de mineralização no fim do processo. Neste momento o pH atinge valores considerados ótimos para a formação de radicais OH neste tipo de processo. Apesar de ter atingido a degradação quase total do fenol, o processo não foi eficiente em reduzir todo o teor de carbono orgânico total

Soeira (2007) utilizando os processo redutivos e oxidativos do ferro metálico para degradar o p-nitrofenol, obteve valores de 20 % de mineralização, apenas se utilizando dos sistemas oxidativos deste processo e 40 % de degradação quando ambos sistemas estiveram associados. Vale ressaltar, que no processo oxidativo deste trabalho, foi injetado uma vazão de O₂ para o interior do reator, a fim de aumentar a atmosfera oxidante e a conseqüente geração de H₂O₂ *in situ* no processo.

5.10. Formação de subprodutos

Vários autores (Schie,2000; Santos, 2002) relataram que na degradação do fenol através do processo Fenton e similares, ocorre a formação de estruturas cíclicas como subprodutos, tais como catecol e hidroquinona. Apesar da eficiência comprovada do processo Fenton e foto-Fenton na degradação de compostos orgânicos, estes compostos são altamente recalcitrantes e podem ser tão nocivos e tóxicos quanto aos produtos que os originaram.

Zazo et al. (2007) avaliaram os subprodutos aromáticos de elevada toxicidade formados na reação de oxidação de uma solução de 100 mg.L^{-1} de fenol a partir da reação de Fenton. Os autores identificaram a hidroquinona e a p-benzoquinona como produtos obtidos da reação de oxidação e que apresentam valores de toxicidade superiores ao fenol.

Bremmer et al (2005) em seu trabalho para degradação de fenol utilizando barras de ferro e H_2O_2 , observaram uma mudança de coloração na solução após o tratamento e sugeriram que esses compostos poderiam ser espécies poliméricas resultantes da condensação de compostos aromáticos e complexos aromáticos de ferro. Eles relatam o surgimento de um complexo negro, não identificado, que em continua oxidação com os radicais hidroxila gerados no sistemas. A rota sugerida para a degradação por este processo é apresentada na Figura 26:

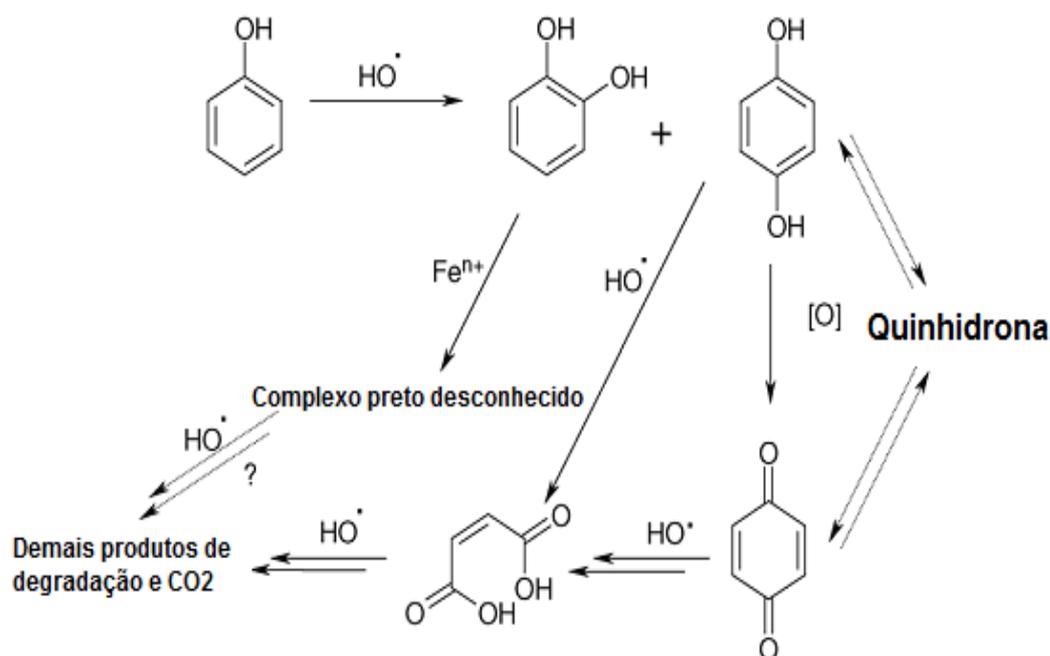


Figura 26: Rota sugerida da degradação do fenol pelo processo ferro metálico e peróxido de hidrogênio (adaptado de Bremmer et al).

Santos et al (2002) mostraram que a degradação de fenol envolvendo radicais hidroxila via hidroxilação aromática, tem como produtos intermediários compostos aromáticos como o catecol, hidroquinona e benzoquinona. No entanto, o autor afirma que estes compostos podem ser decompostos em moléculas de menores cadeias, como ácido maleico, oxálico, fórmico e acético, além de formarem também água e CO_2 pela própria ação dos radicais hidroxilas gerados no processo.

Uma tentativa de identificar possíveis subprodutos aromáticos gerados da degradação do fenol pelo processo combinado peróxido de hidrogênio e lã de aço foi feita. No entanto, não foi possível a obtenção de resultados conclusivos.