

## II-220 - DEGRADAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO E O-XILENO VIA PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FOTO-FENTON (UV/Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

**Mayara de Sousa Oliveira<sup>(1)</sup>**

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal do Ceará. Mestranda em Tecnologia e Gestão Ambiental no Instituto Federal do Ceará.

**Ivan Barros de Oliveira Júnior**

Tecnólogo em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará. Mestrando em Tecnologia e Gestão Ambiental no Instituto Federal do Ceará.

**Anderson Almeida Catunda**

Graduando em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal do Ceará.

**Bruno César Barroso Salgado**

Tecnólogo em Processos Químicos pelo Instituto Federal do Ceará. Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará.

**Rinaldo dos Santos Araújo**

Químico Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Especialista em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Doutor em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. 13 de maio, 2081 – Bairro de Fátima – Fortaleza – CE – CEP: 60040-531 – Brasil – Tel: +55 (85) 3307-3611 – e-mail: [mayara@ifce.edu.br](mailto:mayara@ifce.edu.br).

### RESUMO

Compostos BTX, benzeno, tolueno e xilenos, são contaminantes orgânicos tóxicos muito comuns em solos e águas subterrâneas, e por isso mesmo são rigorosamente controladas por normas governamentais. Entre as várias maneiras de degradação de poluentes orgânicos, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) se destacam por poderem efetivamente ser usados na eliminação das moléculas, uma vez que destroem as espécies químicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase. Neste contexto, neste trabalho estudou-se a cinética de oxidação avançada de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX) segundo o processo foto-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em sistemas mono e multicomponentes. A modelagem cinética da reação foi feita segundo um modelo não-linear de pseudo-primeira ordem. Os resultados obtidos mostraram porcentagens de degradação superiores a 92% em todos os sistemas. Quanto à cinética reacional, o processo com soluções individuais determinaram os maiores valores da constante cinética ( $1/\rho$ , min<sup>-1</sup>), os quais foram de 0,964 min<sup>-1</sup> para o benzeno; 1,562 min<sup>-1</sup> para o tolueno e 3,773 min<sup>-1</sup> para o *o*-xileno.

**PALAVRAS-CHAVE:** BTX, POAs, Foto-Fenton, cinética de degradação.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a contaminação de solos e águas subterrâneas por hidrocarbonetos organocinéticos voláteis tem sido amplamente documentada, principalmente como resultado do contínuo vazamento de combustíveis a partir de antigos tanques de armazenamento subterrâneos (SMITH et al., 2003).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos orto, meta e para substituídos) chamados compostos BTEX, são os constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático. Estes contaminantes são considerados substâncias perigosas por serem depressoras do sistema nervoso central e por causarem leucemia em exposições crônicas (CORSEUIL, 1992).

Segundo Nakhla (2003), os BTX, estão relacionados com os maiores problemas de contaminação por gasolina, esses compostos perfazem cerca de 10 a 59% da gasolina (massa/massa), enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos compreendem a 41 a 62% desta composição.

Uma grande variedade de processos está sendo estudada para a degradação desses compostos, entre elas encontram-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs se baseiam na geração de radicais hidroxila (•OH), substâncias altamente oxidantes capazes de reagir com praticamente todas as classes de

compostos orgânicos, produzindo completa mineralização (produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) ou gerando produtos mais biodegradáveis (BOLTON et al., 1996).

Entre as tecnologias de oxidação avançada, o processo foto-Fenton tem se destacado em função de combinar as propriedades oxidantes, germicidas e coagulantes das espécies oxidantes e catalíticas empregadas (TEXEIRA e JARDIM, 2004). Neste caso, os principais mecanismos reacionais estão representados nas equações 1 e 2 a seguir.



O processo foto-Fenton tem se destacado entre os POAs que utilizam a luz em sua reação, pois tem a vantagem de ser sensível à luz UV/VIS para comprimentos de onda maiores do que 300 nm (MALATO et al., 2002).

Assim, neste contexto, este trabalho se propõe a estudar a cinética de oxidação avançada de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX) em soluções individuais ou multicomponentes destas moléculas segundo o processo foto-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### REAGENTES

Benzeno, tolueno, *o*-xileno, sulfato ferroso heptahidratado e peróxido de hidrogênio 30% foram fornecidos pela VETEC. Água ultra-pura (condutividade 0,055 mS/cm) proveniente de uma unidade UHQ PS-MK3 ELGA foi usada na preparação das soluções.

### SOLUÇÕES AQUOSAS SINTÉTICAS

As soluções individuais e a mistura multicomponente de benzeno, tolueno e *o*-xileno foram preparadas para concentrações finais de 50 mg/L de cada hidrocarboneto aromático. A Figura 1 apresenta as estruturas moleculares dos BTX utilizados neste trabalho.

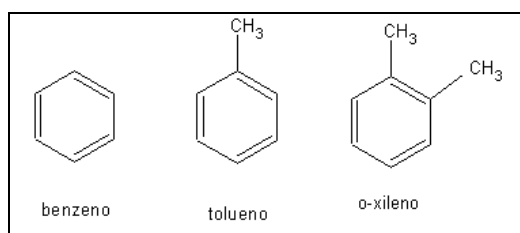


Figura 1 – Estrutura molecular dos compostos BTX: benzeno, tolueno e *o*-xileno.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O processo oxidativo avançado foto-Fenton usou como fonte geradora de radiação UV uma lâmpada de vapor de mercúrio (5 W, comprimento de onda de 200 a 280 nm), protegida por um bulbo de quartzo a fim de evitar contato com o meio reacional, a qual foi alocada no interior de um reator cilíndrico de vidro (altura de 7,5 cm e diâmetro 5,4 cm) recoberto com papel fotoreflexivo, de modo a se evitar a interferência da luz ambiente sobre o volume reacional útil de 100 mL, resultando em uma intensidade luminosa de aproximadamente 29 mW/cm<sup>2</sup>. Todos os experimentos foram conduzidos sob agitação (200 rpm), a temperatura ambiente (27 °C) e alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos para acompanhamento da cinética de degradação. As alíquotas tiveram o seu pH elevado para aproximadamente 7,0 com uma solução de hidróxido de sódio 0,01 M e foram filtradas em filtro-seringa de 0,45 µm para eliminação das interferências de ferro. As concentrações de benzeno, tolueno e *o*-xileno residual foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) a 200 nm utilizando-se um cromatógrafo Varian Pro Star UV-VIS, com uma vazão de 1 mL/min da fase móvel metanol/água (80:20) em coluna Zorbax-C18 250 mm x 4,6 mm.

Para estimativa das eficiências de degradação para os efluentes petroquímicos foi utilizada a equação 3 a seguir:

$$\text{Eficiência (\%)} = \left(1 - \frac{C_i}{C_o}\right) \times 100\% \quad \text{equação (3)}$$

Onde:  $C_i$  corresponde à concentração dos compostos BTX em um dado tempo reacional  $t$  após tratamento oxidativo e  $C_o$  é a concentração inicial destes poluentes.

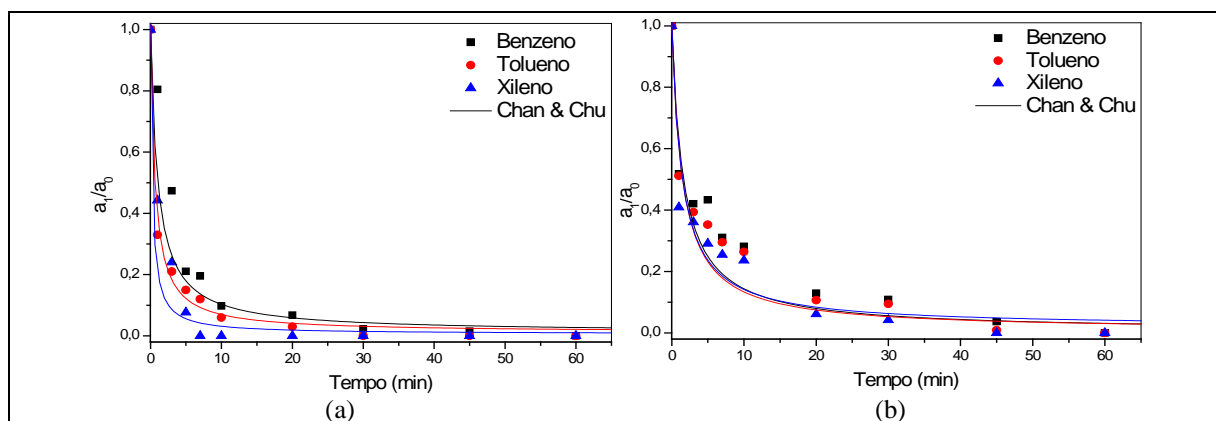
A modelagem cinética foi realizada para o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem (equação 4) proposto por Chan e Chu (2003), que estima tanto a constante cinética como a capacidade oxidativa das moléculas reagentes.

$$\frac{C_i}{C_o} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad \text{equação (4)}$$

Onde:  $C_i$  e  $C_o$  são respectivamente a concentração dos compostos BTX em um dado tempo reacional  $t$  e concentração inicial deste poluentes. Os parâmetros  $\rho$  e  $\sigma$  são constantes experimentais relacionadas à cinética reacional (min) e à capacidade de oxidação (adimensional) das moléculas orgânicas em estudo, respectivamente.

## RESULTADOS

Os perfis cinéticos da degradação dos BTX, nos modos mono e multicomponente para o processo foto-Fenton, os valores de eficiência de degradação e os parâmetros cinéticos obtidos segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem de Chan e Chu estão apresentados na Figura 2 e Tabela 1, respectivamente.



**Figura 2 – Cinética reacional nos modos (a) monocomponente e (b) multicomponente segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem para degradação da solução aquosa de benzeno, tolueno e *o*-xileno segundo o processo foto-Fenton.  $C_o = 50$  mg/L,  $H_2O_2 = 0,50$  mM,  $Fe^{2+} = 0,03$  mM e  $T = 27$  °C.**

Com base na Figura 2 é possível verificar que em ambos os modos de reação: mono e multicomponente, o modelo cinético empregado se adequou razoavelmente aos resultados obtidos e ainda que o processo oxidativo foto-Fenton foi capaz de degradar elevadas quantidades de BTX. Os resultados de eficiência foram superiores a 92 % das concentrações inicialmente presentes no reator.

**Tabela 1 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para a degradação de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX) segundo o processo oxidativo foto-Fenton.  $C_0 = 50$  mg/L,  $H_2O_2 = 0,50$  mM,  $Fe^{2+} = 0,03$  mM e  $T = 27$  °C.**

Composto	Tempo (min)	$1/\rho$ ( $min^{-1}$ )	$1/\sigma$	Degradação %
	Modo monocomponente			
<b>Benzeno</b>	45	0,964	0,989	98,49
<b>Tolueno</b>	20	1,562	0,989	97,01
<b><i>O</i>-xileno</b>	05	3,773	0,994	92,31
	Modo multicomponente			
<b>Benzeno</b>	45	0,613	0,995	96,34
<b>Tolueno</b>	45	0,687	0,993	99,09
<b><i>O</i>-xileno</b>	30	0,701	0,981	95,45

Os dados da Tabela 1 permitem verificar que, quanto à cinética reacional, tanto no modo mono como multicomponente a ordem de reatividade encontrada, expressa a partir da constante cinética  $1/\rho$  ( $min^{-1}$ ) foi do tipo *o*-xileno > tolueno > benzeno. Notadamente, observa-se no modo multicomponente reduções significativas da cinética reacional em função das interações existentes entre as moléculas aromáticas (efeito de competição), principalmente para o tolueno e *o*-xileno, onde os valores encontrados de  $1/\rho$  foram cerca de 2 a 5 vezes inferiores aos observados nas soluções individuais destas moléculas, caracterizando uma cinética muito mais desfavorável.

## CONCLUSÕES

O processo oxidativo avançado foto-Fenton mostrou-se eficiente na degradação dos compostos aromáticos: benzeno, tolueno e *o*-xileno, uma vez que a taxa de degradação desses compostos foi consideravelmente elevada, variado de 92 a 100 %, independente do modo de composição do efluente: mono ou multicomponente.

Em relação à cinética reacional  $1/\rho$  ( $min^{-1}$ ), o *o*-xileno apresentou maior taxa reacional em ambos os modos de execução (mono e multicomponente), principalmente em função da ativação estrutural (reatividade) decorrente das contribuições indutivas da dupla substituição metílica. Em geral, a cinética de degradação para as moléculas obedece à ordem: *o*-xileno > tolueno > benzeno.

No modo multicomponente o efeito de competição entre as moléculas se fez presente, implicando em diminuição da constante cinética  $1/\rho$  ( $min^{-1}$ ) para todos os aromáticos. No caso particular do tolueno e *o*-xileno foram observadas reduções de  $1/\rho$  de 2 a 5 vezes, respectivamente, denotando cinéticas reacionais muito mais lentas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 1, n. 1, p. 13-17, 1996.
- CHAN, K. H., CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, p. 305-311, 2003.
- CORSEUIL, H.X. Enhanced Degradation of monoaromatic hydrocarbons in Sandy Aquifer materials by inoculation using biologically active carbon reactors. PhD dissertation, Ann Arbor, MI, EUA, 1992.
- MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, p. 1-15, 2002.
- NAKHLA, G. Biokinetic modeling of in-situ bioremediation of BTX compounds- impact of process variables and scale-up considerations. *Water Research*, v. 37, p. 1296-1307, 2003.
- SMITH, J. A.; HUNT, B. S. L.; BURNS, S. E. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media, *Journal of Hazardous Materials*, v. 96, p. 91-97, 2003.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos. *Caderno Temático, Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP. v. 3, p. 1-83, 2004.*