



## II-433 - DEGRADAÇÃO DE FENOL EM REATORES ELETROQUÍMICOS FOTO-ASSISTIDOS EM ESCALA PILOTO

**Paula Baroni<sup>(1)</sup>**

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas. Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas.

**Júlio Fabbri Pereira<sup>(2)</sup>**

Graduação em Engenharia Química e Mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas. Doutorando em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas.

**Rodnei Bertazzoli<sup>(3)</sup>**

Professor Titular do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas.

**Edson Tomaz<sup>(1)</sup>**

Professor Assistente Doutor do Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Albert Einstein, 500 - Campinas - SP - CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: (19) 3521-3953 - e-mail: [etomaz@feq.unicamp.br](mailto:etomaz@feq.unicamp.br)

### RESUMO

A degradação de poluentes através de biodegradação é um dos processos mais econômicos para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, mas na presença de substâncias tóxicas, o processo biológico pode não ser capaz de promover a degradação.

Os processos eletroquímicos foto-assistidos são uma alternativa ao tratamento de poluentes recalcitrantes, possibilitando inclusive sua completa mineralização, devido à formação de radicais com alto poder de oxidação.

Devido aos resultados positivos deste processo em diversos estudos, este trabalho tem como objetivo verificar a degradação de fenol em uma escala piloto. Também foram estudadas a degradação do carbono orgânico total e a formação dos intermediários de oxidação hidroquinona e benzoquinona, tendo como variáveis independentes no planejamento experimental a densidade de corrente, a vazão e o pH inicial. A densidade de corrente foi a variável mais significativa, sendo que a maior densidade utilizada ( $95 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) promoveu a melhor degradação, reduzindo 73% da carga orgânica total e 99% de fenol. Entretanto, o ensaio com a menor densidade de corrente ( $40 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $\text{pH} = 4,21$ ;  $F = 4751 \text{ L.h}^{-1}$ ) foi o mais eficiente em termos energéticos, consumindo 2150,44 kWh por quilo de carga orgânica degradada e 834,48 kWh por quilo de fenol, evidenciando a necessidade de otimização do processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reator Fotoeletroquímico, Degradação de Fenol, Carga Orgânica Total

### INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados são uma das tecnologias emergentes que vêm sendo bastante estudadas para degradar compostos tóxicos e recalcitrantes, geralmente inviáveis ou ineficientes ao tratamento convencional. Esta tecnologia baseia-se na formação de agentes oxidantes com elevado potencial de oxidação, como radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\cdot$ ), superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e radical hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), sendo este o radical mais importante para o processo de oxidação. Trata-se de um radical não seletivo e extremamente reativo.

O desenvolvimento de processos fotoeletroquímicos para tratamento de efluentes tem se mostrado uma tecnologia interessante, pois ao contrário de outros processos químicos de oxidação, necessita apenas de energia elétrica para degradar os compostos orgânicos. Apenas a adição de sal é necessária, caso a condutividade do efluente não esteja adequada para o processo. Além disso, os poluentes não são transferidos de fase, mas podem ser completamente mineralizados. Sua utilização conjuntamente com processos de tratamento convencionais é muito interessante, pois alia as vantagens do primeiro com a viabilidade econômica do segundo (DOMÈNECH et al, 2001).



Os tratamentos convencionais para efluentes fenólicos incluem processos físicos, químicos e biológicos. Mesmo com os avanços de tais processos de tratamento, há sempre a necessidade de desenvolver processos alternativos, buscando seu aprimoramento. Os processos eletroquímico e fotocatalítico se enquadram neste contexto e têm sido amplamente estudados.

Diversos estudos mostram que há um efeito sinérgico no processo eletroquímico quando assistido por fotocatalise heterogênea. Fukunaga (2003) estudou a degradação fotoeletroquímica de um efluente real fenolado e obteve redução de praticamente 100% de fenol e 60% de carbono orgânico total após 5h de tratamento. Pelegrini et al. (2001), utilizando solução sintética de fenol em outras condições de ensaio, obteve 70% de redução de COT e 85% de fenol em 90 minutos.

Neste trabalho estudou-se a degradação de fenol através de reatores eletroquímicos foto-assistidos em escala piloto para verificar sua eficácia e viabilidade.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A degradação de fenol foi estudada em reatores eletroquímicos foto-assistidos, utilizando-se quatro reatores tubulares em série, com área superficial interna de 0,18 m<sup>2</sup> cada, revestidos com anodo DSA<sup>®</sup> (Anodo Dimensionalmente Estável) de TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> (70%/30%), fornecido pela De Nora do Brasil Ltda. No interior do reator apresenta-se o catodo, uma rede cilíndrica de titânio expandido a uma distância de 3 mm do anodo. Concentricamente ao catodo há um tubo de quartzo, dentro do qual a lâmpada ultravioleta permanece protegida.

Os ensaios foram realizados em batelada em um volume de 80 L de solução de fenol (Synth – 99%), sendo que a concentração inicial foi mantida em 100 ppm em todos os experimentos. Este valor foi estipulado baseando-se na concentração média encontrada no efluente real fenolado estudado por Fukunaga (2003).

As variáveis estudadas foram a densidade de corrente, a vazão do efluente e o pH inicial. O pH é um parâmetro que influencia as reações fotocatalíticas, pois determina a carga da superfície do catalisador e também do composto a ser degradado. Como o ponto isoelétrico do TiO<sub>2</sub> é 6,25, em meio ácido (pH < 6,25) sua superfície apresenta carga positiva, enquanto que em pH > 6,25 apresenta carga negativa. Em pH ácido a taxa de degradação é favorecida quando os compostos são aniônicos, pois favorece a adsorção na superfície do catalisador e conseqüentemente a formação dos radicais hidroxila.

Como o pH diminui durante o processo, devido à formação de H<sup>+</sup> no sistema, este parâmetro foi monitorado durante os ensaios. Para o eletrodo utilizado (TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>) não é recomendável que se utilize pH superior a 7, pois o dióxido de rutênio é solúvel em pH básico e o uso do equipamento nesta condição diminui a vida útil do anodo. Dessa forma, o pH inicial máximo utilizado foi 7. A temperatura e a condutividade foram monitoradas.

Para atingir a densidade de corrente requerida, foi utilizado 0,08 mol/L de sulfato de potássio (Synth - 99%) como eletrólito.

Realizou-se um planejamento fatorial completo para avaliar as três variáveis estudadas e a possível interação entre elas. A Tabela 1 mostra os valores codificados e reais das variáveis nos níveis estudados, totalizando onze ensaios, sendo três no ponto central. A resposta do sistema foi averiguada por análise de carbono orgânico total (COT) do efluente e por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os parâmetros estatísticos foram calculados utilizando-se o programa Statistica 7.0.

**Tabela 1: Valores utilizados (codificados e reais) no planejamento**

Ensaios	pH	Vazão (F)	Densidade de Corrente (i)	pH	Vazão (L.h <sup>-1</sup> )	Densidade de Corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )
1	-	-	-	4,21	2549	40
2	+	-	-	6,29	2549	40
3	-	+	-	4,21	4751	40
4	+	+	-	6,29	4751	40
5	-	-	+	4,21	2549	95
6	+	-	+	6,29	2549	95
7	-	+	+	4,21	4751	95
8	+	+	+	6,29	4751	95
9	0	0	0	5,25	3650	67,5
10	0	0	0	5,25	3650	67,5
11	0	0	0	5,25	3650	67,5

O carbono orgânico total foi quantificado em um analisador da marca Shimadzu TOC-5000 APC. As amostras foram injetadas em um forno a 680 °C, onde o carbono total da amostra é oxidado e o dióxido de carbono liberado na combustão é quantificado através de um analisador de infravermelho. Para a análise de carbono inorgânico, a amostra é acidificada e o dióxido de carbono liberado também é quantificado. A diferença entre o carbono total e o inorgânico fornece a concentração de carbono orgânico total remanescente na amostra.

A concentração de fenol e dos intermediários mais importantes formados durante a oxidação (hidroquinona e benzoquinona), foram quantificados através de cromatografia líquida de alta eficiência com eluição isocrática. Foi utilizado o cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo Classvp, com detector de UV/Visível e coluna CLC-ODM (M) com diâmetro interno de 4,6 mm, 25 cm de comprimento e tamanho de partícula de 5 µm. A vazão da fase móvel utilizada foi de 1 mL.min<sup>-1</sup>, composta por uma mistura de 70% do eluente A e 30% do eluente B, sendo A e B uma mistura de acetonitrila (Tedia Brazil grau HPLC), água e ácido acético (Synth – 99%) na proporção de 15/85/4 e 90/10/4, respectivamente. Foram injetados 50 µL de amostra, em temperatura ambiente e comprimento de onda de 270 nm. O método utilizado foi descrito por Fukunaga (2003).

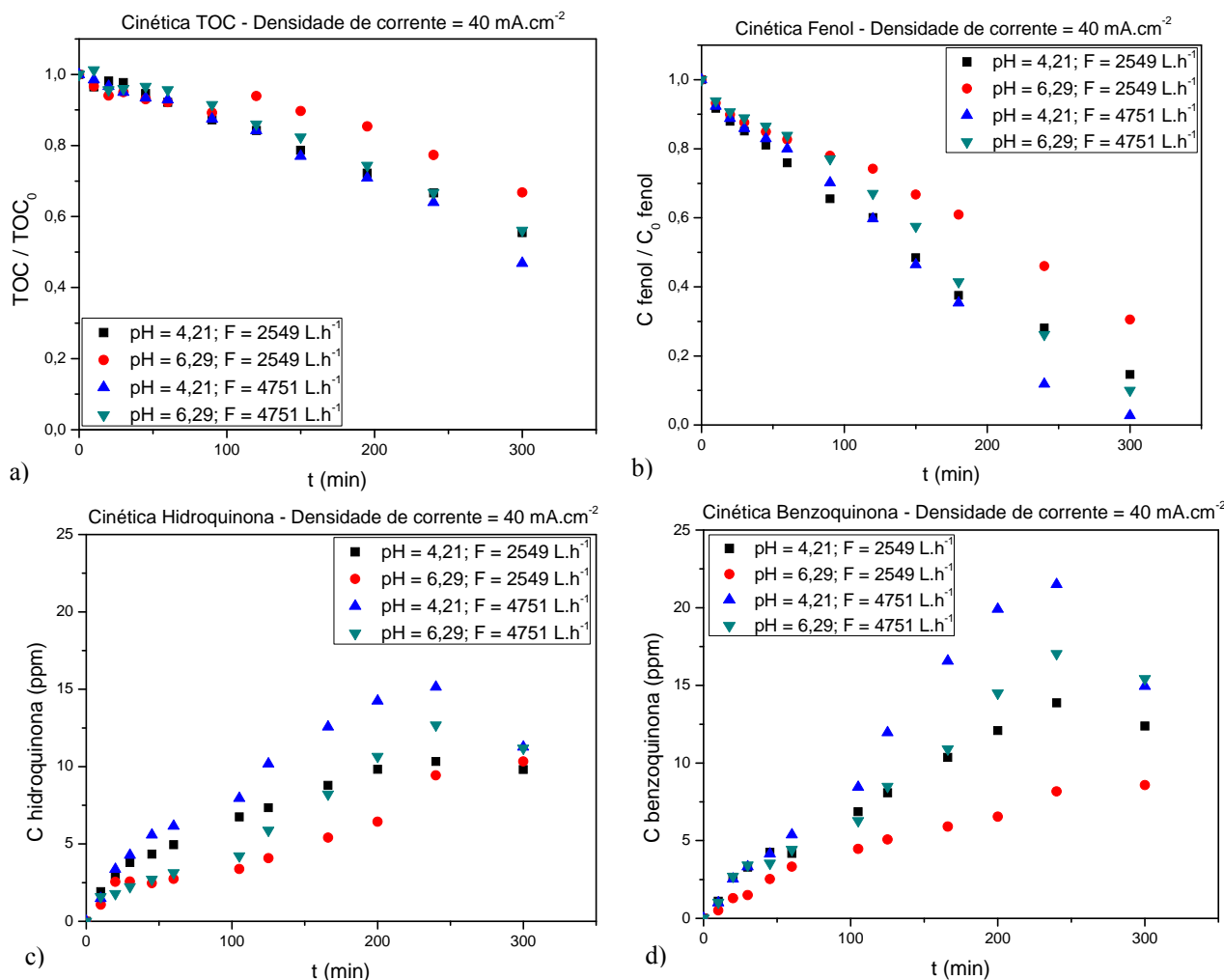
## RESULTADOS

Seguindo o planejamento experimental, foram obtidas as respostas da degradação fotoeletroquímica do fenol, da carga orgânica total da solução e da formação dos intermediários hidroquinona e benzoquinona.

Para visualizar as cinéticas dos ensaios experimentais, as Figuras 1, 2 e 3 mostram as concentrações em função do tempo nas densidades de corrente de 40, 95 e do ponto central, respectivamente.

Utilizando densidade de corrente de 40 mA.cm<sup>-2</sup>, a maior redução de carbono orgânico total da solução foi de 53% na vazão de 4751 L.h<sup>-1</sup> e pH de 4,21, enquanto a degradação de fenol na mesma condição alcançou 97%, indicando que a carga orgânica remanescente corresponde aos intermediários da reação.

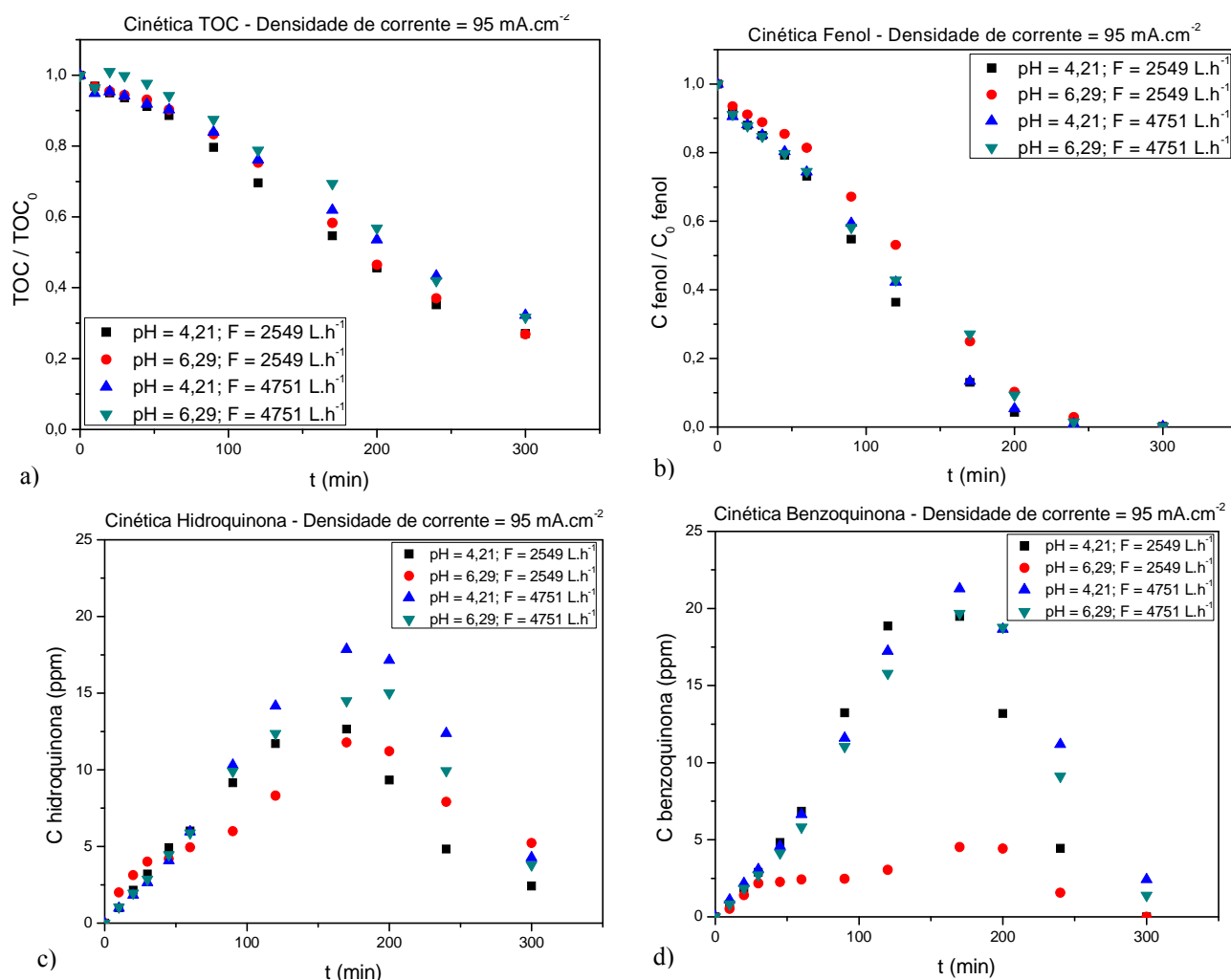
Os gráficos “c” e “d” da Figura 1 mostram a evolução dos intermediários hidroquinona e benzoquinona, sendo que suas concentrações aumentam durante todo o experimento e estão diretamente relacionadas à degradação do fenol. A corrente de 40 mA.cm<sup>-2</sup> não foi suficiente para oxidar esses sub-produtos. Apenas no último ponto experimental dos ensaios com vazão de 4751 L.h<sup>-1</sup> houve uma queda na concentração dos intermediários, pois a concentração de fenol no meio reacional nesse instante era muito baixa.



**Figura 1: Cinéticas da degradação para densidade de corrente = 40 mA.cm<sup>-2</sup>: a) TOC; b) Fenol; c) Hidroquinona; d) Benzoquinona**

Os ensaios com densidade de corrente de 95 mA.cm<sup>-2</sup> proporcionaram maior degradação da carga orgânica total, chegando a 73% nos experimentos com vazão de 2549 L.h<sup>-1</sup> e 99% de degradação de fenol em todos os experimentos (Figura 2). As baixas concentrações de carga orgânica remanescente indicam a ocorrência de completa mineralização dos compostos.

Houve maior redução na concentração dos intermediários e assim como nos ensaios com densidade de 40 mA.cm<sup>-2</sup>, as concentrações de hidroquinona e benzoquinona começaram a decair a partir do momento em que a concentração de fenol atingiu baixos valores, aproximadamente 10% de seu valor inicial, pois a taxa de formação dos intermediários passou a ser menor que a taxa de degradação.



**Figura 2: Cinéticas da degradação para densidade de corrente = 95 mA.cm<sup>-2</sup>: a) TOC; b) Fenol; c) Hidroquinona; d) Benzoquinona**

A Figura 3 mostra os resultados dos experimentos de carga orgânica e fenol no ponto central, com densidade de corrente de 67,5 mA.cm<sup>-2</sup>. As cinéticas de degradação de carbono orgânico total e fenol atingiram 65% e 99%, respectivamente.

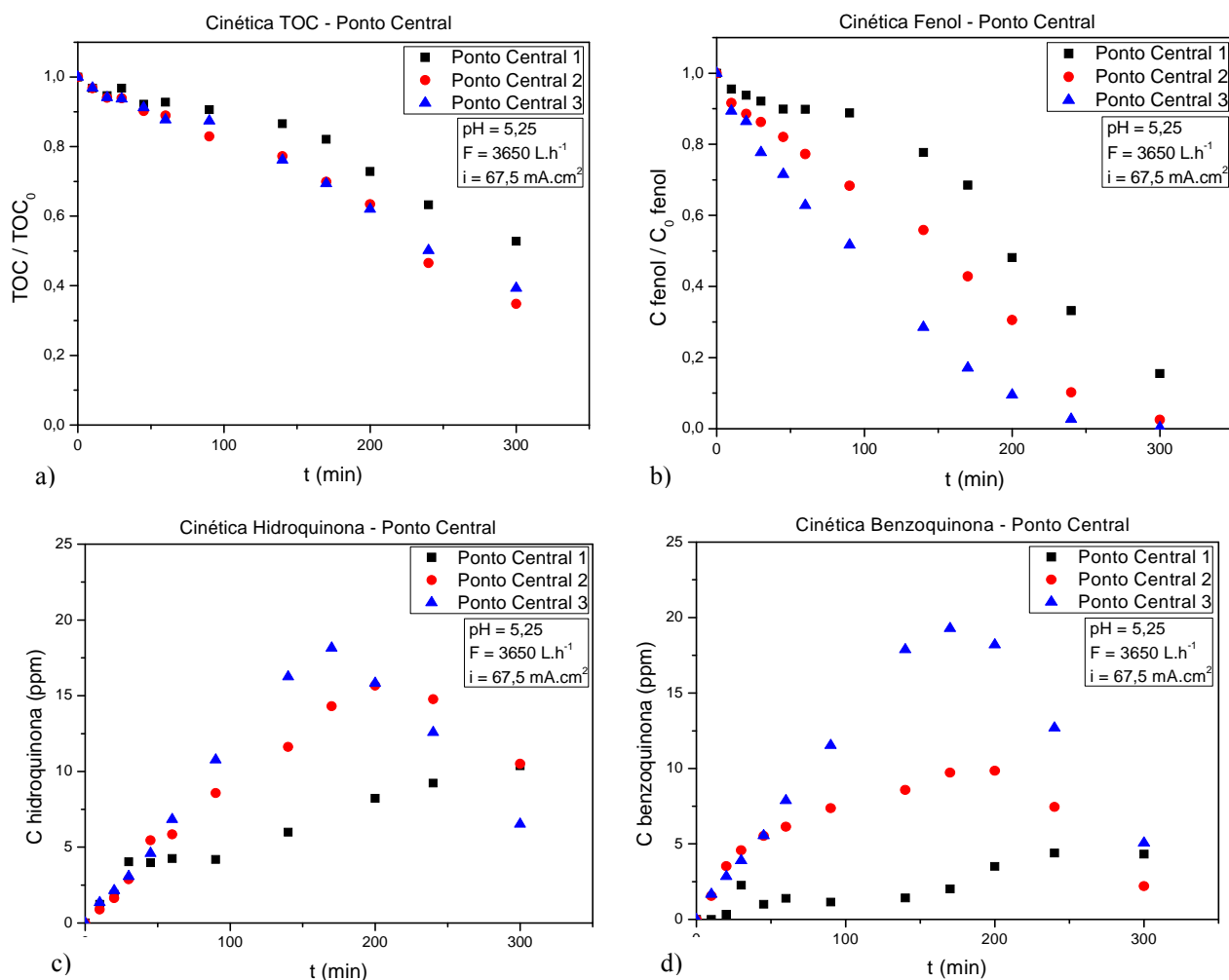


Figura 3: Cinéticas da degradação para densidade de corrente = 67,5 mA.cm<sup>-2</sup> (ponto central): a) TOC; b) Fenol; c) Hidroquinona; d) Benzoquinona.

## RESPOSTA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento completo de experimentos permite verificar quais variáveis têm maior influência no processo e também possibilita a obtenção de um modelo a partir do qual é possível estimar respostas de condições que não foram realizadas experimentalmente, dentro das faixas estudadas. A Tabela 2 mostra a carga orgânica total degradada para cada ensaio experimental realizado. As triplicatas no ponto central são para averiguar a repetibilidade do processo.

**Tabela 2: Planejamento experimental e respostas do processo**

Ensaio	pH	Vazão (F)	Densidade de Corrente (i)	pH	Vazão (L.h <sup>-1</sup> )	Densidade de Corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Carga orgânica degradada (ppm)
1	-	-	-	4,21	2549	40	30,17
2	+	-	-	6,29	2549	40	22,78
3	-	+	-	4,21	4751	40	37,61
4	+	+	-	6,29	4751	40	30,55
5	-	-	+	4,21	2549	95	53,09
6	+	-	+	6,29	2549	95	52,78
7	-	+	+	4,21	4751	95	47,93
8	+	+	+	6,29	4751	95	46,56
9	0	0	0	5,25	3650	67,5	43,38
10	0	0	0	5,25	3650	67,5	43,12
11	0	0	0	5,25	3650	67,5	42,14

Com os resultados obtidos, determinaram-se os coeficientes de regressão, apresentados na Tabela 3, a um nível de confiança de 95%.

Foram considerados significativos o termo linear da densidade de corrente e sua interação com a vazão, pois apresentaram p-valor inferior a 0,05. Como o p-valor do pH apresentou-se próximo a 0,05, optou-se por incluir esta variável como um termo significativo.

**Tabela 3: Coeficientes de regressão a 95% de confiança**

Fatores	Coefficiente Regressão	Erro Padrão	t (4)	p-valor
Média	40,9191	0,6208	65,91	<0,0001
pH	-2,0163	0,7280	-2,77	0,0503
Vazão (F)	0,4787	0,7280	0,66	0,5467
Densidade de Corrente (i)	9,9063	0,7280	13,61	0,0002
pH x F	-0,0912	0,7280	-0,13	0,9063
pH x i	1,5963	0,7280	2,19	0,0934
F x i	-3,3238	0,7280	-4,57	0,0103

O modelo com os termos significativos está descrito na Equação 1:

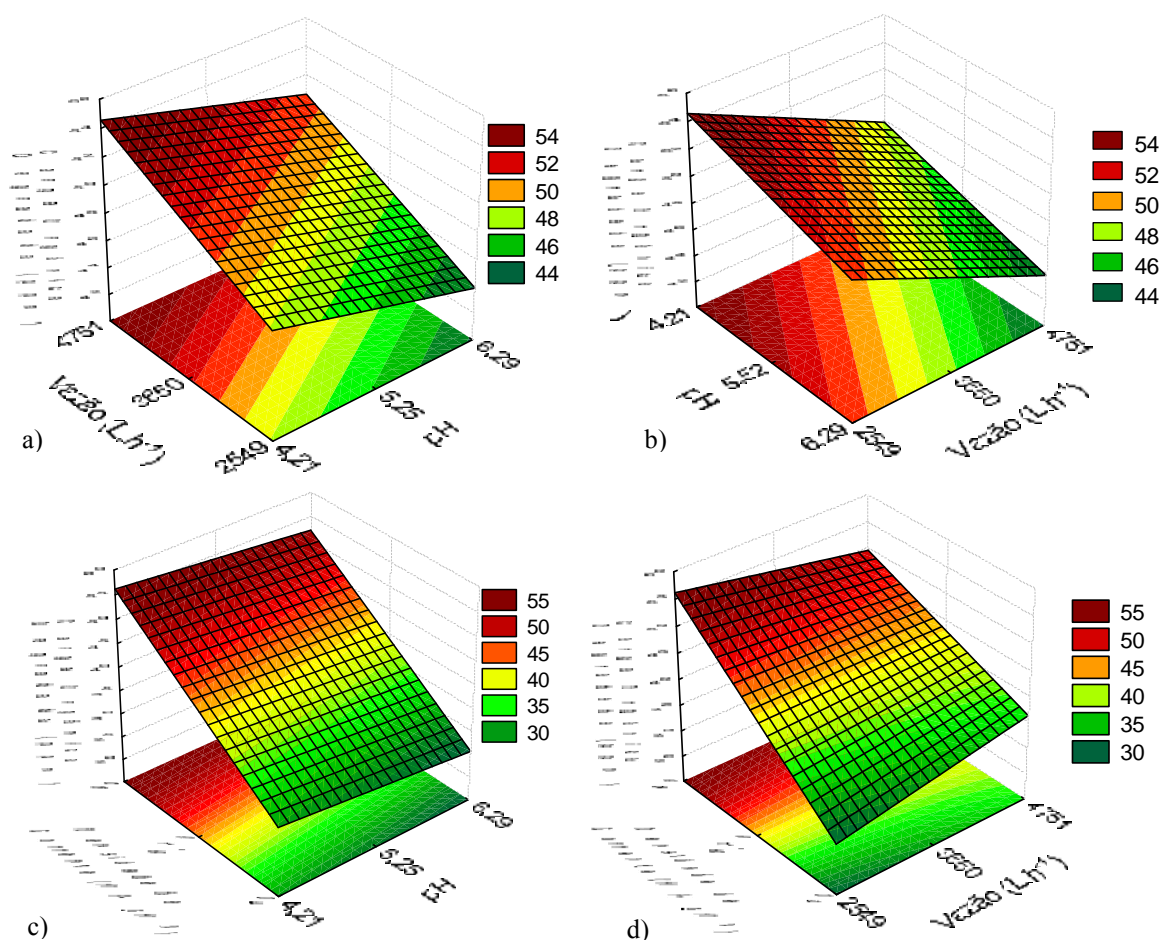
$$\text{Carga degradada} = 40,9191 - 2,0163.\text{pH} + 9,9063.i - 3,3238.F.i$$

Equação 1

A análise de variância (ANOVA) forneceu um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 95,85%, indicando que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

Como o ajuste dos dados experimentais foi significativo, as superfícies de resposta foram construídas para uma melhor visualização da resposta do processo com as variações dos parâmetros estudados (Figura 4).





**Figura 4: Superfícies de resposta: a) F x pH (i=-1); b) F x pH (i=+1); c) i x pH (F=-1); d) i x F (i=-1).**

Assim como diversos resultados presentes na literatura, a diminuição do pH contribuiu para a degradação fotoeletroquímica dos compostos orgânicos. Bosco e Larrechi (2006) obtiveram melhores resultados para a degradação fotocatalítica de fenol em pH = 2,5 comparado com pH = 10,0. Diversos outros estudos de degradação fotocatalítica em TiO<sub>2</sub> também mostraram melhores resultados com a diminuição do pH (SUN et al., 2006; MANSILLA et al., 2006).

Para a densidade de corrente de 40 mA.cm<sup>-2</sup>, a diminuição do pH e o aumento da vazão levaram a um efeito positivo no processo. Utilizando-se a densidade de corrente de 95 mA.cm<sup>-2</sup>, no entanto, o aumento da vazão levou a uma queda na degradação da carga orgânica.

O efeito da densidade de corrente foi significativo em relação às demais variáveis, o que era esperado, uma vez que está diretamente relacionada ao aumento da transferência de carga na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, ao aumento das taxas das reações.

O pH e a vazão contribuem na melhoria do processo, mas estas variáveis tiveram pouca influência quando comparadas com a densidade de corrente dentro da faixa estudada.

## CONSUMO ENERGÉTICO

A Tabela 4 mostra o consumo energético requerido para tratar um quilo de carga orgânica em cada ensaio realizado. Os consumos dos processos eletroquímico e fotocatalítico e seus respectivos custos estão estratificados e correspondem à energia consumida como se cada um destes processos fosse responsável por toda a degradação obtida no processo fotoeletroquímico, pois não foi realizado nenhum ensaio com apenas um destes processos separadamente.





Os custos foram calculados com base no preço do kWh da Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL) de R\$ 0,3322 (ANEEL, 2009).

**Tabela 4: Consumo energético dos ensaios fotoeletroquímicos realizados**

Ensaio	pH	Vazão (L.h <sup>-1</sup> )	Densidade de Corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Carga Orgânica Degradada (ppm)	Consumo energético				
					Eletroquímico		Fotocatalítico		Custo Total (R\$.kg <sup>-1</sup> )
					Consumo (kWh.kg <sup>-1</sup> )	Custo (R\$.kg <sup>-1</sup> )	Consumo (kWh.kg <sup>-1</sup> )	Custo (R\$.kg <sup>-1</sup> )	
1	4,21	2549	40	30,17	2600,94	864,03	3,16	1,05	865,08
2	6,29	2549	40	22,78	2581,43	857,55	4,15	1,38	858,93
3	4,21	4751	40	37,61	2147,83	713,51	2,61	0,87	714,38
4	6,29	4751	40	30,55	2679,36	890,08	3,18	1,06	891,14
5	4,21	2549	95	53,09	4715,21	1566,39	1,87	0,62	1567,01
6	6,29	2549	95	52,78	4906,65	1629,99	1,85	0,62	1630,61
7	4,21	4751	95	47,93	5137,33	1706,62	2,05	0,68	1707,30
8	6,29	4751	95	46,56	5153,28	1711,92	2,06	0,68	1712,61
9	5,25	3650	67,5	43,38	4135,00	1373,65	2,31	0,77	1374,41
10	5,25	3650	67,5	43,12	3572,78	1186,88	2,14	0,71	1187,59
11	5,25	3650	67,5	42,14	3578,39	1188,74	1,98	0,66	1189,40

Mesmo que o aumento da densidade de corrente tenha contribuído com a carga orgânica degradada, o ensaio 3 (densidade = 40 mA.cm<sup>-2</sup>; pH = 4,21; F = 4751 L.h<sup>-1</sup>) foi o mais eficiente em termos energéticos, consumindo 2150,44 kWh por quilo de carga orgânica degradada. Em relação à degradação de fenol, o consumo corresponderia a 834,48 kWh.kg<sup>-1</sup>. Pelegrino (2002) degradou 99,6% de fenol em cinco horas a partir de uma solução de 100 ppm com densidade de corrente de 100 mA.cm<sup>-2</sup> e o consumo energético foi em torno de 1000 kWh por quilo de fenol.

Trata-se de um processo com elevado consumo energético e mesmo que os resultados tenham mostrado elevada degradação de fenol e de seus intermediários, para que sua aplicação prática seja viável é necessário trabalhar na otimização do processo.

## CONCLUSÕES

O processo de degradação do fenol mostrou-se bastante eficaz, principalmente quando foi utilizada a maior densidade de corrente (95mA.cm<sup>-2</sup>), levando a uma degradação de 99% de fenol e de 73% de carbono orgânico total. A diminuição do pH contribuiu para a degradação e o aumento da vazão melhorou o processo na menor densidade e proporcionou um efeito negativo na maior densidade de corrente.

O processo fotoeletroquímico é indicado para tratar efluentes específicos do processo, que contenham substâncias recalcitrantes e também são interessantes para operar anteriormente aos processos biológicos, facilitando a biodegradação.

Vale destacar que os processos fotoeletroquímicos possuem a vantagem de degradar os compostos em um curto período de tempo, quando comparado aos processos biológicos e não há formação de lodo. Em contrapartida, o consumo energético do processo é muito elevado, fazendo-se necessário otimizar o processo para torná-lo viável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL (2009) – Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=493&idPerfil=4>> (acesso em 05/2009).
2. BOSCO, M., LARRECHI, M. S. Rapid and quantitative evaluation of the effect of process variables on the kinetics of photocatalytic degradation of phenol using experimental design techniques and parallel factor (PARAFAC) analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 380, p.1203-1207, 2008.



3. DOMÈNECH, X., JARDIM, W., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, Miguel A. (ed.). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. La Plata: Digital Grafic, 2001. Cap. 1, p. 3-25.
4. FUKUNAGA, M. T. Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida. Campinas, 2003. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica-Universidade Estadual de Campinas, 2003.
5. MANSILLA, H. D. et al. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>. Journal of Photochemistry and Photobiology: A: Chemistry, v. 181, p.188-194, 2006.
6. PELEGRINI, R. T. et al. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. Environmental Science and Technology, v. 35, n. 13, p.2849-2853, 2001.
7. PELEGRINO, R. L. et al. Comparative Study of Commercial Oxide Electrodes Performance in Electrochemical Degradation of Organics in Aqueous Solutions. Journal of Brazilian Chemical Society, Campinas, v. 13, n. 1, p.60-65, 2002.
8. SUN, J. et al. Photocatalytic degradation and kinetics of Orange F using nano-sized Sn(IV)/TiO<sub>2</sub>/AC photocatalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 260, p.241-246, 2006.