



## Proposta de tratamento para degradação de fenol por ozonização

Fernanda Siqueira Souza<sup>1</sup>, Liliana Amaral Féris<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (fesouza@enq.ufrgs.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (liliana@enq.ufrgs.br)

### Resumo

O fenol é um poluente tóxico comumente encontrado em efluentes industriais e sua remoção é de extrema importância para minimizar os impactos ambientais. Os processos convencionais de tratamento não são eficientes para a completa remoção deste poluente. Ainda, apresentam geração de lodo significativa e necessitam de longos tempos de residência. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a degradação do fenol utilizando ozônio. A proposta é degradar totalmente o poluente, sem geração de resíduos sólidos. O presente estudo servirá de base para aplicação do processo a outros contaminantes orgânicos. Avaliou-se a influência do pH em três concentrações iniciais de fenol. Os resultados mostraram que em meio alcalino o ozônio alcança índices superiores de remoção, pois atua como um Processo Oxidativo Avançado, ou seja, ocorre a formação de radicais hidroxila. O tratamento proposto é uma alternativa sustentável, eficiente e viável para o tratamento de efluentes contendo fenol, podendo atingir a completa remoção deste poluente.

Palavras-chave: Fenol. Degradação. Tratamento. Ozônio.

Área Temática: Águas residuárias.

## Treatment proposed for the degradation of phenol by ozonation

### Abstract

*Phenol is a toxic pollutant commonly found in industrial wastewaters and its removal is of utmost importance to minimize environmental impacts. Conventional methods of treatment are not effective for complete removal of this pollutant. Although, generation of sludge have significant and require long residence times. In this context, the aim of this work is to study the degradation of phenol using ozone. The proposal is totally degrade the pollutant without generation of solid waste. This study will provide the basis for applying the process to other organic contaminants. The influence of pH on three initial concentrations of phenol has been evaluated. The results show that in alkaline solutions, ozone achieves higher rates of removal because it acts as an advanced oxidation process, ie occurs formation of hydroxyl radicals. The proposed treatment is a sustainable, efficient and viable for the treatment of wastewater containing phenol, can achieve complete removal of this pollutant.*

Key words: Phenol. Degradation. Treatment. Ozone.

Theme Area: Wastewater.



## 1 Introdução

As questões relacionadas ao meio ambiente têm sido extensivamente discutidas, tendo em vista a constante preocupação em relação aos recursos naturais diante das ameaças de poluição, descarte de efluentes industriais sem tratamento e as legislações ambientais cada vez mais restritivas. A água utilizada para fins industriais causa um impacto ambiental pela contaminação de uma série de compostos. Dentre estes compostos, destacam-se os poluentes orgânicos persistentes, substâncias tóxicas que mesmo em baixas concentrações provocam impactos nos recursos hídricos e efeitos nocivos à saúde humana e animal (ZENG *et al*, 2013). Um dos poluentes persistente e contaminante prioritário na lista elaborada pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos é o fenol (ZHONG *et al*, 2012).

O fenol é um composto orgânico aromático de fórmula  $C_6H_5OH$  e a preocupação ambiental está relacionada à frequente detecção em efluentes de processos industriais de fabricação de resinas, materiais isolantes, tintas e corantes, indústrias têxteis e produtos farmacêuticos como ácido acetilsalicílico (Aspirina) e o paracetamol. Além disso, os centros de ensino e pesquisa, como universidades e laboratórios, mesmo que em escala reduzida, também contribuem para a contaminação ambiental.

A Resolução 430/11 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos de água desde que obedeçam as condições de 0,5 ppm de fenóis totais. A legislação ambiental em vigor no estado do Rio Grande do Sul impõe os limites máximos de compostos fenólicos presentes nos despejos industriais em 0,1 ppm (Resolução 128/06 do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA).

Diante deste contexto, é essencial o estudo e a aplicação de novas tecnologias capazes de degradar totalmente estas moléculas que muitas vezes são encontradas em baixas concentrações, mas são altamente tóxicas e recalcitrantes. Várias tecnologias, tais como ozonização, fenton, processos fotoquímicos e ultra-som têm sido propostas para a remoção de fenóis presentes em matrizes aquosas, como águas e efluentes (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2011; SOUZA *et al*, 2012). A ozonização é um processo eficaz no tratamento devido ao alto potencial de oxidação do ozônio (2,07 V), possibilitando a completa mineralizado do contaminante sem geração de resíduos, sendo que o tratamento é realizado no local da geração (SOUZA *et al*, 2012).

O ozônio é um gás incolor a temperatura ambiente com fórmula molecular  $O_3$  e capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos (MAHMOUND & FREIRE, 2007). Em pH básico, decompõe-se levando à formação de radicais hidroxila cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado (2,80 V). Desta maneira, a oxidação de compostos orgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta - predominante em meio ácido) ou radical hidroxila (reação indireta - predominante em meio básico – Processo oxidativo avançado). Em pH neutro, ambos oxidantes podem estar atuando (JIN *et al*, 2012).

O objetivo geral deste trabalho consiste em propor um sistema de tratamento de efluente contendo fenol por meio de ozonização, desenvolvendo uma alternativa sustentável, viável, de fácil operacionalidade e eficiente para atender às legislações ambientais. Para atingir o objetivo geral, avaliou-se a influência do pH e da concentração inicial de fenol durante o tratamento com ozônio. O tratamento proposto é focado em centros de ensino e pesquisa que geram efluentes de fenol em escala reduzida e em batelada. Entretanto, o trabalho pode ter aplicação ao setor industrial com modificações no projeto.



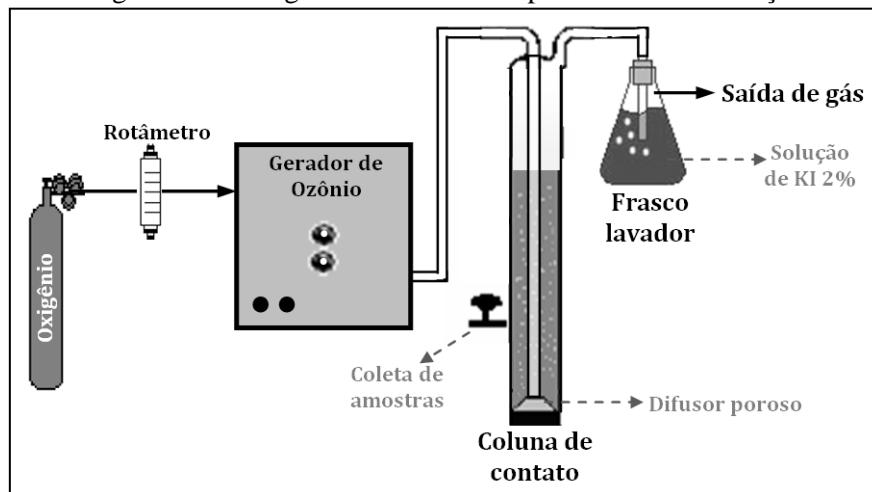
## 2 Metodologia

Foram analisadas amostras de volume 1,5L com concentrações iniciais de fenol ( $C_0$ ) de 20ppm, 50ppm e 100ppm em pH 3, 7, e 10, ajustados pela adição de soluções aquosas de  $H_2SO_4$  (2 mol. $L^{-1}$ ) e NaOH (2 mol. $L^{-1}$ ). O sistema de ozonização foi constituído de: Gerador de Ozônio, coluna de transferência de ozônio com difusor poroso, rotâmetro e cilindro de gás oxigênio, conforme fluxograma apresentado na Figura 1.

O ozônio foi gerado a partir de oxigênio puro pelo método da descarga elétrica, utilizando-se um ozonizador marca *Ozonium Systems* com capacidade para gerar ozônio a taxas entre 2,8 a 5,9 g.h<sup>-1</sup>. O ozônio foi introduzido na coluna em uma vazão de 1L.min<sup>-1</sup> por meio de um difusor poroso para promover uma eficiente transferência de massa. O ozônio remanescente da coluna foi coletado em um frasco lavador com solução de Iodeto de Potássio 2%. Na reação química entre a solução de Iodeto de Potássio e o ozônio gasoso ocorre a quebra da molécula de ozônio.

Para avaliar a degradação do fenol, foram coletadas amostras durante 2, 5, 10 e 15 minutos de ozonização. A concentração de fenol foi medida pelo método fotométrico direto baseado na reação com a 4-aminoantipirina (APHA, 1995), lido em espectrofotômetro Pró-análise, modelo UV-1600 no comprimento de onda de 500nm. A intensidade da cor é proporcional à concentração de fenóis totais presentes na solução. As medidas de pH foram determinadas utilizando o aparelho pHmetro Digimed, modelo DM-22.

Figura 1 – Fluxograma ilustrativo do processo de ozonização



## 3 Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a remoção de fenol pelo processo de ozonização em diferentes tempos de tratamento nos diferentes pHs e concentrações iniciais analisadas. Observa-se que, em meio ácido (pH=3) não ocorre a degradação total nas três concentrações iniciais (20, 50 e 100 ppm). Com o aumento do pH, a eficiência de remoção aumenta sendo que, para a concentração inicial de 20ppm, a eficiência final encontrada foi de 99,4% e 99,9% para pH=7 e pH=10, respectivamente.

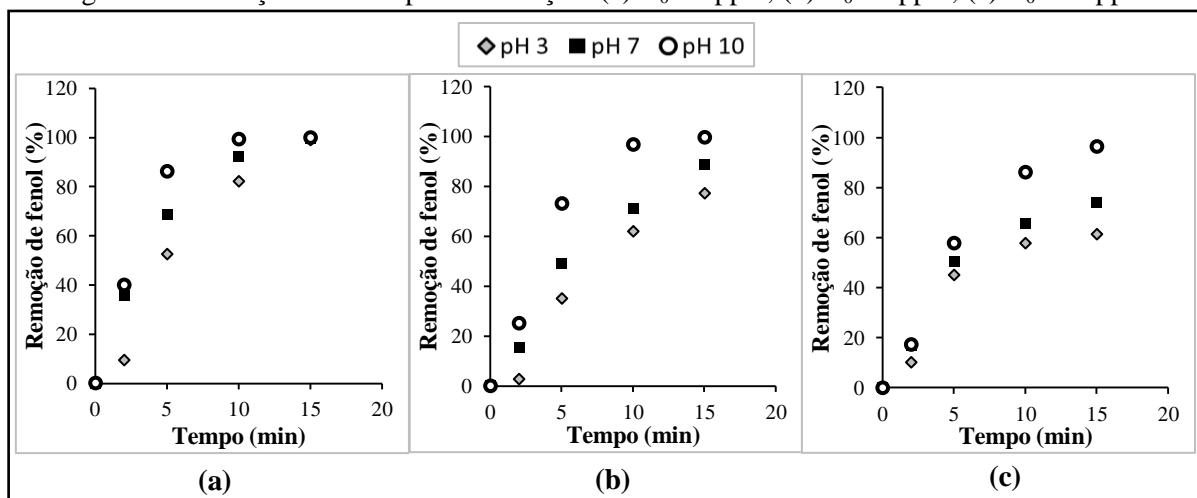
Os resultados obtidos demonstram que a eficiência do processo de degradação por ozônio depende do pH da solução. De acordo com Jin *et al* (2012), sob condições de pH ácido, ocorre a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio molecular dissolvido. Este mecanismo direto apresenta constantes cinéticas relativamente lentas e geralmente não promove a degradação completa dos compostos orgânicos. Esta limitação pode ser contornada usando soluções alcalinas, onde o ozônio se decompõe e origina inicialmente radicais

hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ). Os radicais formados reagem rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos, aumentando a eficiência do tratamento (MAHMOUND & FREIRE, 2007). O tratamento com ozônio visando à formação de radicais hidroxila é chamado de Processo Oxidativo Avançado. O mecanismo indireto é apresentado nas equações (1), (2) e (3).



Assim, pelos resultados da Figura 2, pode-se verificar que o ozônio, atuando como Processo Oxidativo Avançado, ou seja, em meio alcalino, apresenta maior capacidade de remoção de contaminantes orgânicos. Resultados similares foram encontrados por Assalin e Silva (2006) e Souza *et al* (2012).

Figura 2 – Remoção de fenol por ozonização: (a)  $\text{C}_0=20\text{ppm}$ ; (b)  $\text{C}_0=50\text{ppm}$ ; (c)  $\text{C}_0=100\text{ppm}$ .



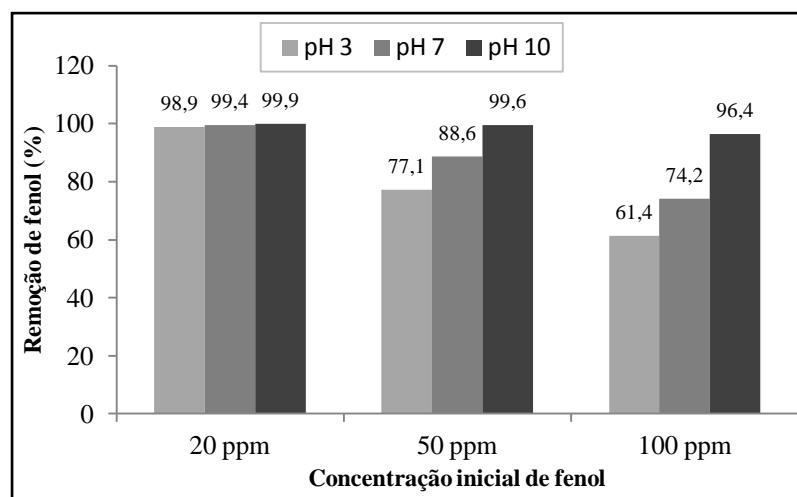
A Figura 3 apresenta a comparação dos índices finais de remoção do processo de ozonização ( $t=15\text{min}$ ) em solução ácida, neutra e básica nas três concentrações iniciais de fenol analisadas. Pode-se observar que o tratamento realizado com solução alcalina apresenta melhores resultados e que a concentração inicial de fenol influencia na eficiência do tratamento. Na concentração inicial de 20ppm e 50ppm, 15 minutos de ozonização em meio básico foram suficientes para a completa remoção. Os resultados indicam então que as eficiências de degradação do fenol para o tratamento com  $\text{pH}=10$  e concentrações iniciais mais baixas são superiores estatisticamente ( $p<0,05$ ) aos mesmos tratamentos realizados com  $\text{pH}$  neutro e ácido e concentrações iniciais de fenol mais altas.



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

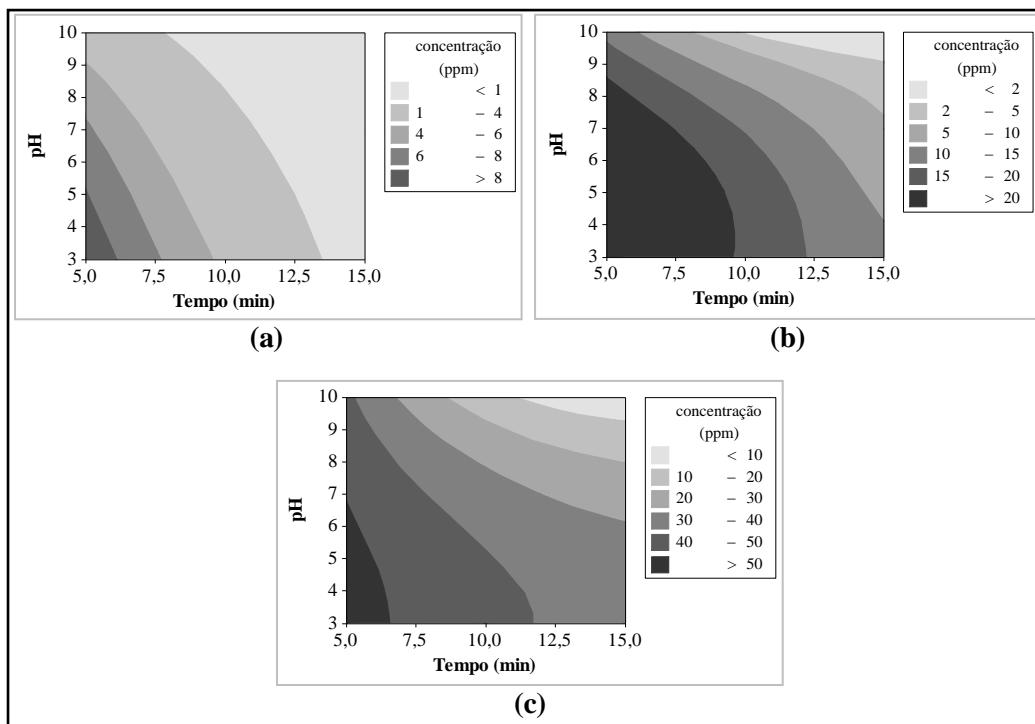
Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Figura 3 – Comparação da eficiência final do processo de ozonização ( $t=15\text{min}$ ) em solução ácida, neutra e básica nas três concentrações analisadas ( $C_0=20\text{ppm}$ ;  $50\text{ppm}$  e  $100\text{ppm}$ ).



A Figura 4 apresenta os gráficos de contorno do pH em função do tempo avaliando a concentração final dos tratamento analisados. Observam-se concentrações mais elevadas ao final da ozonização quando  $C_0=100\text{ppm}$  e faixas de pHs mais ácidas.

Figura 4 – Gráficos de contorno para concentrações finais de fenol para: (a)  $C_0=20\text{ppm}$ ; (b)  $C_0=50\text{ppm}$ ; (c)  $C_0=100\text{ppm}$ .



A Tabela 1 apresenta as concentrações finais de fenol ao final do tratamento ( $t=15\text{min}$ ) nas condições avaliadas e a Figura 5 apresenta as amostras durante a ozonização para determinação do fenol pelo método fotométrico direto baseado na reação com a 4-aminoantipirina (APHA, 1995). A intensidade da cor é proporcional à concentração de fenóis totais presentes na solução.

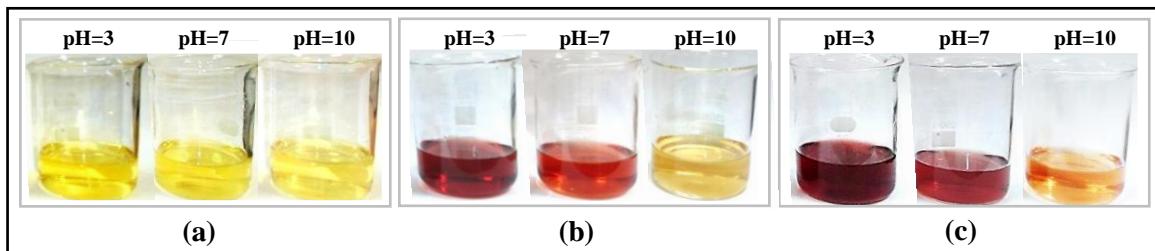


Tabela 1 – Concentração final de fenol obtida por ozonização (t=15min)

pH/C <sub>0</sub> (ppm)	20	50	100
3	0,20 ppm	11,40 ppm	38,60 ppm
7	0,11 ppm	5,70 ppm	25,80 ppm
10	0,03 ppm	0,20 ppm	3,60 ppm

Observa-se pela Tabela 1 que somente as concentrações finais obtidas na ozonização em meio neutro e básico com C<sub>0</sub>=20ppm atendem as Resoluções 430/11 do CONAMA e 128/06 do CONSEMA, que estabelecem um limite de lançamento de fenol de 0,5 ppm e 0,1 ppm, respectivamente. Para meio ácido com C<sub>0</sub>=20 ppm e para pH básico com C<sub>0</sub>=50 ppm, o tratamento atendeu a resolução nacional, porém, não atende a resolução estadual do estado do Rio Grande do Sul. Os demais tratamentos não atendem as legislações necessitando de alterações nos parâmetros operacionais, como aumento do tempo de ozonização.

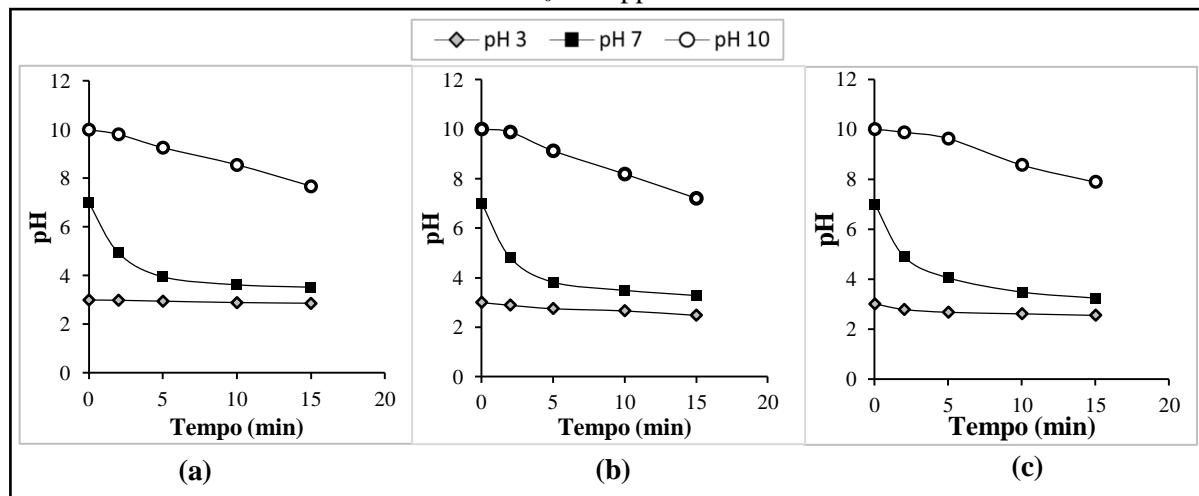
Figura 5 – Amostras finais da ozonização em meio ácido, neutro e básico para determinação do fenol para (a) C<sub>0</sub>=20 ppm; (b) C<sub>0</sub>=50 ppm e (c) C<sub>0</sub>=100 ppm.



A Figura 6 apresenta a variação do pH do meio reacional em função do tempo de ozonização. Os resultados indicam que o pH influencia também na formação dos subprodutos na ozonização. Ou seja, compostos ácidos são formados, principalmente nos instantes iniciais do tratamento, observado principalmente em meio alcalino. Isto indica que diferentes caminhos de reação ocorrem em diferentes valores de pH. Tal fato pode ser explicado devido ao pH básico favorecer a formação dos radicais hidroxila, que agem como oxidantes, o que já não acontece no pH 3 onde há a maior atuação do ozônio molecular na oxidação dos compostos (BILA *et al.*, 2007).

Cabe observar que no processo de ozonização do fenol pode ocorrer a formação de subprodutos, como catecol, hidroquinona, 1,4-benzoquinona, ácido malêico e ácido oxálico (HSU *et al.*, 2007; TURHAN & UZMAN, 2008). A identificação dos subprodutos formados é de extrema importância para avaliar a toxicidade do efluente antes do lançamento nos recursos hídricos. Geralmente, a formação de hidroquinona e 1,4-benzoquinona durante o processo de ozonização leva a um aumento de toxicidade (ASSALIN & SILVA, 2006).

Figura 6 – Variação do pH em função do tempo de ozonização: (a)  $C_0 = 20\text{ppm}$ ; (b)  $C_0 = 50\text{ppm}$ ; (c)  $C_0 = 100\text{ppm}$ .



#### 4 Conclusões

O efeito do pH e da concentração inicial de fenol foram analisados em relação ao tempo de ozonização. Os resultados obtidos mostram que a eficiência do processo de degradação por ozônio depende do pH da solução. Os resultados em meio alcalino apresentaram os melhores resultados, pois o ozônio atua como um Processo Oxidativo Avançado, ou seja, ocorre a formação de radicais hidroxila.

A concentração inicial de fenol influência na eficiência do processo de tratamento. Com  $C_0=20\text{ ppm}$  e  $\text{pH}=10$  ocorreu a completa degradação do fenol atingindo uma concentração final de 0,03 ppm, ao final de 15 minutos. Com  $C_0=50\text{ ppm}$  no mesmo pH atingiu-se 99,6% de remoção correspondendo a uma concentração final de 0,20 ppm. Já com  $C_0=100\text{ ppm}$  atingiu-se uma eficiência de remoção de 96,4% correspondendo a uma concentração final de 3,6 ppm. Assim, o tratamento com  $C_0=20\text{ ppm}$  atende as Resoluções 430/11 do CONAMA e 128/06 do CONSEMA, que estabelecem um limite de lançamento de fenol de 0,5 ppm e 0,1 ppm, respectivamente. O tratamento com  $C_0=50\text{ ppm}$  atendeu a resolução nacional, porém, não atende a resolução estadual do estado do Rio Grande do Sul. Para  $C_0=100\text{ ppm}$  o tratamento não atende às legislações necessitando de alterações nos parâmetros operacionais, como aumento do tempo de ozonização.

Os experimentos realizados para remoção de fenol via ozonização mostraram o potencial da técnica como processo oxidativo avançado e incentiva a aplicação para outros contaminantes orgânicos.

#### Referências

APHA-AWWA-WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.

ASSALIN, M.R.; SILVA, P.L. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. **Química Nova**, v. 29, p. 24-27, 2006.



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, Electro-Fenton, Sono-electro-Fenton and Photoelectro- Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**. v. 183, p. 1–9, 2011.

BILA, D., MONTALVA, A.F., AZEVEDO, D.A., DEZOTTI, M. Estrogenic activity removal of 17b-estradiol by ozonation and identification of by-products. **Chemosphere** v. 69, p. 736–746, 2007.

HSU, Y-C.; CHEN, J-H.; YANG, H-C. Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution. **Water Research**, v. 41, p. 71-78, 2007.

JIN, X.; PELDSZUS, S.; HUCK, P.M. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 46, p. 6519-6530, 2012.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R.S. Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430/2011 - "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes" - Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89.

RESOLUÇÃO CONSEMA Nº 128/2006 - "Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no RS", de 24 de novembro de 2006.

SOUZA, S.A.G.U; SOUZA, F.B.; SOUZA, A.A.U. Application of individual and simultaneous ozonation and adsorption processes in batch and fixed-bed reactors for phenol removal. **Ozone Science Eng.**, v. 34, p. 259–268, 2012.

TURHAN, K.; UZMAN, S. Removal of phenol from water using ozone. **Desalination**, v. 229, p. 257–263, 2008.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; AROWO, M.; SUN, B.; CHEN, J.; CHU, G.; SHAO, L. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 404–411, 2013.

ZHONG, W.; WANG, D.; XU, X. Phenol removal efficiencies of sewage treatment processes and ecological risks associated with phenols in effluents. **Journal of Hazardous Materials**. v. 217– 218, p. 286– 292, 2012.