

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

**Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002**

**<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200015>**

**Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato**

**Photodegradation of phenol and chlorophenols by photofenton process mediated by ferrioxalate**

**Raquel Fernandes Pupo Nogueira; Daniela Fonseca Modé**

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

---

## **RESUMO**

A influência de parâmetros operacionais como a agitação da solução durante irradiação solar e a vazão de alimentação de um fotoreator com irradiação artificial foi avaliada na fotodegradação de 2-clorofenol (2CF) e 2,4-diclorofenol (DCF) por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. Após avaliação destes parâmetros, os sistemas foram aplicados na fotodegradação de fenol e de mono, (2-clorofenol e 4-clorofenol), di (2,4-diclorofenol) e tri (2,4,6-triclorofenol) clorofenóis a fim de avaliar a eficiência de fotodegradação destes compostos sob irradiação solar e artificial. Foi observada pequena diferença nas porcentagens de remoção de carbono orgânico total (COT) e de geração de íons cloreto nos experimentos de fotodegradação de 2CF sem agitação e com agitação sob irradiação solar. Sob irradiação artificial, um aumento da vazão de alimentação do sistema resultou em menor porcentagem de remoção de COT, ao passo que uma maior velocidade de remoção foi obtida devido a um menor tempo de irradiação. Foi então utilizada uma vazão intermediária de 33,4 mL min<sup>-1</sup>. Sob irradiação solar, foram necessários 15 minutos de irradiação para a completa remoção de todos os clorofenóis, entretanto para fenol, a completa remoção foi atingida em 20 minutos. Sob irradiação artificial, os clorofenóis foram removidos entre 4,5 e 6,5 minutos de irradiação. A velocidade de degradação aumenta ligeiramente com o aumento do número de cloros ligados ao anel aromático tanto sob irradiação artificial como solar.

**Palavras-chave:** Processos oxidativos avançados; foto-Fenton; fotodegradação; ferrioxalato; clorofenóis; solar

---

## **ABSTRACT**

The influence of some operational parameters such as stirring the solution during solar irradiation and the solution flow rate into artificial irradiation photoreactor were evaluated on the photodegradation of 2-chlorophenol (2CP) and 2,4-dichlorophenol (DCP) by photo-Fenton process mediated by ferrioxalate. After evaluation of these parameters, the systems were applied to photodegradation of phenol and mono (2-chlorophenol and 4-chlorophenol), di (2,4-dichlorophenol) and tri (2,4,6-trichlorophenol) chlorophenols to evaluate the photodegradation efficiency of these compounds under solar as well as artificial irradiation. Small differences in the percentages of total organic carbon (TOC) removal and generation of chloride ions were observed with and without stirring the solution during solar irradiation of 2CP. Under artificial irradiation, the increase of flow rate resulted in lower TOC removal, while a higher rate of TOC removal was obtained due to a shorter irradiation time. An intermediate flow rate of  $33.4 \text{ mL min}^{-1}$  was then used. Under solar irradiation, 15 minutes irradiation were necessary for complete removal of all chlorophenols, however, the complete removal of phenol was achieved in 20 minutes. Under artificial irradiation, the chlorophenols were removed between 4.5 and 6.5 minutes of irradiation. The degradation rates increased slightly with the increase of the number of chlorides bonded to the aromatic ring under solar as well as artificial irradiation.

**Keywords:** Advanced oxidation processes; photo-Fenton; photodegradation; ferrioxalate; chlorophenols; solar

---

## **Introdução**

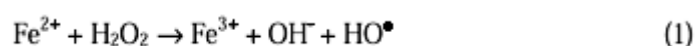
A preocupação com a qualidade do ambiente e principalmente de águas tem se intensificado nas últimas décadas devido a uma maior conscientização dos riscos eminentes à saúde humana e da deterioração das águas. Neste contexto, maior rigor nos descartes e no armazenamento de efluentes tem sido a estratégia para minimizar o impacto ambiental.

No Brasil, o controle de descartes e armazenamento de efluentes ainda é insuficiente, e a ausência de processos de tratamento de resíduos adequados é uma realidade, sendo que o desenvolvimento de novos processos de tratamentos de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes é indispensável.

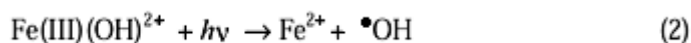
Entre os novos processos atualmente em desenvolvimento para o tratamento de águas e efluentes bem como remediação de solos, os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados as alternativas mais promissoras aos processos convencionais devido à alta eficiência e versatilidade, uma vez que uma grande variedade de classes de compostos pode ser totalmente mineralizada. São

processos baseados na geração de espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), os quais apresentam alto potencial de oxidação ( $E^\circ = +2,80 \text{ V}$  versus eletrodo normal de hidrogênio), capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total degradação da matéria orgânica. Devido à sua alta reatividade, os radicais hidroxila podem reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. A maioria destes processos utilizam irradiação ultravioleta (UV) ou visível (vis) para gerar radicais  $\cdot\text{OH}$ . Os princípios e aplicações técnicas destes processos foram detalhadamente revisados.<sup>1, 6, 11</sup>

Dentre os POAs, a reação de Fenton, baseada na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) (eq. 1), constitui um processo de grande potencialidade para o tratamento de efluentes. A reação de Fenton tem sido estudada na oxidação de fenóis, clorofenóis, nitrobenzeno entre outros compostos.<sup>4, 12, 20, 21, 22</sup>

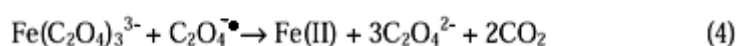
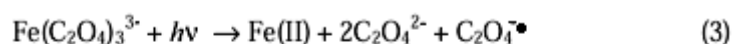


Tem sido observado que o poder oxidante da reação de Fenton é fortemente aumentado quando utilizado em combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou UV/visível, chamada de foto-Fenton.<sup>13, 17, 24</sup> Este aumento da eficiência é atribuído principalmente à: 1) fotoredução de íons  $\text{Fe(III)}$  formando íons  $\text{Fe(II)}$  que reagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 2) aumento da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela absorção da luz UV e 3) fotólise de complexos orgânicos de  $\text{Fe(III)}$  gerados durante a decomposição. Além destes fatores, a fotólise de hidroxocomplexos de  $\text{Fe(III)}$  é uma fonte adicional de  $\cdot\text{OH}$  conforme a reação (2):



O uso da irradiação solar em processos de tratamento de efluentes é particularmente interessante porque reduz a zero os custos com energia, especialmente em países tropicais como o Brasil, onde a incidência é alta. No entanto, processos fotoquímicos que utilizem a irradiação solar como fonte de energia têm sido pouco explorados até hoje.

A fotossensibilidade de complexos carboxilatos de  $\text{Fe(III)}$  já é conhecida há muitos anos.<sup>2</sup> Policarboxilatos (oxalato, malonato e citrato) formam fortes complexos com  $\text{Fe(III)}$  que sofrem rápida reação fotoquímica sob irradiação solar gerando  $\text{Fe(II)}$ .<sup>7, 8, 25</sup> Entre estes carboxilatos de  $\text{Fe(III)}$ , o trioxalato (ferrioxalato) tem sido amplamente utilizado como actinômetro químico para determinação de intensidade luminosa (eq 3,4).<sup>9</sup>



Policarboxilatos de ferro absorvem irradiação na região do UV-visível, de 250 a 580 nm, gerando íons  $\text{Fe(II)}$ , que na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resulta na formação do reagente de Fenton. Esta característica espectral dos policarboxilatos é interessante no caso de utilização da luz solar, pois a radiação visível compreende a maior parte do espectro solar.

O processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato como mediador e luz solar foi comparado à degradação de poluentes orgânicos quando da utilização de Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e foi observada eficiência 25-45 vezes maior.<sup>18, 19</sup> Os principais parâmetros (pH, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de ferrioxalato) que influenciam a eficiência da fotodegradação de compostos organoclorados por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato foram recentemente avaliados, observando-se que existe uma faixa estreita de pH 2,5 a 2,8 em que a eficiência da reação é máxima.<sup>15</sup> Esta é uma das limitações do processo pois podem resultar em custos adicionais para ajuste de pH.

Esse processo apresenta, além da sua alta eficiência, algumas vantagens com relação a outros processos como o baixo custo e pronta disponibilidade comercial do oxidante, baixo investimento capital e, por apresentar características espectrais que permitem utilizar aproximadamente 18 % da energia solar incidente, pode reduzir a zero os custos com energia, tornando-se mais atraente para aplicação industrial. Ao final do processo, apesar de o ferro não ser um elemento tóxico, íons presentes podem ser facilmente separados da água residual por precipitação com elevação do pH, enquanto que o peróxido de hidrogênio é ambientalmente benigno, além de ser consumido durante irradiação.

Fenol e clorofenóis são considerados importantes classes de contaminantes aquáticos desde 1976 pela EPA devido à sua toxicidade, persistência e bioacumulação nos organismos aquáticos, gerando extrema preocupação e estimulando que medidas urgentes sejam tomadas com relação não só ao tratamento bem como à minimização dos resíduos.<sup>10</sup> Os clorofenóis são gerados por diversas fontes, entre elas a indústria de papel, onde durante o processo de branqueamento com cloro, estes compostos são formados como resultado da reação com ligninas presentes na polpa. Alguns clorofenóis são intermediários de síntese de herbicidas, outros usados como preservantes de madeira como o pentaclorofenol.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência de parâmetros operacionais como agitação da solução durante irradiação solar, e vazão de alimentação de um fotorreator com irradiação artificial durante fotodegradação de clorofenóis e avaliar a eficiência de fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato como mediador.

## **Materiais e métodos**

### **Sistema para fotodegradação utilizando irradiação solar**

Os experimentos com irradiação solar foram realizados em batelada expondo diretamente ao sol frasco aberto de vidro âmbar de 80 mm de profundidade (h) e 90 mm de diâmetro (d). O volume de solução irradiada foi de 500 mL. A intensidade luminosa solar ( $I_{m\acute{e}dia}$ ) foi medida durante os experimentos utilizando um radiômetro Cole Parmer modelo 9811-50, em 365 nm, com o sensor na posição horizontal. A intensidade foi medida em intervalos de tempo de 2 minutos e a média foi calculada para cada experimento. Nos experimentos realizados sob irradiação solar, o tempo de irradiação corresponde ao tempo total de experimento, uma vez que todo o volume de amostra está sendo irradiado simultaneamente.

### **Sistema para fotodegradação utilizando irradiação artificial**

Nos experimentos utilizando fonte de irradiação artificial, foi utilizada uma lâmpada de luz negra, de 15 W de potência, 45 cm de comprimento e 23 mm de diâmetro externo. A intensidade luminosa da lâmpada foi medida utilizando um radiômetro Cole Parmer modelo 9811-50, em 365 nm, a qual foi de  $27 \text{ W m}^{-2}$ . Esta medida foi feita posicionando-se o sensor diretamente sobre a lâmpada (média das medidas no topo, meio e base).

O esquema da [Figura 1](#) mostra o sistema utilizado durante os experimentos com irradiação artificial, onde a lâmpada está inserida dentro do cilindro de vidro de 38 mm de diâmetro interno em posição vertical. O reator anular opera em fluxo ascendente, onde a solução é bombeada por uma bomba peristáltica com entrada na base do reator e coleta de amostra no topo. Foram feitos experimentos com passagem única da solução (nos experimentos em que foi avaliada a influência da vazão) e com recirculação da solução pelo reator com amostragens no reservatório em tempos determinados. Nos experimentos com passagem única, a lâmpada foi ligada logo que a solução atingiu a parte inferior do reator, portanto o tempo de irradiação corresponde ao tempo de residência da solução no reator. Nos experimentos com recirculação, somente após o preenchimento do reator foi ligada a lâmpada e a cronometragem do tempo foi iniciada. Neste sistema com recirculação, o tempo de irradiação da amostra não corresponde ao tempo total de experimento, pois o volume da solução é maior que o volume do reator, portanto parte da solução encontra-se no reservatório sem irradiação. Desta forma, o tempo de irradiação é dado pela equação 5:

$$t_{\text{irradiação}} = t_{\text{total}} \times V_{\text{reator}} / V_{\text{total}} \quad (5)$$

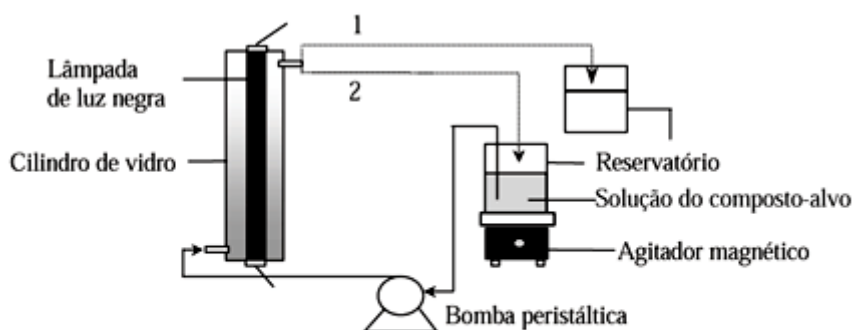


FIGURA 1- Esquema do reator fotocatalítico utilizando irradiação artificial.  
1: sistema com passagem única; 2: sistema com recirculação.

onde,  $t_{\text{total}}$ , corresponde ao intervalo de tempo desde o momento em que a lâmpada é ligada até o final do experimento,  $V_{\text{reator}}$ , corresponde ao volume do reator (cilindro de vidro com lâmpada inserida) de 190 mL e  $V_{\text{total}}$  ao volume total de solução, de 700 mL.

A concentração inicial de fenol e clorofenóis foi de  $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e de ferrioxalato ( $\text{FeOx}$ )  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O pH foi ajustado para o valor de 2,5 em todos os experimentos. As soluções de cada composto-alvo foram irradiadas independentemente. Alíquotas de 20,0 mL foram retiradas durante o experimento e subdivididas para as determinações de COT (5,0 mL), de composto-alvo (5,0 mL) e de cloreto (10,0 mL) no caso de clorofenóis, sendo que no caso de fenol, alíquotas de 10,0 mL

foram retiradas e subdivididas para as determinações de COT (5,0 mL) e de composto-alvo (5,0 mL).

### **Análises Químicas**

Durante a fotodegradação de organoclorados, ocorre a formação de íons cloreto, o que é uma medida indireta da fotodegradação desta classe de compostos. A geração de íons cloreto foi monitorada por potenciometria direta utilizando um eletrodo combinado de dupla junção sensível a íons cloreto. O potencial foi medido sob agitação magnética em força iônica constante ( $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e a concentração de cloreto foi determinada pelo método de adição de padrão, a fim de eliminar interferências. As concentrações de cloreto foram expressas como a porcentagem da quantidade de cloreto teórica total que pode ser gerada a partir de cada composto.

A determinação de carbono orgânico total (COT) foi realizada utilizando um analisador de carbono (SHIMADZU TOC 5000A). Por esta técnica, foi estimada a mineralização da matéria orgânica presente (composto-alvo, oxalato e intermediários de degradação) durante a fotodegradação dos compostos orgânicos. As determinações de COT, bem como de cloreto foram realizadas imediatamente após a retirada da alíquota da solução irradiada.

A concentração de fenol, 2-clorofenol (2CF), 4-clorofenol (4CF), 2,4-diclorofenol (24DCF) e de 2,4,6-triclorofenol (TCF) durante irradiação foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em fase reversa. Foi utilizado um equipamento Varian ProStar 230 com detector UV-Vis ProStar 310, coluna Luna 5m C-18 fase reversa (250 X 4,60 mm). Foram obtidas curvas analíticas na faixa de concentração de  $0,01 \times 10^{-3} - 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em metanol, as quais apresentaram bons coeficientes de correlação linear ( $R^2$  0,999). As condições para determinação de cada um dos compostos e os respectivos limites de detecção determinados estão mostrados na [Tabela 1](#). Os limites de detecção foram calculados a partir dos dados de regressão linear das curvas analíticas (3 vezes o desvio padrão /coeficiente angular). Em trabalho anterior<sup>14</sup>, foi observado que a fotodegradação de fenol é extremamente rápida dificultando a conservação da amostra em meio aquoso para análise posterior. Optou-se então pela extração em fase sólida da amostra aquosa de fenol e de clorofenóis, utilizando cartuchos Sep-Pack C18 e subsequente eluição com metanol. Foram realizados testes de recuperação de 2CF na concentração de  $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $\text{FeOx}$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Os testes foram realizados comparando-se a concentração na amostra aquosa e após extração. A média das recuperações de 2CF obtidas foi de 99,4 %.

Tabela 1 – Condições utilizadas nas determinações de fenol e clorofenóis por CLAE.

| COMPOSTO     | FASE MÓVEL<br>MeOH: HAc 1% (v/v) | $t_r$ (min) <sup>a</sup> | $\lambda$ (nm) <sup>b</sup> | LD ( $\mu\text{mol/L}$ ) <sup>c</sup> |
|--------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| <b>Fenol</b> | 60:40                            | 4,8                      | 270                         | 27,9                                  |
| <b>2CF</b>   | 55:45                            | 8,7                      | 274                         | 6,2                                   |
| <b>4CF</b>   | 65:35                            | 6,6                      | 280                         | 5,4                                   |
| <b>DCF</b>   | 70:30                            | 7,9                      | 284                         | 21,9                                  |
| <b>TCF</b>   | 75:25                            | 9,0                      | 288                         | 8,8                                   |

<sup>a</sup>tempo de retenção à vazão  $Q = 1 \text{ mL min}^{-1}$

<sup>b</sup>comprimento de onda de detecção

<sup>c</sup>limites de detecção determinados

## Resultados e discussão

### Influência da agitação na degradação de clorofenol por reação foto-Fenton sob irradiação solar

A influência da agitação da solução durante fotodegradação está relacionada principalmente com a profundidade do reator utilizado. A fim de verificar a influência deste parâmetro na reação de fotodegradação utilizando reator de 80 mm de profundidade, foi feita irradiação simultânea de solução de 2CF sob agitação e sem agitação magnética durante 20 min. A intensidade luminosa solar média foi de  $32 \text{ W m}^{-2}$  sob condições decéu claro. As concentrações iniciais de clorofenol, FeOx e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram de 0,5, 1,0 e  $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Foi observada uma pequena diferença na remoção de COT e geração de íons cloreto nas soluções sob agitação e sem agitação que não justifica o uso da agitação, que implica em uma economia de energia e em sistema mais simples (Tabela 2). Este é um resultado interessante, pois em uma planta de tratamento, seria uma economia de energia manter a solução sem agitação durante irradiação solar ou artificial. Portanto, a partir destes resultados, todos os demais experimentos sob irradiação solar foram realizados sem agitação.

Tabela 2 – Influência da agitação na degradação de 2-clorofenol/FeOx sob irradiação solar.  $t_{\text{irrad.}} = 20 \text{ min}$ .

| Remoção de COT (%) |              | Geração de cloreto (%) |              |
|--------------------|--------------|------------------------|--------------|
| Sem agitação       | Com agitação | Sem agitação           | Com agitação |
| 71                 | 73           | 71                     | 74           |

### Influência da vazão de alimentação do reator na remoção de COT e na descloração

Para avaliar a influência da vazão de alimentação do reator, os experimentos foram realizados com passagem única. A vazão de alimentação está relacionada com o tempo de residência da solução no reator pela equação:

$$\theta = V/Q \quad (6)$$

onde,  $q$  corresponde ao tempo de residência em minutos,  $V$  ao volume do reator em mL e  $Q$  à vazão de alimentação do reator em mL min<sup>-1</sup>. A [Figura 2](#) mostra a remoção de COT e a geração de íons cloreto (eixo esquerdo) em termos percentuais, e a velocidade de remoção de COT em mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (eixo direito) durante a irradiação de 2CF em função da vazão de alimentação do reator (que é inversamente proporcional ao tempo de residência, eq. 6). A porcentagem de remoção de COT diminui em 33 % com o aumento da vazão de 16,7 para 50,0 mL min<sup>-1</sup>. No entanto, a velocidade de remoção aumenta com o aumento da vazão devido a um mesmo volume de solução ser processado em menor tempo, como indica a equação:

$$v_r = \frac{(COT_0 - COT)}{\theta} \quad (7)$$

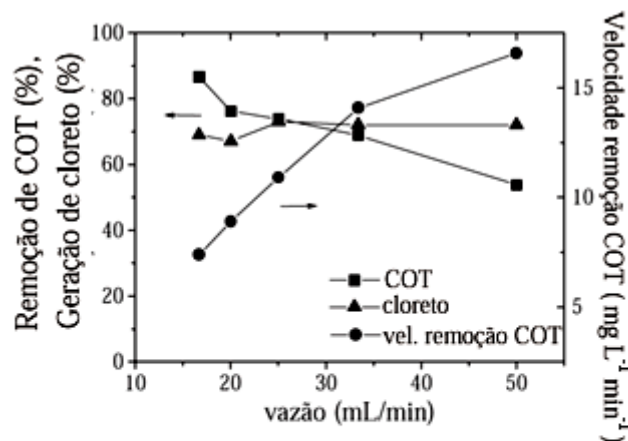


FIGURA 2 – Influência da vazão de alimentação de reator com irradiação artificial na remoção de COT e de geração de íons cloreto durante irradiação de 24DCF. Concentrações iniciais: (24DCF) =  $0,5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; (FeOx) =  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) =  $6,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

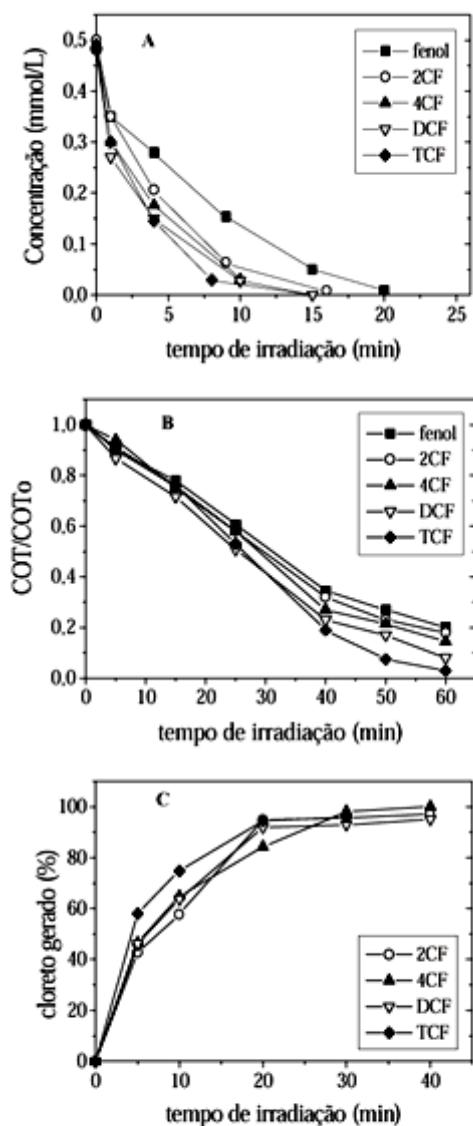
onde  $V_r$  corresponde à velocidade de remoção de COT em mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>,  $COT_0$  à concentração inicial de carbono orgânico total e COT à concentração no tempo  $t$ . Por outro lado, a descloração de 24DCF não foi fortemente influenciada pela vazão de alimentação do reator, a qual permaneceu entre 67 e 73 %. Este resultado indica que a descloração de clorofenóis seja a primeira etapa na fotodegradação, sendo que a partir do tempo de residência 3,8 min, que corresponde à vazão de 50,0 mL min<sup>-1</sup>, a descloração já atingiu o máximo nas condições do experimento. Optou-se então, em todos os experimentos subseqüentes, por uma vazão intermediária de 33,4 mL min<sup>-1</sup> que resulta em uma alta velocidade de remoção de COT, ao mesmo tempo que uma alta porcentagem de remoção de COT é atingida.

### Fotodegradação de fenol e de clorofenóis

Após a avaliação da influência da agitação da solução durante a fotodegradação solar e vazão de



alimentação do reator artificial, foi avaliada a eficiência de fotodegradação de fenol e dos diferentes clorofenóis frente à reação foto-Fenton utilizando FeOx como mediador, sob irradiação artificial bem como solar nas condições previamente determinadas. A concentração dos compostos-alvo, a concentração de COT e a concentração de íons cloreto foram determinadas durante irradiação de cada um dos compostos separadamente, cujos resultados obtidos durante a irradiação solar estão mostrados na [Figuras 3](#). Apesar de decaimentos muito semelhantes terem sido verificados para a maioria dos compostos, o decaimento de fenol foi mais lento que dos colorofenóis, atingindo remoção total em 20 minutos de irradiação, enquanto que os clorofenóis apresentaram concentrações abaixo dos limites de detecção por volta de apenas 15 minutos.

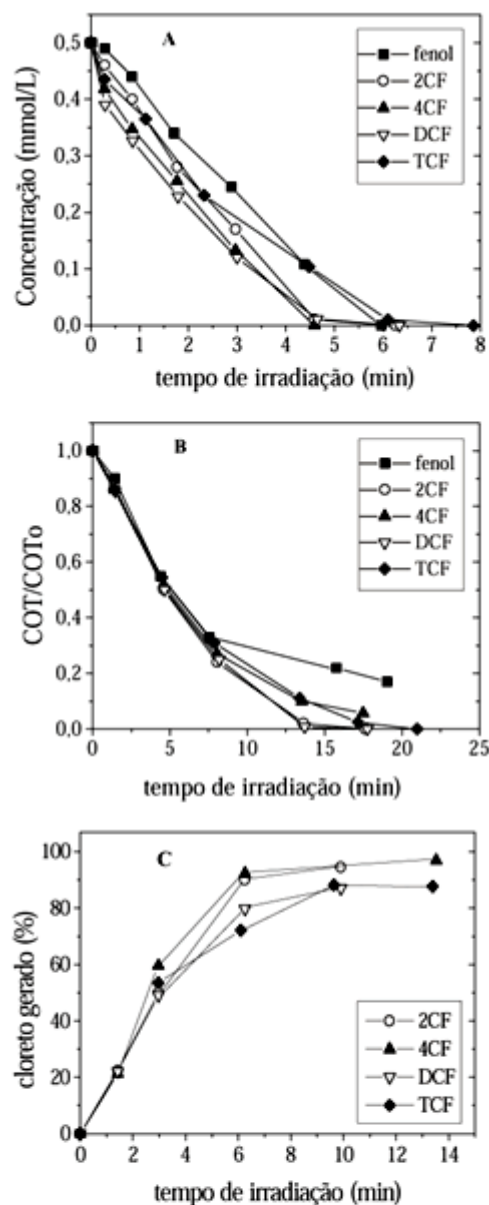


**FIGURA 3 –** Variação da concentração de fenol e dos diferentes clorofenóis remoção de durante fotodegradação solar (A), COT (B) e geração de cloreto (C). Concentrações iniciais: (clorofenóis) =  $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (FeOx) =  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) =  $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .  $I_{\text{média}} = 20 \text{ W m}^{-2}$ .

Nota-se também que os monoclórofenóis apresentam decaimento mais lento que o triclorófenol. A questão da velocidade de degradação de clórofenóis ainda é controversa: alguns trabalhos relatam que a velocidade de degradação diminui conforme se aumenta o número de cloros ligados ao anel aromático em reações de Fenton (na ausência de irradiação), em função de a etapa de hidroxilação (ataque do radical hidroxila) anteceder a descloração.<sup>3, 23</sup> No entanto, nossos resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Davies & Huang<sup>5</sup>, que avaliaram a oxidação fotocatalítica de fenol e clórofenóis utilizando CdS como fotocatalisador, que indicam que a descloração seja a primeira etapa do processo de fotodegradação dos clórofenóis. Estes autores observaram que o composto mais resistente à oxidação foi o fenol, enquanto que a velocidade de oxidação dos clórofenóis aumenta conforme se aumenta a substituição no anel aromático.

Quando se compara a degradação de COT ([Figura 3B](#)) de cada um dos compostos estudados, a semelhança na velocidade de remoção é bastante grande, principalmente nos primeiros 25 minutos de irradiação, possivelmente devido a duas razões. A primeira refere-se ao conteúdo de ferrioxalato, o qual está presente na mesma concentração em todas as amostras ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), o que contribui com 2/3 do conteúdo de COT inicial e portanto é oxidado com a mesma velocidade na presença dos diferentes compostos-alvo. A segunda refere-se à etapa de descloração. Se esta é a primeira etapa na fotodegradação de clórofenóis, após a completa descloração, intermediários semelhantes devem ser gerados, os quais são posteriormente degradados com velocidades semelhantes. A descloração dos diferentes clórofenóis é mostrada na [Figura 3C](#), sendo que porcentagens entre 92 e 95 % são atingidas em 20 minutos para todos os compostos com exceção de 4CF (84 %). No entanto, quando se compara a porcentagem de degradação de COT atingida ao final de 60 minutos de irradiação, maior eficiência de degradação é observada conforme se aumenta o número de cloros no anel aromático.

Comportamento semelhante foi observado quando irradiação artificial foi utilizada ([Figura 4](#)). Neste caso, a remoção total dos diferentes compostos foi atingida em aproximadamente 6,5 minutos com resultados bastante semelhantes para todos os clórofenóis. Os semelhantes decaimentos das concentrações dos diferentes clórofenóis tanto sob irradiação solar como artificial evidencia a não especificidade das espécies oxidantes envolvidas na reação foto-Fenton.<sup>17</sup>



**FIGURA 4 -** Variação da concentração de fenol e dos diferentes clorofenóis durante fotodegradação sob irradiação artificial (A), remoção de COT (B) e geração de cloro (C). Concentrações iniciais: (clorofenóis) =  $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (FeOx) =  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) =  $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .  $I_{\text{média}} = 27 \text{ W m}^{-2}$ .

Quando se comparam os tempos de irradiação necessários para a total remoção dos compostos-alvo sob irradiação solar e artificial, nota-se que os tempos necessários sob irradiação artificial são bem inferiores que os sob irradiação solar. No entanto, deve-se salientar que estes tempos foram calculados conforme a equação 5, correspondentes ao tempo em que a solução foi efetivamente irradiada, e que envolveram tempos totais de experimento bastante superiores e semelhantes ao processo de fotodegradação quando a irradiação solar é utilizada. Deve-se considerar também que a reação de Fenton térmica ocorre na ausência de irradiação, desde que seja liberado  $\text{Fe}^{2+}$  para reagir

com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Além destes fatores, a comparação das duas fontes de irradiação é dificultada devido à diferença na concepção de reator, pois o reator anular com lâmpada apresenta caminho ótico de 8 mm contra 80 mm do reator solar, o que influencia a fotodegradação devido à limitação da penetração da radiação, que ocorre no reator solar, uma vez que apresenta caminho ótico 10 vezes maior. Em trabalho anterior, a influência da profundidade de solução na fotodegradação de ácido dicloroacético sob irradiação solar foi avaliada na faixa de 45 a 140 mm, onde foi observado que um aumento de 45 para 87 mm na profundidade resulta em um decréscimo de 20 % na remoção de COT na mesma concentração de ferrioxalato utilizada no presente trabalho ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).<sup>16</sup>

Observa-se que os tempos necessários para a remoção dos compostos-alvo são bastante inferiores aos necessários para remoção de COT, uma vez que após 15 minutos de irradiação solar, as concentrações de 4CF, DCF e de TCF já estão abaixo dos limites de detecção, enquanto que somente aproximadamente 30 % do conteúdo de COT destes clorofenóis foram removidos. O mesmo comportamento é observado quando a irradiação artificial é utilizada. Esta diferença deve-se principalmente à formação de intermediários orgânicos durante a fotodegradação e também ao conteúdo de oxalato que também são degradados durante o processo.

## **Conclusões**

A agitação magnética da solução durante irradiação solar não exerceu influência marcante na reação de fotodegradação nas condições utilizadas ( $\text{Co FeOx } 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $h = 80 \text{ mm}$ ). Esta característica do sistema foto-Fenton aqui estudado é vantajosa considerando que o sistema sem agitação é mais simples e de menor custo, tornando-se mais atraente para aplicação industrial. No entanto a necessidade de agitação deve ser avaliada em cada caso, pois depende da absorção da amostra.

O aumento da vazão de alimentação do sistema resultou em menor remoção de COT devido a um menor tempo de residência no reator. No entanto, a velocidade de remoção de COT aumenta devido a um mesmo volume ser tratado em um menor tempo. Portanto, existe uma vazão intermediária no sistema com irradiação artificial que resulta em um meio termo alta porcentagem de remoção de COT em um menor tempo (maior velocidade de remoção de COT), a qual é de  $33,4 \text{ mL min}^{-1}$ .

A reação foto-Fenton utilizando ferrioxalato como mediador e irradiação solar ou artificial mostrou-se eficiente para a degradação de fenol e clorofenóis uma vez que é possível degradar totalmente cada um dos compostos testados em até 6.5 minutos com irradiação artificial. A reação tem grande poder de oxidação e mostrou-se bastante inespecífica pois velocidades de degradação bastante semelhantes foram observadas para os diferentes compostos, ainda que a velocidade de degradação de fenol tenha sido levemente inferior à observada para os clorofenóis e que o aumento do número de cloros no anel tenha resultado em um pequeno aumento da velocidade de degradação destes compostos. Portanto, em um efluente que contenha uma série de clorofenóis, é esperado que sejam degradados com velocidades semelhantes.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem à Fapesp pelo auxílio concedido para execução deste trabalho (98/15646-1), pela bolsa de D.F.Modé (99/08307-9) e ao departamento de Química Orgânica do IQ-Araraquara, em especial ao Prof. Dr. Alberto José Cavalheiro, por disponibilizar o cromatógrafo.

### Referências bibliográficas

- 1 ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, v.53, p.51-59, 1999. [ [Links](#) ]
- 2 BALZANI, V.; CARASSITI, V. *Photochemistry of coordination compounds*. London: Academic Press Inc. LTD, 1970. 432p. [ [Links](#) ]
- 3 BENITEZ, F. J.; BELTRAN-HEREDIA, J.; ACERO, J. L.; RUBIO, F. J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v.41, p.1271-1277, 2000. [ [Links](#) ]
- 4 BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Progress*, v.91, p.62-66, 1995. [ [Links](#) ]
- 5 DAVIS, A. P.; HUANG C. P. The removal of substituted phenols by a photocatalytic oxidation process with cadmium sulfide. *Wat. Res.*, v.24, p.543-550, 1990. [ [Links](#) ]
- 6 DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Processos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. A. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. La Plata: Digital Graf., 2001. [ [Links](#) ]
- 7 FAUST, B. C.; ZEPP, R. G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environm. Sci. Technol.*, v.27, p.2517-2522, 1993. [ [Links](#) ]
- 8 FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere*, v.41, p.1137-1147, 2000. [ [Links](#) ]
- 9 HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proc. Royal. Soc.*, v.A235, p.518-536, 1956. [ [Links](#) ]
- 10 KEITH, L. H.; TELLIARD, W. A. Priority pollutants: I – a Perspective view. *Environ. Sci. Technol.*, v.13, p.416-423, 1979. [ [Links](#) ]
- 11 LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, v.93, p.671-698, 1993. [ [Links](#) ]
- 12 LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; APRAH, G.; HARMS, S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere*, v.30, p.9-20, 1995. [ [Links](#) ]
- 13 LU, M. C.; ROAM, G. D.; CHEN, J. N.; HUANG, C. P. Photocatalytic oxidation of dichlorvos in the presence of hydrogen peroxide and ferrous ion. *Wat. Res.*, v.30, p.29-38, 1994. [ [Links](#) ]

- 14 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Photodegradation of water contaminants using potassium ferrioxalate. *J. Adv. Oxid. Technol.*, v.4, p.1-4. 1999. [ [Links](#) ]
- 15 NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Wat. Res.*, v.34, p.895-901, 2000. [ [Links](#) ]
- 16 NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODÉ A. F. Solar photodegradation of organochloride compounds by photo-Fenton reaction. *Chemosphere* (aceito para publicação), 2001. [ [Links](#) ]
- 17 PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.944-951, 1992. [ [Links](#) ]
- 18 SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol.*, v.1, p.18-26. 1996. [ [Links](#) ]
- 19 SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Sol. Energy*, v.56, p.439-444, 1996. [ [Links](#) ]
- 20 SEDLAK, D. L.; ANDREN, A. W. Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. *Environm. Sci. Technol.*, v.25, p.1419-1427, 1991. [ [Links](#) ]
- 21 SEDLAK, D. L.; ANDREN, A. W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environm. Sci. Technol.*, v.25, p.777-782, 1991. [ [Links](#) ]
- 22 TANG, W. Z.; CHEN, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/iron powder system. *Chemosphere*, v.32, p.947-958, 1996. [ [Links](#) ]
- 23 TANG W. Z.; HUANG C. P. Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Chemosphere*, v.33, p.1621-1635, 1996. [ [Links](#) ]
- 24 ZEPP, R. G.; FAUST, B.C.; HOIGNÉ, J. Hydroxyl radicals formation in aqueous reactions (pH3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environm. Sci. Technol.*, v.26, p.313-319, 1992. [ [Links](#) ]
- 25 ZUO, Y.; HOIGNÉ, J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)oxalato complexes. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.1014-1022, 1992. [ [Links](#) ]

Recebido em 30.11.2001

Aceito em 19.03.2002