

## COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (Mn II E Cu II) NA DEGRADAÇÃO DE FENOL

Márcia Regina Assalin\* e Priscila Lima da Silva

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas-SP

Nelson Durán

Núcleo de Ciências Ambientais, Universidade de Mogi das Cruzes, Mogi das Cruzes -SP

Recebido em 3/9/04; aceito em 25/4/05; publicado na web em 10/8/05

COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF OZONATION AND CATALYTIC OZONATION (Mn II AND Cu II) IN PHENOL DEGRADATION. This paper discusses the results obtained with homogeneous catalytic ozonation [Mn (II) and Cu (II)] in phenol degradation. The reduction of total phenols and total organic carbon (TOC) and the ozone consumption were evaluated. The efficiency in phenol degradation (total phenol removal) at pH 3, with the catalytic process (Mn (II)), increased from 37% to 55% while the TOC removal increased from 4 to 63% in a seven-minute treatment. The ozonation process efficiency at pH 10 was 43% and 39% for phenol and TOC removal, respectively. The presence of both metallic ions ( $Mn^{2+}$  and  $Cu^{+2}$ ) in the ozonation process resulted in a positive effect.

Keywords: catalytic ozonation; metallic ions; phenol.

### INTRODUÇÃO

O ozônio reage rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos tipicamente presentes em efluentes industriais. Os subprodutos formados nessas reações de oxidação são geralmente compostos oxigenados de massa molecular reduzida (como ácidos orgânicos, cetonas e aldeídos), mais polares, hidrofílicos e biodegradáveis que seus precursores. O fato de tais compostos serem refratários à oxidação por ozônio, impede que a mineralização completa do efluente seja atingida constituindo, assim, uma das principais limitações deste processo<sup>1-4</sup>.

Inúmeros processos oxidativos avançados (POAs), tais como  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3$ /metais (ozonização catalítica), têm sido desenvolvidos numa tentativa de aumentar a eficiência do processo de ozonização. Esses processos são caracterizados pela formação do radical hidroxila ( $\cdot OH$ ), que reage com a maioria das moléculas orgânicas com constantes reacionais da ordem de  $10^6 - 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ <sup>1,2</sup>.

Dentro deste contexto, a ozonização catalítica (homogênea ou heterogênea) tem sido apontada, na literatura especializada, como sendo uma tecnologia de oxidação bastante promissora, aplicada à remoção de compostos orgânicos usualmente refratários aos tradicionais processos de oxidação<sup>5</sup>.

Numerosos metais (Fe, Mn, Ni, Co, Zn e Cr) sob várias formas (sais ou metais reduzidos, óxidos ou metais suportados) são citados na literatura como possíveis catalisadores do processo de ozonização<sup>6</sup>. De maneira geral, a ozonização catalítica possibilita a otimização do processo convencional, tendo em vista que a aplicação deste processo em meio ácido é bastante limitada devido à elevada estabilidade do ozônio.

A adição de metais no processo de ozonização resulta em aumento na razão de degradação da carga orgânica, redução do consumo de ozônio, além de evitar que determinados ânions (como carbonatos e bicarbonatos) interfiram na eficiência de oxidação

dos radicais hidroxilas eventualmente formados no processo<sup>5,7-9</sup>. Diversos trabalhos relatam a utilização de inúmeros sais metálicos na ozonização de efluentes<sup>9-14</sup>. Hewes e Davinson<sup>9</sup> mostraram que a ozonização de efluentes na presença de Fe (II), Mn (II), Ni (II) e Co (II) resultou num aumento da eficiência de remoção de carbono orgânico total, em comparação ao processo de ozonização convencional (sem adição de catalisadores)<sup>9</sup>.

Andreozzi *et al.*<sup>10</sup> ozonizaram soluções aquosas de ácido oxálico ( $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de íons  $Mn^{+2}$  em diferentes concentrações e observaram que o íon metálico é realmente capaz de catalisar o processo de ozonização, embora diversos fatores possam influenciar a atividade catalítica do processo, como por ex., o pH do meio reacional. De acordo com os autores, o íon  $Mn^{+2}$  leva à formação de um complexo entre o ácido oxálico e a espécie  $Mn^{+3}$ , dando origem a um composto intermediário que pode ser facilmente oxidado pelo ozônio (Figura 1)<sup>10</sup>.



Figura 1. Esquema simplificado para o mecanismo para reação de oxidação química pelo ozônio na presença do catalisador ( $Mn^{+2}$ ). Adaptada da ref. 10

Gracia *et al.*<sup>15</sup> estudaram a influência de íons metálicos ( $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) na eficiência do processo de ozonização no tratamento de soluções contendo ácidos húmicos. Dentre os íons me-

\*e-mail: massalin@iqm.unicamp.br

tálicos estudados, o íon  $Mn^{+2}$  apresentou os melhores resultados, seguido pelo íon  $Ag^+$ .

Ma e Graham<sup>11</sup> estudaram a degradação da atrazina por ozônio utilizando três diferentes concentrações do íon  $Mn^{II}$  (0,5, 1,0 e 1,5  $mg\ L^{-1}$ ). A razão de degradação da atrazina na presença do catalisador foi maior que aquela obtida pelo processo de ozonização somente. A razão de degradação do contaminante foi pouco afetada pela concentração do catalisador, o que significa que uma pequena dose do íon pode ser suficiente para uma razão de oxidação eficiente<sup>11</sup>.

Ni *et al.*<sup>12</sup> avaliaram o efeito catalítico de diversos íons metálicos ( $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Ti^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ) na ozonização do 2-diclorofenol (0,778  $mmol\ L^{-1}$ ). Dentre todos os íons utilizados, o  $Mn^{+2}$  foi o mais eficiente na degradação do 2-diclorofenol nas condições estudadas, seguido pelo  $Ti^{+2}$  e  $Fe^{+2}$ . A remoção de carbono orgânico total aumentou de 11 para 38% na presença de 1  $mg\ L^{-1}$  de  $MnSO_4$  em 20 min de ozonização<sup>12</sup>.

Arslan *et al.*<sup>16</sup> compararam a eficiência dos processos  $O_3/Mn^{+2}/pH\ 3$  e  $O_3/H_2O_2/pH\ 7,5$  na descoloração e remoção de DQO de um efluente têxtil sintético, preparado pela mistura de seis corantes reativos, sendo o pH deste efluente sintético igual a 10,9. Experimentos preliminares de otimização do processo foram realizados para indicar o pH e as doses de  $H_2O_2$  e  $Mn^{+2}$  ideais. A cinética de descoloração para o processo  $O_3/Mn^{+2}/pH\ 3$  (ozonização catalítica) foi maior, embora a completa descoloração tenha sido atingida após 30 min de tratamento, para ambos os processos. A remoção de COD (carbono orgânico dissolvido) não foi significativa, sendo as porcentagens de remoção encontradas iguais a 11 e 6% para os processos  $O_3/H_2O_2/pH\ 7,5$  e ozonização catalítica, respectivamente. O efeito da adição do metal como catalisador do processo pode ter sido ocultado pela complexidade da matriz estudada, resultando em vários efeitos competitivos pelos radicais hidroxilas formados<sup>16</sup>.

Dentro do contexto de poluição ambiental, os fenóis são bastante relevantes. Representam a maior classe de poluentes orgânicos oriundos de diversas atividades industriais, tais como química, têxtil, plástica, farmacêutica, metalúrgica, refinarias de óleo, produção de pesticidas, resinas, papéis e explosivos<sup>17,18</sup>, sendo recalcitrantes à biodegradação e tóxicos à maioria dos microrganismos. Neste trabalho comparou-se a eficiência do processo de ozonização (via ozônio molecular e radical hidroxila) com a ozonização catalisada pelos íons  $Mn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  na degradação de fenol. Ácidos e aldeídos de baixo peso molecular têm sido identificados como os principais subprodutos da oxidação química de compostos fenólicos. Um exemplo típico é a formação de ácido oxálico, tipicamente refratário aos processos convencionais de oxidação química.

A eficiência dos processos foi avaliada pela razão de degradação do contaminante (medido como fenóis totais) e remoção de carga orgânica (carbono orgânico total - COT) em função do consumo de ozônio.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Solução padrão

Foram utilizadas soluções aquosas de fenol em uma concentração de 0,8  $mmol\ L^{-1}$ .

### Controle analítico

As medidas de pH foram determinadas utilizando-se o aparelho Orion modelo EA 940 da Cole Parmer, com eletrodo de vidro combinado, da mesma marca. Carbono Orgânico Total foi determinado utilizando um equipamento Shimadzu -TOC 5000, de acordo com a

metodologia APHA<sup>19</sup>. A determinação de fenóis totais foi estimada colorimetricamente segundo o método Folin - Ciocalteu (APHA)<sup>19</sup>.

### Produção e medida de ozônio

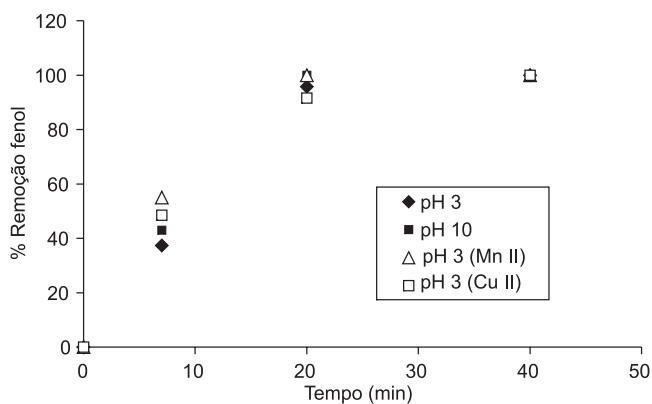
O ozônio foi gerado a partir de oxigênio puro, utilizando-se um ozonizador marca OZOCAV ZT-2 (Inter Ozone Ingenieria Ecológica, Santiago-Chile), instalado no próprio laboratório. Este equipamento tem capacidade para gerar ozônio a taxas entre 0,20 a 0,70  $g\ h^{-1}$ . O sistema utilizado para medida de ozônio (produzido e consumido) foi previamente descrito por Kunz e colaboradores<sup>20</sup>. Neste sistema um espectrofotômetro (258 nm) é interfaceado a um microcomputador, cujo programa de gerenciamento de interface permite fazer, além da aquisição e monitoramento dos dados, o tratamento das curvas (absorbância x tempo) que indicam a variação da concentração de ozônio proveniente do reator por unidade de tempo. O programa é capaz de calcular a concentração inicial de  $O_3$  através da Lei de Beer ( $\epsilon=2800\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ ) fazendo-se passar a mistura oxigênio-ozônio pela célula de fluxo. A intervalos de tempo previamente selecionados pelo usuário, os dados da curva são integrados e a quantidade de ozônio consumido é determinada para os intervalos selecionados<sup>20</sup>.

### Ozonização

As soluções de fenol (0,8  $mmol/L$ ) foram submetidas aos processos de ozonização convencional e catalítico. A ozonização convencional foi realizada em dois diferentes pHs (3 e 10), ajustados pela adição de soluções aquosas de  $H_2SO_4$  (2  $mol\ L^{-1}$ ) e  $NaOH$  (2  $mol\ L^{-1}$ ), respectivamente. Os processos catalisados foram realizados somente em pH 3 na presença de 1  $mg\ L^{-1}$  do íon metálico, obtidos a partir de soluções aquosas dos respectivos sais ( $CuCl_2$  e  $MnCl_2$ ). O processo catalítico foi realizado apenas em meio ácido com objetivo de priorizar a reação com fenol e comparar com a eficiência do processo de ozonização convencional em meio alcalino.

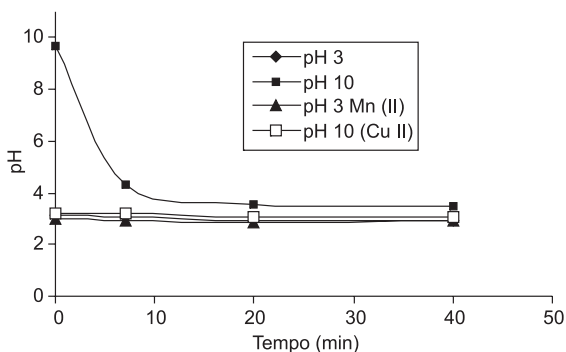
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fenóis são ácidos orgânicos fracos, facilmente desprotonados em meio alcalino, o que leva à formação do ânion fenolato. Com a desprotonação do fenol ( $pK_a = 10$ ) a velocidade da reação de ozonização aumenta consideravelmente, o que pode ser demonstrado pela diferença existente entre as constantes reacionais ozônio-fenol ( $1,3 \times 10^3\ dm^3\ mol^{-1}\ L^{-1}$ ) e ozônio-ânion fenolato ( $1,4 \times 10^9\ dm^3\ mol^{-1}\ L^{-1}$ )<sup>22</sup>. As diferenças entre as velocidades reacionais ocorrem devido a dois fatores: aumento da concentração dos íons hidroxila em meio alcalino (capazes de iniciar a decomposição do ozônio) e aumento da carga negativa do composto orgânico, o que o torna mais reativo. A Figura 2 mostra a remoção de fenol pelos diferentes processos de ozonização estudados em diferentes períodos de tratamento. Após 7 min, a eficiência de remoção de fenol em meio alcalino (pH 10) foi de 43%, sendo que em menos de 20 min de tratamento todo o fenol foi degradado. Em meio ácido (pH 3), observou-se 37% de remoção do poluente em 7 min de tratamento. O processo mais efetivo para a remoção de fenol foi  $O_3/pH\ 3/Mn^{II}$ . A presença dos íons  $Mn^{+2}$  resultou num aumento da eficiência de 12 e 18% em relação aos processos  $O_3/pH\ 10$  e  $O_3/pH\ 3$ , respectivamente para um mesmo período de tratamento (7 min). Este resultado é muito importante, se considerarmos as limitações do processo de ozonização em meio ácido. A presença dos íons  $Cu^{+2}$  resultou numa diminuição da velocidade de degradação do fenol, resultando em apenas 20% de remoção após 7 min de tratamento.



**Figura 2.** Remoção de Fenol (%) pelos processos de ozonização:  $O_3/pH\ 3$ ;  $O_3/pH\ 10$ ;  $O_3/pH\ 3/Mn\ II$  e  $O_3/pH\ 3/Cu\ II$  ( $C_0 = 0,8\ mmol\ L^{-1}$ )

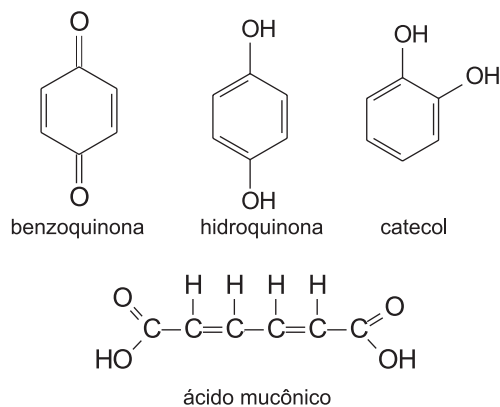
A variação do pH do meio reacional em função do período de ozonização é mostrada na Figura 3. Os resultados indicam que, independentemente do processo utilizado, compostos ácidos são formados, principalmente nos instantes iniciais do tratamento, o que é facilmente observado no processo  $O_3/pH\ 10$ .



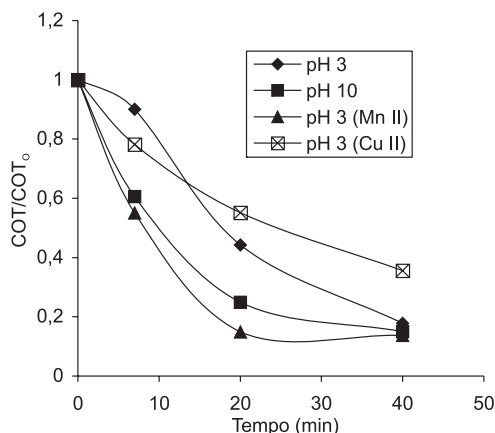
**Figura 3.** Variação do pH em função do tempo nos processos de ozonização estudados ( $O_3/pH\ 3$ ;  $O_3/pH\ 10$ ;  $O_3/pH\ 3/Mn\ II$  e  $O_3/pH\ 3/Cu\ II$ )

De acordo com Mvula e Sonntag<sup>21</sup>, os principais produtos da ozonólise de fenol são hidroquinona, catecol, 1,4-benzoquinona e cis-cis ácido mucônico (Figura 4). As quantidades encontradas para cada um desses produtos são dependentes do pH em que a ozonização foi efetuada. Por ex., em pH 10 é possível encontrar-se até 20% de catecol, enquanto que em pH 3, a quantidade encontrada é de 4,8%. A formação de hidroquinona e 1,4-benzoquinona durante o processo de ozonização leva a um aumento de toxicidade. Isto demonstra que a completa mineralização do composto é desejada não apenas para garantir a destruição do poluente, mas também para evitar que compostos mais tóxicos sejam formados em função do tratamento aplicado<sup>21</sup>.

A Figura 5 apresenta a remoção de carga orgânica expressa em termos de COT pelos processos de ozonização estudados. O efeito catalítico do íon  $Mn^{+2}$  na degradação de fenol foi muito significativo. Em apenas 7 min de tratamento, a eficiência aumentou de 4 (pH 3) para 63% (pH 3/Mn (II)), sendo mais eficiente que a ozonização realizada em meio alcalino (39%) na ausência de Mn (II). Entretanto, o efeito catalítico do íon  $Cu^{+2}$  na remoção de carga orgânica foi menos significativo, sendo obtido apenas 22% de remoção em 7 min de tratamento. Após 40 min de tratamento, a máxima eficiência de remoção obtida foi 88% pelo processo  $O_3/Mn\ (II)$ . A diferença entre a intensidade catalítica resultante da adição de íons  $Cu^{+2}$  e  $Mn^{+2}$  pode ser explicada por meio de um dos



**Figura 4.** Principais produtos formados na ozonólise de fenol. Baseada na ref. 21



**Figura 5.** Remoção de carga orgânica ( $COT/COT_0$ ) em função do período de tratamento pelos processos de ozonização estudados

mecanismos reacionais apresentados na literatura. Os íons  $Mn^{+2}$  são capazes de decompor o  $O_3$  molecular mais efetivamente que os íons  $Cu^{+2}$ , resultando em aumento na razão de formação do radical hidroxila, principalmente em meio ácido. É bem estabelecido na literatura que íons metálicos podem iniciar o processo de decomposição do ozônio em meio aquoso levando à formação do radical hidroxila. Os íons presentes na solução iniciam a decomposição do ozônio pela geração do radical  $O_2^{\cdot-}$ . A transferência de um elétron do radical  $O_2^{\cdot-}$  para a molécula de ozônio leva à formação de  $O_3^{\cdot-}$  e, conseqüentemente, do radical hidroxila ( $OH^{\cdot}$ )<sup>14</sup>, de acordo com outra hipótese mecanística para o aumento da eficiência do processo de ozonização catalisado por íons é possível a formação de complexos entre o metal e as moléculas orgânicas, que são posteriormente oxidadas<sup>22</sup>.

O ozônio consumido em cada um dos processos estudados foi determinado. Observou-se que a presença dos íons metálicos foi capaz de reduzir o consumo de ozônio necessário para degradação do contaminante. O consumo de ozônio pelos processos catalisados pelos íons  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e convencional foi 149, 198 e 229  $mg\ L^{-1}$ , respectivamente. Isto indica que a presença do metal de transição influencia o processo de decomposição do ozônio em meio aquoso, sendo necessária menor carga de ozônio para degradação do poluente, o que o torna um processo bastante interessante do ponto de vista econômico<sup>12</sup>.

Comparando-se os resultados obtidos pelos processos catalisados por Mn (II) e Cu (II) observou-se que o íon  $Mn^{+2}$  foi o mais eficiente na degradação de fenol, principalmente para remoção de carga orgânica. A remoção de carga orgânica (COT/

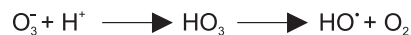


Figura 6. Mecanismo proposto para decomposição catalítica do ozônio

COT<sub>0</sub>) pelo processo convencional (pH 3) atinge pouco mais de 50%, enquanto que no processo catalisado pelo íon Mn<sup>+2</sup> foi superior a 80%. Resultados similares foram obtidos por Ni *et al.*<sup>12</sup> na ozonização catalítica do 2-clorofenol. Dentre os íons estudados, Mn<sup>+2</sup> apresentou maior eficiência na degradação do 2-clorofenol. Alguns trabalhos encontrados na literatura descrevem mecanismos de ozonização de ácido oxálico e glicoxálico utilizando Mn<sup>+2</sup> como catalisador em um processo homogêneo, sugerindo que os mecanismos seguidos pelo processo catalisado e não catalisado em um mesmo valor de pH são diferentes, o que foi comprovado através da identificação dos subprodutos formados<sup>10</sup>.

Quanto à remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização na presença de Cu (II) observou-se que o processo é bastante ineficiente. Embora ocorra degradação do fenol, os compostos intermediários formados são provavelmente mais resistentes à oxidação química em comparação com o composto precursor.

## CONCLUSÕES

O efeito catalítico dos íons Mn<sup>+2</sup> e Cu<sup>+2</sup> na ozonização de fenol foi estudado. A presença do íon Mn<sup>+2</sup> aumentou significativamente a razão de degradação do fenol e reduziu o consumo de ozônio comparativamente aos processos convencionais (via ozônio molecular e radical hidroxila). A remoção de carga orgânica (COT) aumentou de 4 (pH 3) para 63% (pH 3/Mn (II)) em apenas 7 min de tratamento, enquanto que o consumo de ozônio foi reduzido de 229 para 129 mg L<sup>-1</sup> na presença do catalisador. O efeito catalítico do íon Cu<sup>+2</sup> foi menos significativo na degradação do fenol.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Tong, S. P.; Leng, W. H.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N.; *Ozone: Sci. Eng.* **2002**, *24*, 117.
2. Canton, C.; Esplugas, S.; Casado, J.; *Appl. Catal., B* **2003**, *43*, 139.
3. Andreatti, R.; Marotta, R.; Sanchirico, R.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2000**, *75*, 59.
4. Tong, S. P.; Liu, W. P.; Leng, W. H.; Zhang, Q. Q.; *Chemosphere* **2003**, *50*, 1359.
5. Park, J. S.; Choi, H.; Cho, J.; *Water Res.* **2004**, *28*, 2285.
6. Legube, B.; Leitner, N. K. V.; *Catal. Today* **1999**, *53*, 61.
7. Beltrán, F. J.; Rivas, F. J.; Montero-de-Espinosa, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3218.
8. Sunder, M.; Hempel, D. C.; *Water Res.* **1997**, *31*, 33.
9. Hewes, C. G.; Davinson, R. R.; *Water AIChE Symposium Series* **1972**, *69*, 71.
10. Andreatti, R.; Insola, A.; Caprio, V.; D'Amores, M. G.; *Water Res.* **1992**, *26*, 917.
11. Ma, J.; Graham, N. J. D.; *Ozone: Sci. Eng.* **1997**, *19*, 227.
12. Ni, C. H.; Chen, J. N.; Yang, P. Y.; *Water Sci. Technol.* **2002**, *47*, 77.
13. Beltrán, F. J.; Rivas, F. J.; Montero-de-Espinosa, R.; *Appl. Catal., B* **2002**, *39*, 221.
14. Kasprzyk-Hordern, B.; Ziótek, M.; Nawrocki, J.; *Appl. Catal., B* **2003**, *46*, 639.
15. Gracia, R.; Cortés, S.; Sarasa, J.; Ormad, P.; Ovelleiro, J. L.; *Ozone: Sci. Eng.* **1999**, *22*, 461.
16. Arslan, I.; Akmehtmet-Balcioglu, I.; Tuhkanen, T.; *Water Sci. Technol.* **2000**, *42*, 13.
17. Paula, M.; Schie, V.; Young, L. Y.; *Appl. Environ. Microbiol.* **1998**, *64*, 2432.
18. Zilli, M.; Converti, A.; Lodi, A.; Del Borghi, M.; Ferraiolo, G.; *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, *41*, 693.
19. APHA; *Standard methods for examination of water and wastewater*, 18<sup>th</sup> ed., Am. Publ. Health Ass.: New York, 1992.
20. Kunz, A.; Freire, R. S.; Rowedder, J. J. R.; Durán, N.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 425.
21. Mvula, E.; von Sonntag, C.; *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1749.
22. Pines, D. S.; Reckhow, D. A.; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4046.