

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
CAMPUS ARAPIRACA
QUÍMICA - LICENCIATURA

CARMEN LÚCIA DIAS DE VASCONCELOS

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO FENOL POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS (POAs)

ARAPIRACA

2023

Carmen Lúcia Dias de Vasconcelos

Estudo da degradação do fenol por Processos de Oxidativos Avançados (POAs)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Química da Universidade Federal de
Alagoas, como requisito parcial à obtenção do
título de Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Del Colle

Arapiraca

2023



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
Biblioteca Setorial *Campus Arapiraca* - BSCA

V331e Vasconcelos, Carmen Lúcia Dias de
Estudo da degradação do fenol por Processos Oxidativos Avançados (POAs) /
Carmen Lúcia Dias de Vasconcelos. – Arapiraca, 2023.
36 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Del Colle.
Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Federal
de Alagoas, *Campus Arapiraca*, Arapiraca, 2023.
Disponível em: Universidade Digital (UD) – UFAL (*Campus Arapiraca*).
Referências: f. 34-36.

1. Processos Oxidativos Avançados (POAs). 2. Fotoquímicos. 3. Fenol -
Degradação. I. Del Colle, Vinícius. II. Título.

CDU 54

Carmen Lúcia Dias de Vasconcelos

Estudo da degradação do fenol por Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Química da Universidade Federal
de Alagoas, como requisito parcial à obtenção
do título de Licenciatura em Química.

Data de aprovação: 05/12/2023.

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
 VINICIUS DEL COLLE
Data: 15/12/2023 15:33:28-0300
Verifique em <https://validar.it6.gov.br>

Prof. Dr. Vinicius Del Colle
Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Campus Arapiraca
(Orientador)

Documento assinado digitalmente
 ADEILDO JUNIOR DE OLIVEIRA
Data: 15/12/2023 14:40:27-0300
Verifique em <https://validar.it6.gov.br>

Prof. Dr. Adeílto Júnior de Oliveira
Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Campus Arapiraca
(Examinador)

Documento assinado digitalmente
 MARCELO CAPISTRANO COSTA
Data: 12/12/2023 09:08:45-0300
Verifique em <https://validar.it6.gov.br>

Me. Marcelo Capistrano Costa
Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Campus Arapiraca
(Examinador)

Ao meu pai eterno, Sr. Deus! O qual Senhor és
toda glória e misericórdia sempre Senhor!
Amém! Gratidão Senhor!!!

Para mim, Carmen Lúcia Dias de Vasconcelos,
menina, mãe e mulher, que por ser sempre
determinada, teimosa, guerreira e que jamais,
jamais desiste de seus sonhos. Obrigada meu
amor!! Te amo!! Força sempre...

AGRADECIMENTOS

Ao meu ilustre Dr. Mestre e Prof. Vinicius Del Colle, onde disponibilizou sua honrosa orientação, paciência e comprometimento durante toda a pesquisa, Gratidão sempre!!! Obrigada mestre.

Aos componentes e docentes, que fazem parte desta instituição grandiosa, Universidade Federal de Alagoas (UFAL), do Campus Arapiraca - AL, a palavra que me rege é “Gratidão”! Por todo conhecimento adquirido perante todo período da docência vivido nesta instituição, a qual me presenteei com alguns irmãos pra vida, a Srta. Prof. Greicy Kelle Soares do Nascimento, o Sr. Prof. Alex Júnior e o Sr Mestre e. Prof. Marcelo Capistrano. Gratidão!!! por suas amizades.

Agradeço eternamente e constantemente as minhas filhas amadas e genistas: Kamilla Abely, Alice Abely, Mabel Abely, Abelly Rayssa e Isabel Abely. Por estarem sempre do meu lado em todos os momentos de minha jornada acadêmica e que fazem meu dia a dia sempre melhor. Te Amo meus amores.

RESUMO

O fenol tem um grande valor considerável na área industrial, sendo um composto aromático que possui em suas propriedades estruturais uma grande importância, podendo ser encontradas em uma vasta variedade de produtos, como medicamentos e agroquímicos. Por ser um contaminante ambiental de difícil remoção pelos métodos convencionais de tratamentos de água, a sua presença em ambientes aquáticos têm demandado a busca por novas tecnologias para sua degradação. O presente trabalho tem como objetivo realizar a degradação do fenol por meio dos processos oxidativos avançados (POAs) em conjunto com o uso de ensaios fotoquímicos por irradiação ultravioleta (UV). O estudo avaliou a degradação fotoquímica, e respectivas combinações empregando H_2O_2 como oxidante. Os ensaios foram realizados em reator de vidro munido de lâmpada UV de 13 W com emissão em 254 nm usada nos ensaios fotoquímicos. Todos os testes mostraram que houve mudanças na estrutura do fenol com prováveis formações de subprodutos degradando o fenol. Os radicais hidroxilas formados durante as reações foram os principais agentes responsáveis pela formação de subprodutos.

Palavras-chave: Degradação; fenol; fotoquímicos; processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

Phenol has considerable value in the industrial area, being an aromatic compound that has great importance in its structural properties and can be found in a wide variety of products, such as medicines and agrochemicals. As it is an environmental contaminant that is difficult to remove using conventional water treatment methods, its presence in aquatic environments has demanded the search for new technologies for its degradation. The present work aims to perform the degradation of phenol through advanced oxidative processes (AOPs) in conjunction with the use of photochemical tests using ultraviolet (UV) irradiation. The study evaluated photochemical degradation and respective combinations using H₂O₂ as an oxidant. The tests were carried out in a glass reactor equipped with a 13 W UV lamp with 254 nm emission used in the photochemical tests. All tests showed that there were changes in the phenol structure with probable formations of by-products degrading the phenol. The hydroxyl radicals formed during the reactions were the main agents responsible for the formation of byproducts.

Keywords: Degradation; phenol; photochemical; advanced oxidative processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de oxidação do fenol por Dvlin e Harris	15
Figura 2 - Reator utilizado nos ensaios	19
Figura 3 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.	20
Figura 4 - Recorte da varredura espectral.....	21
Figura 5 - Absorbâncias do fenol nos tempos de 0 a 60 minutos no comprimento de onda de 270nm.	22
Figura 6 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.	23
Figura 7 - Varredura Espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm. ...	23
Figura 8 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.	24
Figura 9 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.	24
Figura 10 - Recorte da varredura espectral.....	25
Figura 11 - Recorte da varredura espectral.....	25
Figura 12 - Recorte da varredura espectral.....	26
Figura 13 - Recorte da varredura espectral.....	26
Figura 14 - Absorbâncias do fenol nos tempos de 0 a 60 minutos no comprimento de onda de 270nm.	27
Figura 15 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm. ..	28
Figura 16 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm. ..	28
Figura 17 - Recorte da varredura espectral.....	29
Figura 18 - Recorte da varredura espectral.....	29
Figura 19 - Absorbâncias do fenol nos tempos de 0 a 60 minutos no comprimento de onda de 270 nm.	30
Figura 20 - Absorbâncias do fenol nos tempos de 0 a 60 minutos no comprimento de onda de 270nm.	31
Figura 21 - Gráfico Normalizado	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coeficientes de absortividade molar em meio aquoso	16
Tabela 2 - Ensaios fotoquímicos.....	19

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 Fenol.....	12
2.2 A importância da degradação para os Fármacos.....	12
2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	13
2.4 Fotoquímica.....	15
3 OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo Geral.....	17
3.2 Objetivos específicos.....	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 Reagentes e materiais.....	18
4.2 Considerações Gerais.....	18
4.3 Ensaio Fotoquímico.....	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1 Estudo da degradação do fenol com uso da Lâmpada UV.....	20
5.2 Estudo da degradação do fenol com uso da lâmpada UV + H ₂ O ₂ 2; 4; 8; 12 equivalentes respectivamente.....	22
5.3 Estudo da degradação do fenol com uso da lâmpada UV + 35 °C e 45°C em combinação com 4 equivalentes de H ₂ O ₂ respectivamente.....	27
6 CONCLUSÃO.....	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

Os fenóis são compostos que possuem o grupo hidroxila (OH) ligado a um anel benzênico. Estudos indicam que a ingestão de fenol pode causar queimação na garganta e inflamação gastrointestinal grave a depender de quanto foi ingerida. Sua inalação pode provocar irritação pulmonar e edema, e também, quando exposto ao contato com a pele, pode provocar desde irritações sérias até queimaduras e feridas. O fenol, em altas concentrações, pode vir a provocar hemólise no sangue e ação paralisante dos mecanismos neuromusculares, levando o órgão contaminado à falência e, conseqüentemente à morte do indivíduo (SILVA e COLLINS, 2011).

De acordo com Leouifoudi *et al.* (2014), uma das características do fenol é a sua difícil degradação e por ser tratar de um composto altamente tóxico pode causar grandes danos ao meio ambiente quando às águas oriundas de indústria onde o fenol é descartado nos efluentes que não tem um monitoramento adequado torna-se um problema cada vez maior à natureza. Outro problema que não deve ficar de fora são os tratamentos de efluentes domésticos, pois o fenol presente em produtos de limpeza em desinfetantes, antissépticos bucais e hospitalares, na fabricação de medicamentos, plásticos, corantes, entre outras aplicações são descartados e excretados vindo a contaminar os efluentes domésticos (LEOUIFOUDI *et al.*, 2014). O órgão oficial de controle que tem a finalidade de fiscalizar e controlar este descarte trata-se da Agência Nacional de Águas (ANA) que é um órgão do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) conforme a resolução CONAMA 393/07.

Desta forma torna-se fundamental a busca por alternativas que sejam eficientes no tratamento desse efluente. Ainda, De acordo com Bustos *et al.* (2019) os processos de oxidação avançada (POAs) constituem soluções de baixo custo de implementação, são eficientes na degradação de compostos orgânicos, de difícil degradação, podendo vir a mineralizar o composto fenólico entre outros.

Pouco se têm pesquisado os processos de oxidação avançados e ainda há muito a se descobrir sobre este processo apesar de se mostrarem importantes ferramentas na degradação de compostos de difícil degradação para o uso em escala industrial. Ainda existem muitas incertezas sobre o mecanismo químico exato, custo e viabilidade dos equipamentos e do processo. Todavia, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na tentativa de elucidar não só os mecanismos das reações, como também sua eficiência em relação aos diferentes processos oxidativos avançados e seu modelamento matemático (YOUNG e JORDAN, 1995).

O presente trabalho tratou na investigação e a influência da lâmpada UV em conjunto com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na eficiência de degradação fotoquímica de fenol em solução aquosa utilizando peróxido de hidrogênio em conjunto com uma fonte de radiação UV.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Fenol

Também chamado de hidroxibenzeno, é o composto fenólico mais simples entre todos compostos fenólicos, com fórmula molecular C_6H_5OH , formado basicamente pela ligação de um anel aromático com uma molécula de hidróxido, todos compostos fenólicos são denominados a partir do fenol. Substância líquida ou sólidas, incolores, com pontos de fusão baixo, e pontos de ebulição relativamente elevados devido as ligações de hidrogênio presentes (BARBOSA *et al.*, 2020). A maioria dos compostos fenólicos são insolúveis ou de baixa solubilidade em água, com exceção do fenol, que possui solubilidade de 9,3 g de a 25 °C, devido as ligações do hidrogênio com este solvente (BARBOSA *et al.*, 2020). Todavia, os fenóis são relativamente ácidos, sendo que a constante de ionização do fenol é $K_a = 1,1 \times 10^{-10}$ (BARBOSA *et al.*, 2020).

O fenol e seus compostos derivados são contaminantes orgânicos refratários recalcitrantes, advém principalmente em efluentes industriais; como os provenientes das refinarias de petróleo; indústrias petroquímicas, produção de agroquímicos, cerâmicas, fármacos, corantes, plásticos, detergentes, nylon, explosivos e de resinas (KOIKE *et al.*, 2021). É um composto altamente tóxico, podendo vir a causar reações carcinogênicas e mutagênicas ao ser humano e fauna aquática, mesmo estando em baixa concentração. Além disso, possui alta estabilidade e solubilidade em meio aquoso (HAYYAN *et al.*, 2020), é considerado um contaminante de difícil degradação e difícil remoção dos corpos hídricos (HAYYAN *et al.*, 2020). Por ser um composto refratário, possui elevada possibilidade de contaminar as já águas tratadas com sistemas convencionais de tratamento de água para abastecimento, e assim, ao contato com cloro da água tratada pode vir a torna-se ainda mais tóxico pois é capaz de formar compostos carcinogênicos como clorofenóis e policlorofenóis, podendo causar graves problemas de saúde, atingindo sistemas nervoso, circulatório e prejudicando a formação de células do sanguíneas (ARAÑA *et al.*, 2020).

2.2 A importância da degradação para os fármacos

Assim como o fenol é considerado um orgânico altamente tóxico para o meio ambiente e de difícil degradação, alguns fármacos também podem contaminar o meio ambiente pois não são completamente absorvidos pelas pessoas que a consomem e então são excretados para o

meio ambiente. Vale salientar que o processo oxidativo avançado é de grande valia para a mineralização dos compostos derivados dos fármacos.

Estudos sobre a presença de fármacos no ambiente datam desde a década de 70 e foram realizados por Garrison e colaboradores e Hignite e Azarnoff. Em suas análises foram encontrados presença de ácido clofibríco, metabólito dos clofibrato e etofibrato, na faixa de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$, em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) nos Estados Unidos. Tendo como principal rota de contaminação de resíduos de fármacos no ambiente o descarte nos esgotos domésticos. Porém, também outros meios de contaminação são os efluentes de indústrias farmacêuticas, efluentes rurais, além da presença de fármacos no esterco animal utilizado para adubação de solos e a disposição inadequada de fármacos após expiração do prazo de validade. Todavia, grande parte dos fármacos que chega às ETE é através de excreção metabólica após prescrição na medicina humana ou veterinária. Os resíduos seguem com o esgoto bruto para as ETE onde são, na maioria dos casos, submetidos a processos convencionais de tratamento (CASTIGLIONI *et al.*, 2006). Então, os processos convencionais a que são submetidos os esgotos domésticos, baseados na degradação biológica dos contaminantes, não são eficientes para a completa remoção de fármacos residuais, comprovado por diversos estudos que mostram a presença desse tipo de contaminante em efluentes de ETE (HIRSCH *et al.*, 1999). De acordo com Hirsch (1999), fármacos de diversas classes terapêuticas, como antibióticos, hormônios, anti-inflamatórios, analgésicos, entre outros, têm sido detectados em esgoto doméstico, águas superficiais e subterrâneas em concentrações na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ em várias partes do mundo.

2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Define-se a oxidação química como um processo no qual elétron é removido de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação. As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como H_2O_2 é termodinamicamente espontânea, porém, é cineticamente lenta. Contudo, na presença de radicais livres altamente oxidantes como o radical hidroxil, $\bullet\text{OH}$, podem ser obtidas taxas de reação de um milhão a um bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos (DEZOTTI, 1998). Todo o processo oxidativo avançado (POA) precisa essencialmente que ocorra a geração destes radicais. Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (DEZOTTI, 1998). Os radicais podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto alvo. Hidrocarbonetos alifáticos são susceptíveis a reações de abstração de

hidrogênio, produzindo radicais orgânicos que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxidos que, por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando à mineralização do composto orgânico a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.

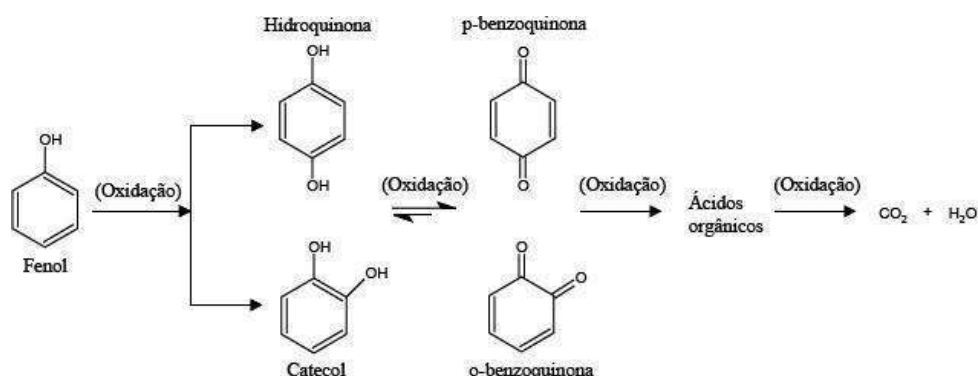
Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) compreendem uma série de tecnologias que produzem, *in situ*, espécies transitórias, especialmente os radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$) (GARCIA, 2013). Estas espécies ativas reagem com as moléculas orgânicas de maneira rápida e com baixa seletividade de ataque, seja por adição à ligação dupla, em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos – ou por abstração do átomo de hidrogênio, em hidrocarbonetos alifáticos – (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014), tendo como resultado a mineralização completa ou parcial dos poluentes em água (H_2O), CO_2 e íons inorgânicos, ou a sua transformação em produtos com menor nível de toxicidade. Os POAs também podem combinar-se com outras formas de tratamento, como os processos biológicos, tornando-os assim, mais eficientes (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Conclui-se assim, que os POAs estão presentes em diversos processos de interesse para a indústria e sociedade. Podemos observar o processo por POAs, em tratamentos de efluentes e remediação de solos contaminados. Todavia, deve-se atentar para o fato que nem sempre a oxirredução se faz por completo, devido a variáveis do processo, formando subprodutos menos, ou mais, tóxicos que o composto de partida. Mas, a oxidação total, mineralização do produto de partida, ou seja, degradação total do fenol em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos não prejudiciais ao meio ambiente é a meta almejada em processos que se utilizam os POAs (JARDIM; CANELA, 2004).

De acordo com Tambani (2011), estudos dos mecanismos reacionais na degradação do fenol possuem uma complexidade nos POAs devido ao radical hidroxila não ser seletivos. Isto por sua vez, gera dificuldades para a determinação de modelos cinéticos baseados na fenomenologia da reação. Ainda em Tambani (2011), os POAs são um bom caminho por serem promissores no tratamento desses compostos. Porém, o mecanismo de degradação deve ser bem fácil de ser compreendido, porque, muitas vezes os subprodutos formados também são altamente tóxicos.

Duprez *et al.* (1996), um mecanismo de degradação proposto por Devlin e Harris em 1996 estudou a oxidação do fenol em solução aquosa com oxigênio dissolvido em temperatura e pressão elevadas em estudos de degradação de fenol por $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ e propuseram o mecanismo mostrado na Figura 3 (DUPREZ *et al.*, 1996; TAMBANI, 2011).

Figura 1 - Mecanismo de oxidação do fenol por Dvlin e Harris



Fonte: Adaptado de Duprez *et al.* (1996).

2.4 Fotoquímica

O processo de fotólise ou fotodegradação pode ocorrer de maneira direta ou indireta. A forma direta é observada quando os fótons emitidos com a radiação incidente são absorvidos pela molécula promovendo a quebra das ligações químicas entre os átomos. Na forma indireta, algumas moléculas presentes no meio são excitadas pela radiação incidente e, após a quebra das mesmas, um elétron permanece em cada fragmento com a formação de radicais livres que podem agir na degradação do fenol (KEEN *et al.*, 2013).

Tanto na fotodegradação como na degradação fotoquímica do fenol pode ocorrer a formação de vários intermediários ao longo do processo e dentre os primeiros compostos a formar-se estão a hidroquinona, o catecol e a quinona. Todavia, é na varredura espectrofotométrica, onde se observa a absorção do fenol, já degradado ou parcialmente degradado, e a formação dos compostos derivados do fenol (FERNANDES, 2009).

Ainda em Fernandes (2009) pelos valores de ϵ_{max} , na tabela (2) verifica-se, também, que a quinona tem uma capacidade de absorver luz cerca de 6 vezes superior à capacidade do fenol. Assim, numa solução que contenha estes dois componentes, haverá uma competição na absorção dos fótons, mesmo que a concentração de quinona seja inferior à concentração de fenol (FERNANDES, 2009). Esta competição pela luz deve ser levada em consideração na análise da velocidade de fotodegradação uma vez que a formação de produtos reduzirá a quantidade de fótons disponíveis para o reagente e consequentemente a velocidade de degradação (FERNANDES, 2009).

Não raramente, a baixa eficiência da fotodissociação resultante do fenômeno de absorção da luz limita a aplicação do uso de processos fotodegradação por UV, se comparada às tecnologias que implicam no uso do agente oxidante (H_2O_2) (BALI *et al.*, 2003). Contudo, não é uma regra, que o fenol absorva a radiação incidente, nos casos em que os poluentes

absorvem significativamente a radiação UV, ocorrerá a fotólise por radiação UV do fenol, tornando a degradação eficiente e atrativa (PARSONS, 2005). Há estudos em que o poluente pode ser degradado com mais eficiência e, assim, a degradação vai ocorrer por fotólise e por radicais $\cdot\text{OH}$ gerados na fotoquímica (PARSONS, 2005; SAIEN; SOLEYMANI, 2007).

A tabela 1 contém os comprimentos de onda e os coeficientes de absortividade molar em meio aquoso (OTURAN; AARON, 2014).

Tabela 1 - Coeficientes de absortividade molar em meio aquoso

Composto	Comprimento de Onda (nm)	Coeficiente de Absortividade Molar (ϵ_{max})
Fenol	270	2004,47
Catecol	277	2504,11
Hidroquinona	300	2137,96
Quinona	247	11748,98

Fonte: Oturan; Aaron (2014).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Degradar o fenol, mediante processos oxidativos avançados (POAs), utilizados junto a presença da lâmpada UV e o uso do Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a degradação do fenol por processo fotoquímico;
- ✓ Avaliar a degradação do fenol utilizando os POAs combinados com processos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e materiais

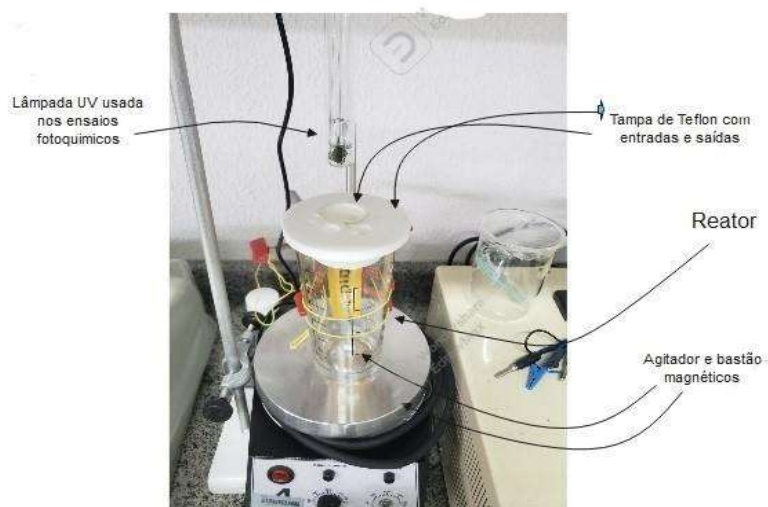
- ✓ Fenol (Synth),
- ✓ Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2 , Dinâmica).
- ✓ Lâmpada UV 13 Watts
- ✓ Espectrofotômetro UV-VIS

4.2 Considerações gerais

Os ensaios de degradação do fenol foram realizados em um reator com as seguintes características: vidraria de borossilicato de capacidade máxima de 300 mL, com uma tampa de teflon com várias entradas e um tubo de quartzo para acoplar a lâmpada UV ao reator, conectado à tampa de teflon, Figura 9. Para o monitoramento dos ensaios foi utilizado espectrofotômetro UV-VIS modelo BIOMATE 3S (Thermo Scientific) para a varredura espectral no intervalo de 220 nm a 800 nm nos testes de degradação realizados. Para o preparo do meio reacional, foi considerado um volume total de 60 mL do meio, contendo fenol em concentração inicial de 0,7 mmol na ausência de peróxido de hidrogênio, conforme o ensaio proposto.

Os ensaios foram realizados em fluxo contínuo do meio reacional, do reator para o espectrofotômetro, conectados através de mangueiras de silicone a uma cubeta de quartzo (dentro do compartimento de leitura do espectrofotômetro), cujo meio era bombeado com o auxílio de uma bomba peristáltica. O meio reacional foi mantido por agitação constante com agitação magnética. A degradação do fenol foi monitorada nos tempos de zero a 60 minutos, com análises do meio realizadas nos intervalos de 0, 5, 10, 20, 60 minutos. Todos os ensaios foram monitorados por espectrofotometria no ultravioleta, onde foram avaliados a eficiência da degradação do fenol em cada ensaio.

Figura 2 - Reator utilizado nos ensaios



Fonte: A autora (2023).

4.3 Ensaios fotoquímico

Os ensaios fotoquímicos foram realizados utilizando uma lâmpada UV (254 nm) em uma cubeta de quartzo inserida no reator. Foi realizado teste usando apenas a lâmpada UV e com equivalentes molares de peróxido de hidrogênio de 2, 4, 8, 12. Foi realizado testes utilizando a lâmpada UV em conjunto com 4 equivalentes de peróxidos em temperaturas de 35 e 45 °C respectivamente. Todos os ensaios com a lâmpada UV teve o reator coberto com papel alumínio para evitar exposição direta das altas energias liberadas. A tabela 2 mostra os testes realizados nesta etapa.

Tabela 2 - Ensaios Fotoquímicos

ENSAIO	TIPO DE ENSAIO
1	UV
2	UV + H ₂ O ₂ 2 equivalente
3	UV + H ₂ O ₂ 4 equivalente
4	UV + H ₂ O ₂ 8 equivalente
5	UV + H ₂ O ₂ 12 equivalente
6	UV + H ₂ O ₂ 4 equ. + 35°C
7	UV + H ₂ O ₂ 4 equ. + 45°C

Fonte: A autora (2023).

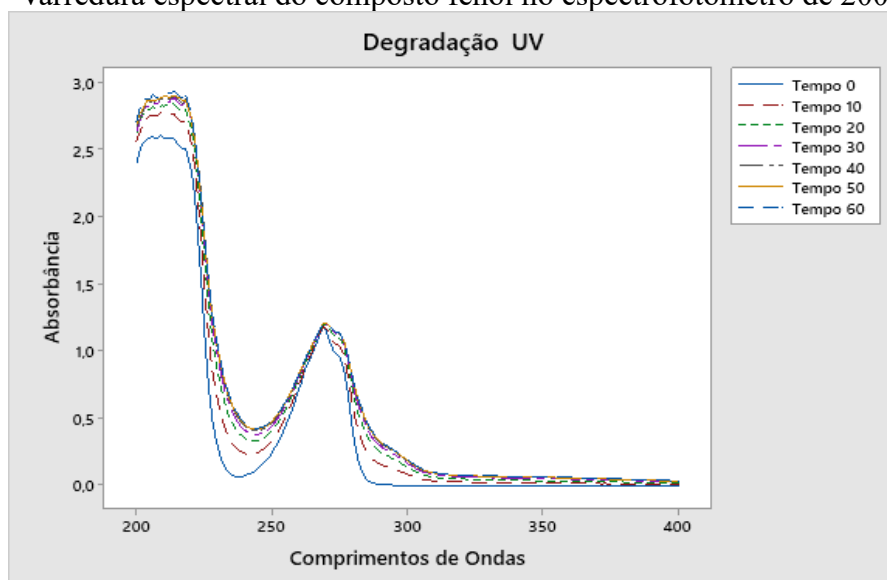
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada teste foram feitas varreduras espectrais a partir dos dados coletados no espectrômetro UV-VIS, mesmo procedimento relatado em Lin *et al.* (2011) que usou no estudo da variabilidade da oxidação do fenol por persulfato ativado no ultravioleta. Foi realizada a normalização da concentração do fenol em função do tempo por ensaios fotoquímicos com e sem adição de um oxidante (LIN *et al.*, 2011 e SHABAN *et al.*, 2013). Ainda em Lin *et al.*, 2011, foi verificado também presença de possíveis subprodutos derivados da degradação do fenol no processo descrito, sendo os principais catecol e hidroquinona pois absorvem na região UV próximos do fenol.

5.1 Estudo da degradação do fenol com uso da Lâmpada UV

A Figura 3 mostra a varredura espectral realizada no espectrofotômetro UV-VIS durante o processo em que o fenol é exposto à radiação UV no decorrer de 0 a 60 minutos. Observam-se evidências de formação de subprodutos, pois há uma variação na varredura espectral de acordo com o tempo. Observa-se ainda pouca variação nos tempos iniciais aumentando durante o decorrer do processo.

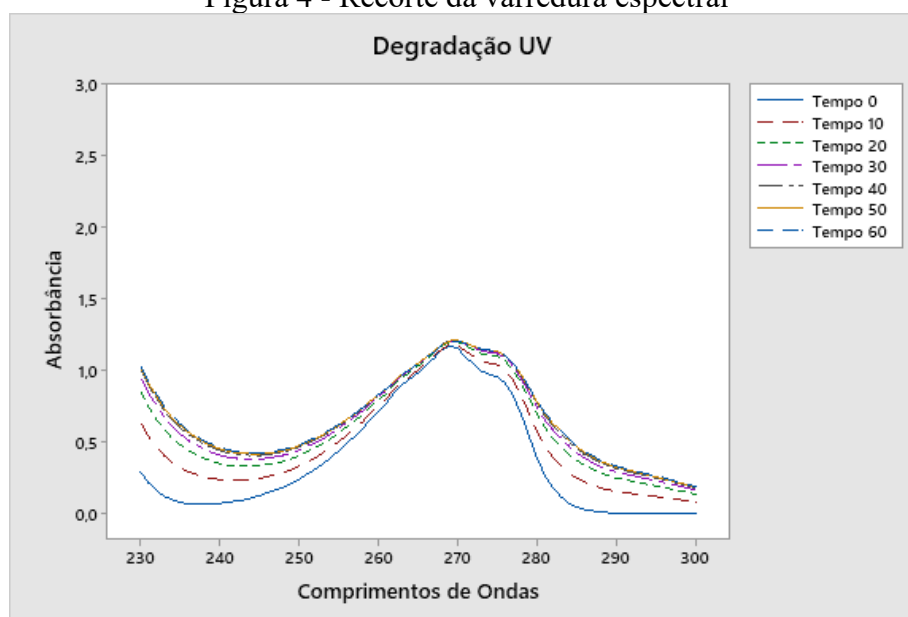
Figura 3 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.



Fonte: A autora (2023).

A Figura 4 mostra um recorte da varredura espectral. Foi selecionado os comprimentos de onda de 230 a 300 nm nos tempos de 0 a 60 minutos. Nesta figura observa-se com mais nitidez a variação da varredura espectral da absorbância versus tempo.

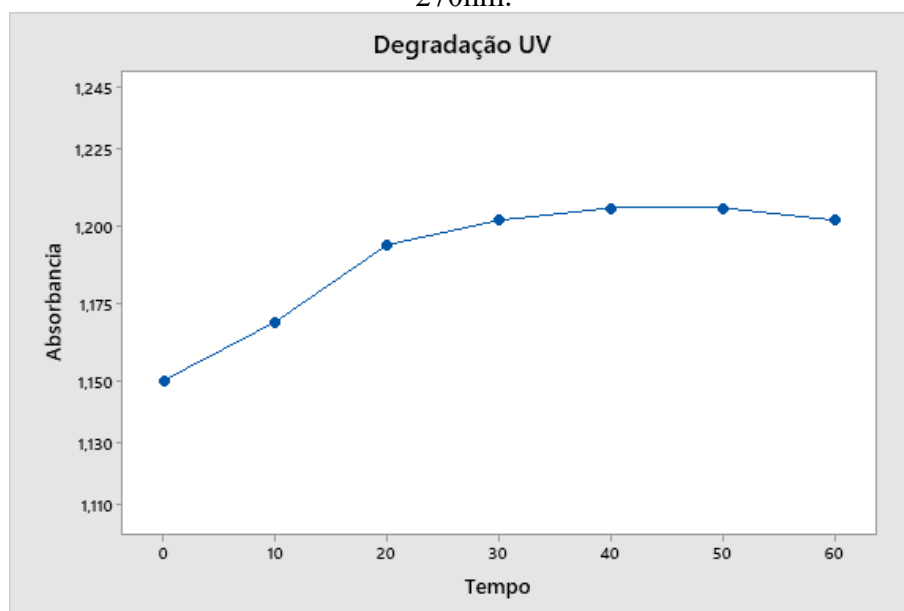
Figura 4 - Recorte da varredura espectral



Fonte: A autora (2023).

A Figura 5 mostra a absorbância do ensaio de degradação do fenol frente a lâmpada UV no comprimento de onda de 270 nm. Pode-se observar no tempo 0 até 60 minutos uma pequena variação no aumento da absorbância. Este comportamento sugere mudança na estrutura do composto fenólico em estudo, gerando formação de outros subprodutos que absorvem no mesmo comprimento de onda. De acordo com Souza *et al.* (2014), há a formação de compostos derivados da decomposição do fenol que absorvem próximo ou no comprimento de 270 nm. Então, esse aumento na absorbância deve-se à provável formação de outros subprodutos somados ao fenol já existente na amostra.

Figura 5 - Absorbâncias do fenol nos tempos de 0 a 60 minutos no comprimento de onda de 270nm.

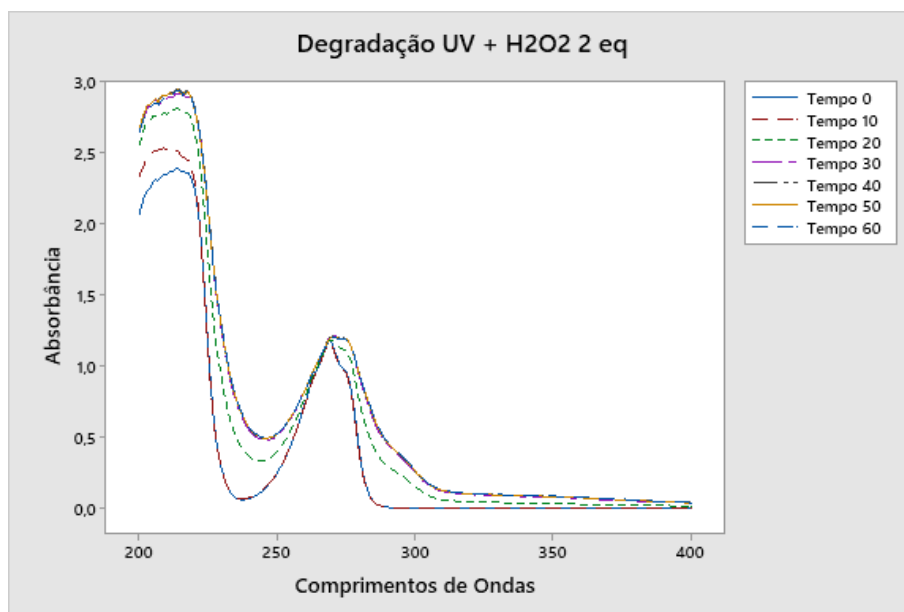


Fonte: A autora (2023).

5.2 Estudo da degradação do fenol com uso da lâmpada UV + H₂O₂ 2; 4; 8; 12 equivalentes respectivamente

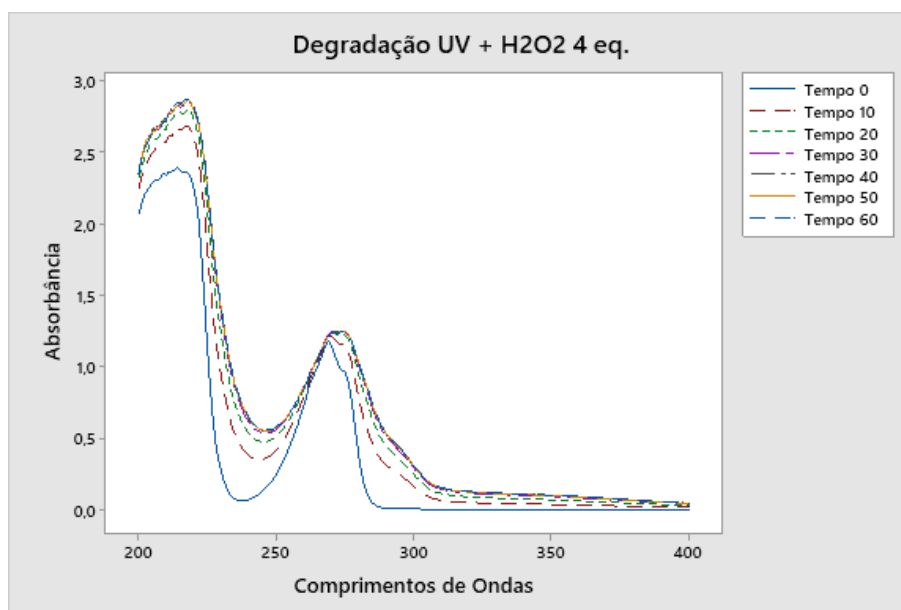
As Figuras 6 a 9 mostram a varredura espectral do processo em que o fenol é exposto à radiação UV em conjunto com diferentes concentrações do peróxido de hidrogênio, sendo respectivamente 2; 4; 8 e 12 equivalentes respectivamente no decorrer de 0 a 60 minutos. Observa-se uma similaridade entre os testes realizados. Todos tendenciaram numa variação cada vez maior à medida que a concentração do peróxido aumentava e durante todo o decorrer do processo. Observa-se ainda que utilizando concentrações de peróxido de 8 e 12 equivalentes viu-se uma maior variação na varredura espectral sugerindo formação de uma maior quantidade de subprodutos.

Figura 6 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.



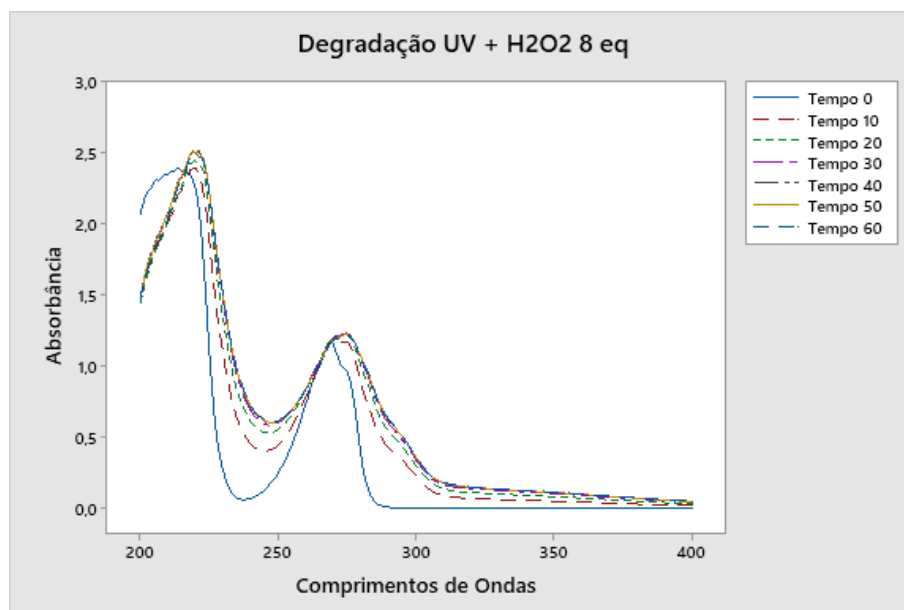
Fonte: A autora (2023).

Figura 7 - Varredura Espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.



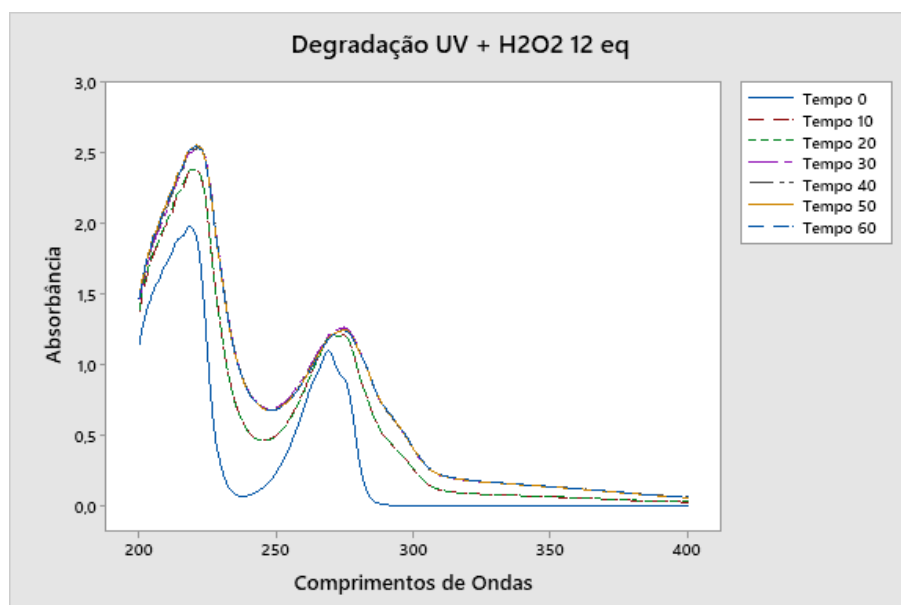
Fonte: A autora (2023).

Figura 8 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.



Fonte: A autora (2023).

Figura 9 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.

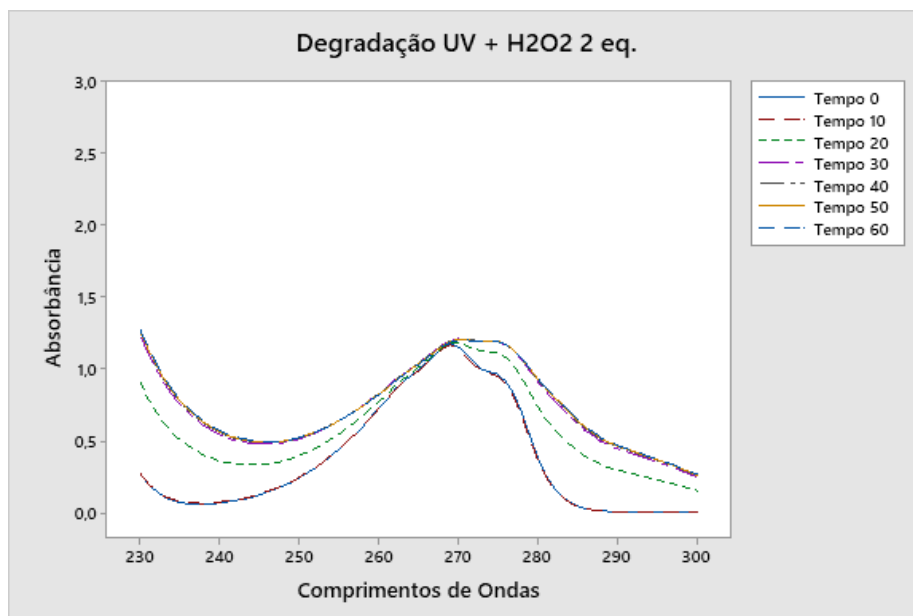


Fonte: A autora (2023).

As Figuras 10 a 13 mostram um recorte da varredura espectral, selecionando os comprimentos de onda de 230 a 300 nm nos tempos de 0 a 60 minutos. Neste recorte pode-se observar melhor o aumento das absorvâncias durante o processo de exposição do fenol frente a lâmpada em conjunto com o peróxido de hidrogênio. Observa-se também com mais nitidez o aumento na variação espectral durante o processo. Nota-se ainda que essa mudança no

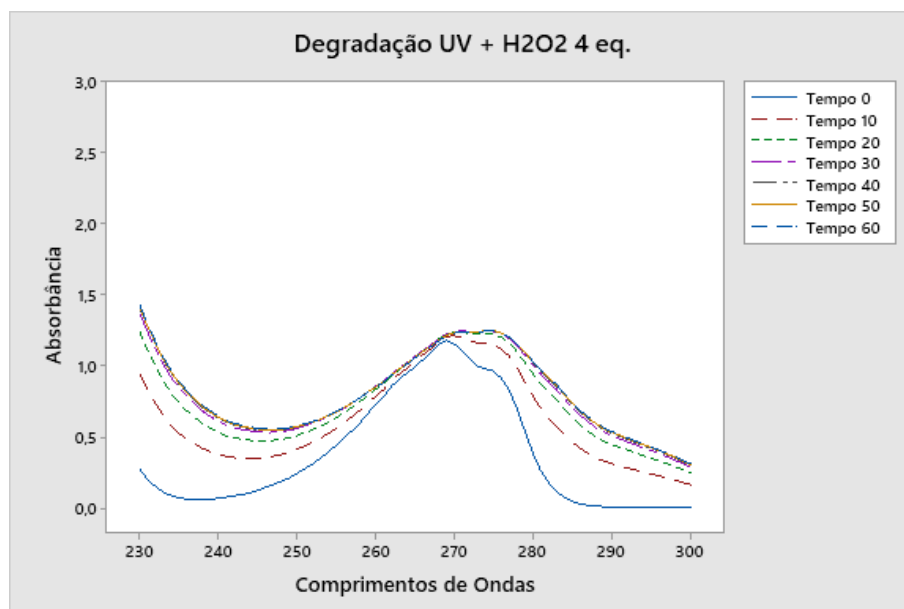
comportamento deve-se à mudança do composto fenol em estudo para outros compostos derivados da reação no processo que absorvem no mesmo comprimento de onda.

Figura 10 - Recorte da varredura espectral.



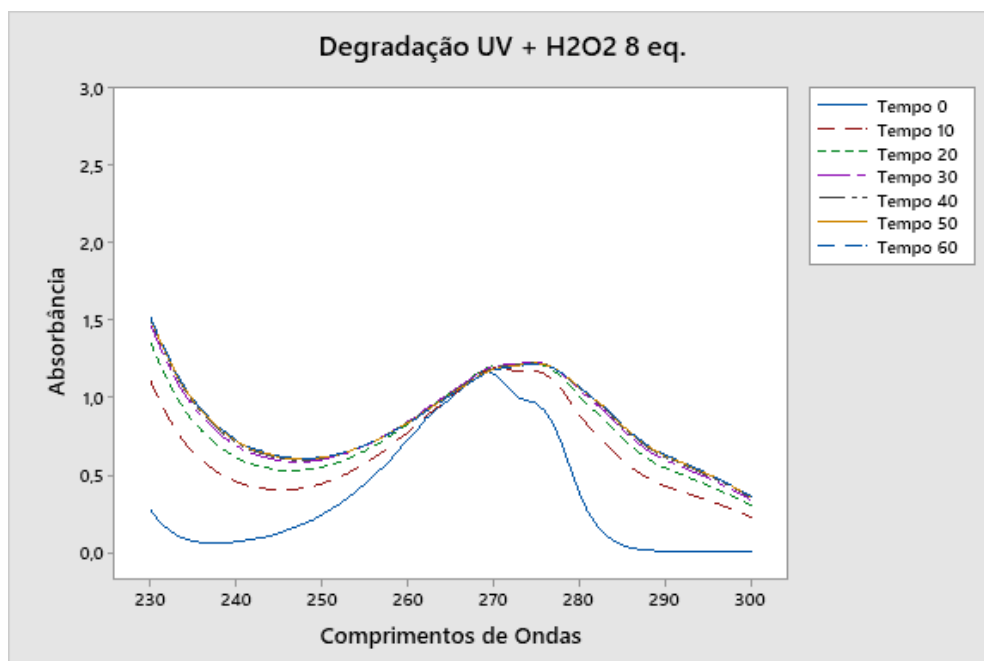
Fonte: A autora (2023).

Figura 11 - Recorte da varredura espectral.



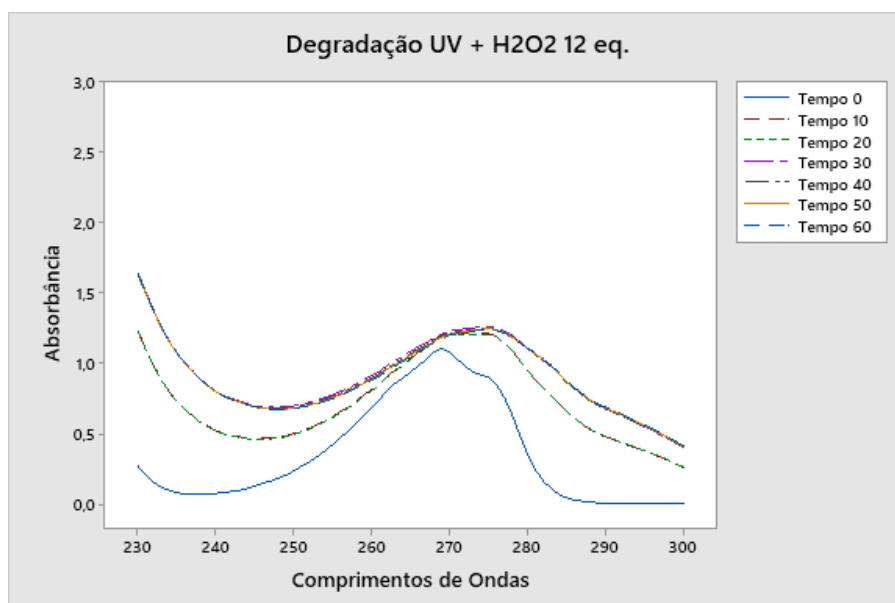
Fonte: A autora (2023).

Figura 12 - Recorte da varredura espectral.



Fonte: A autora (2023).

Figura 13 - Recorte da varredura espectral.

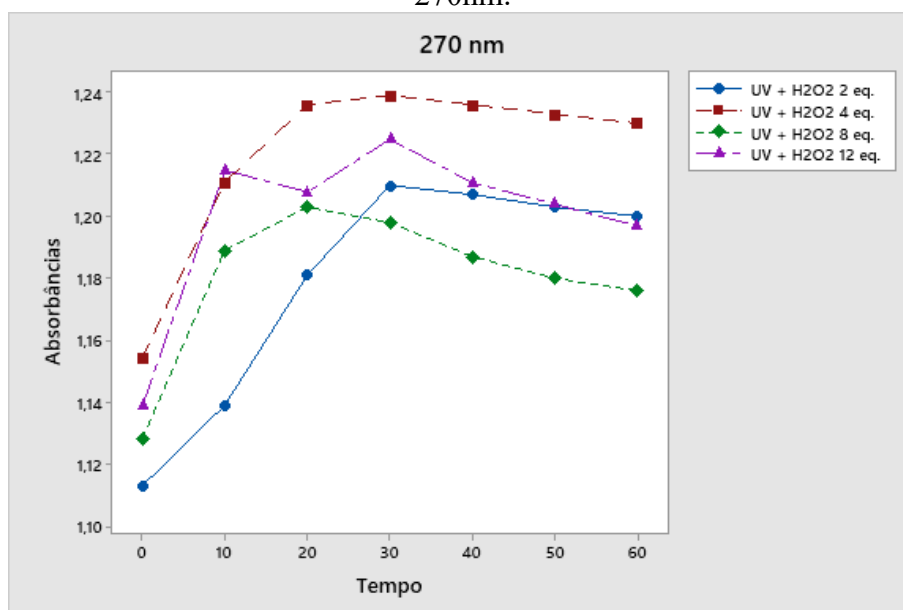


Fonte: A autora (2023).

A Figura 14 mostra a absorvância do ensaio de degradação do fenol utilizando lâmpada UV em combinação com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio no comprimento de onda de 270 nm. Pode-se observar no tempo zero até o tempo 60 minutos um aumento da absorvância. Este comportamento sugere mudança na estrutura do composto fenólico em estudo, gerando formação de outros subprodutos que absorvem no mesmo comprimento de onda. O

teste envolvendo a lâmpada em conjunto com uma concentração de quatro equivalentes de peróxido de hidrogênio notou-se uma maior absorbância em relação com os outros testes indicativos de maior formação de subprodutos. Os outros testes ficaram próximos, mas também com tendência de formação de subprodutos que absorvem luz nos comprimentos similares. No teste utilizando a lâmpada mais 12 equivalentes de peróxido foi o mais instável devido à provável alta concentração do peróxido utilizado

Figura 14 - Absorbâncias do fenol nos tempos de 0 a 60 minutos no comprimento de onda de 270nm.

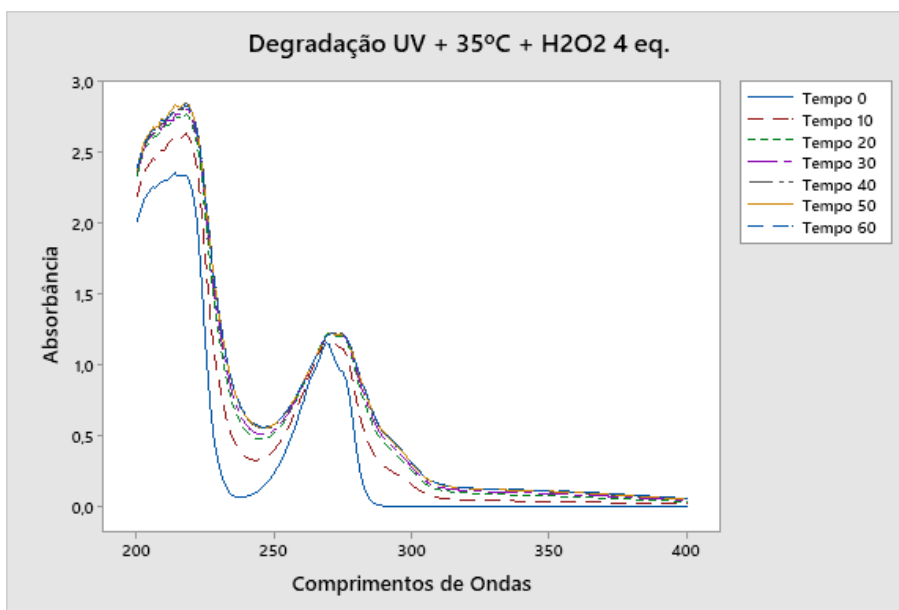


Fonte: A autora (2023).

5.3 Estudo da degradação do fenol com uso da lâmpada UV + 35 °C e 45°C em combinação com 4 equivalentes de H₂O₂ respectivamente

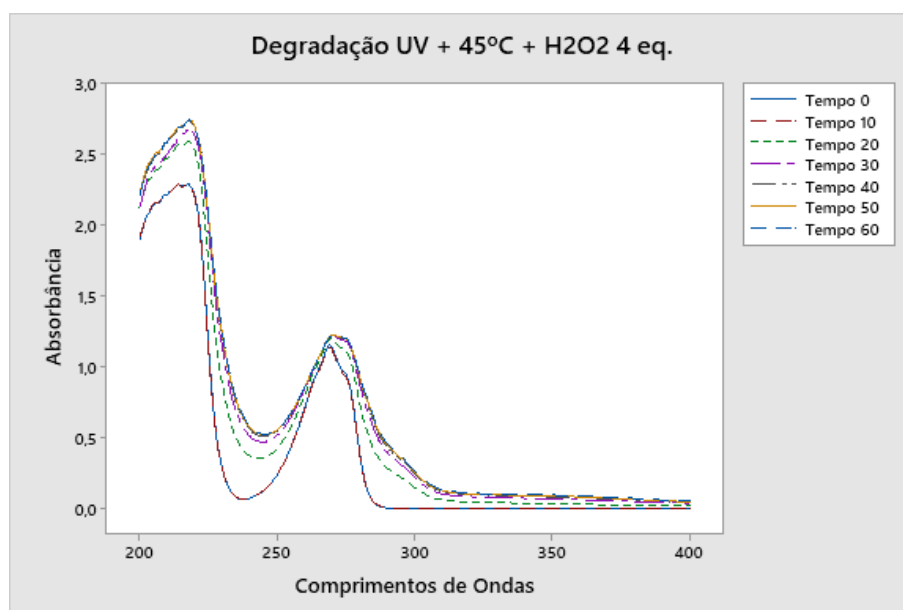
As Figuras 15 e 16 mostram processo em que o fenol é exposto à radiação UV em conjunto com diferentes temperaturas, 35 e 45 °C e concentração fixa do peróxido de hidrogênio de 4 equivalentes. Foi escolhido quatro equivalentes do peróxido devido a se notar que foi nessa concentração que houve um maior pico de absorbância no decorrer de 0 a 60 minutos. Observa-se uma similaridade entre os testes realizados. Todos tendenciaram num aumento da absorção no ultravioleta sendo que, não notou-se aparentemente uma maior ou menor variação nas varreduras espectrais, evidenciando uma aparente formação de subprodutos nos dois testes.

Figura 15 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.



Fonte: A autora (2023).

Figura 16 - Varredura espectral do composto fenol no espectrofotômetro de 200 a 400 nm.

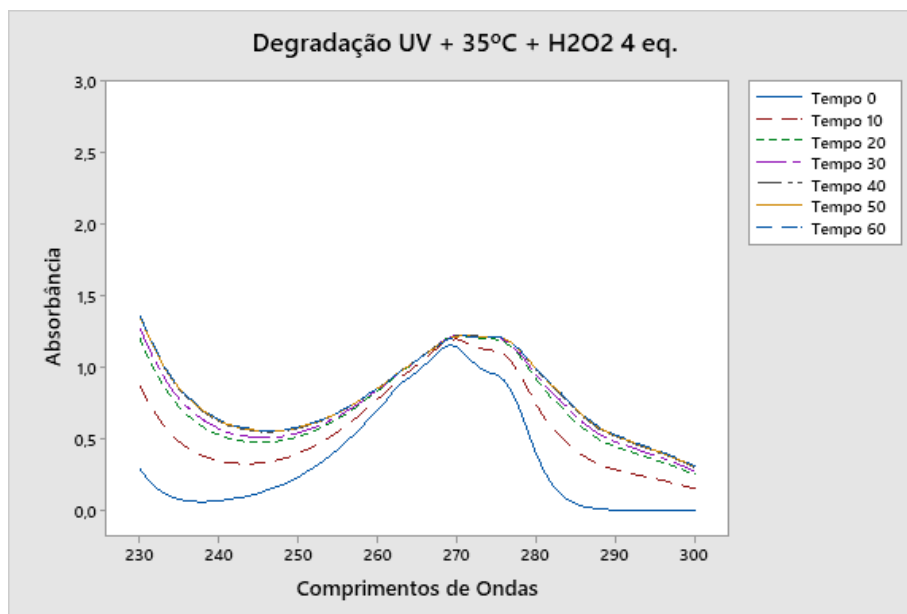


Fonte: A autora (2023).

As Figuras 17 e 18 mostram um recorte da varredura espectral, selecionando os comprimentos de onda de 230 a 300 nm nos tempos de 0 a 60 minutos. Neste recorte pode-se observar melhor o aumento das absorbâncias durante o processo de exposição do fenol frente à lâmpada em conjunto com o peróxido de hidrogênio. Observa-se também com mais nitidez o aumento da absorbância durante o tempo de processo. Nota-se ainda que o comportamento nos

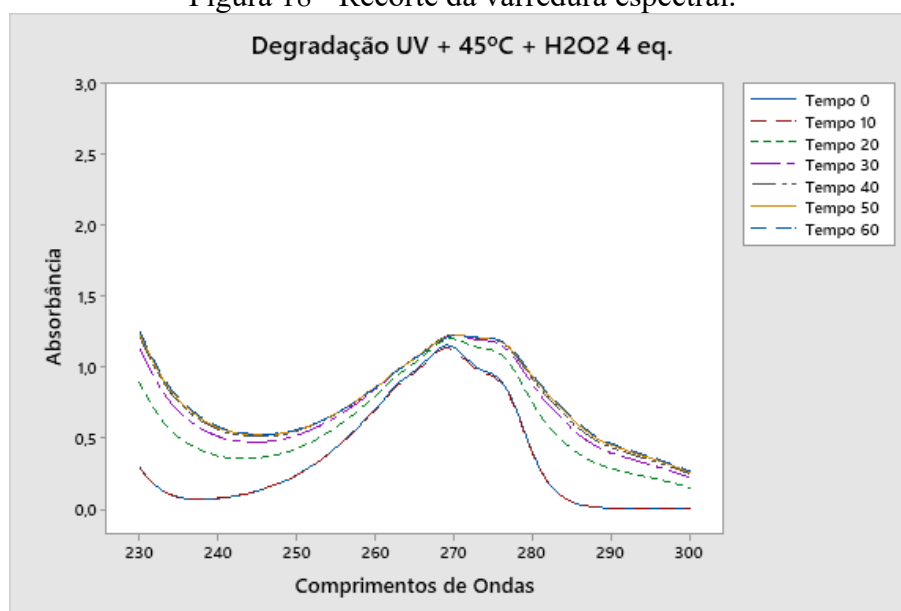
dois testes acima estão muito próximos que sugere que não houve uma diferença de comportamento entre ambos.

Figura 17 - Recorte da varredura espectral.



Fonte: A autora (2023).

Figura 18 - Recorte da varredura espectral.

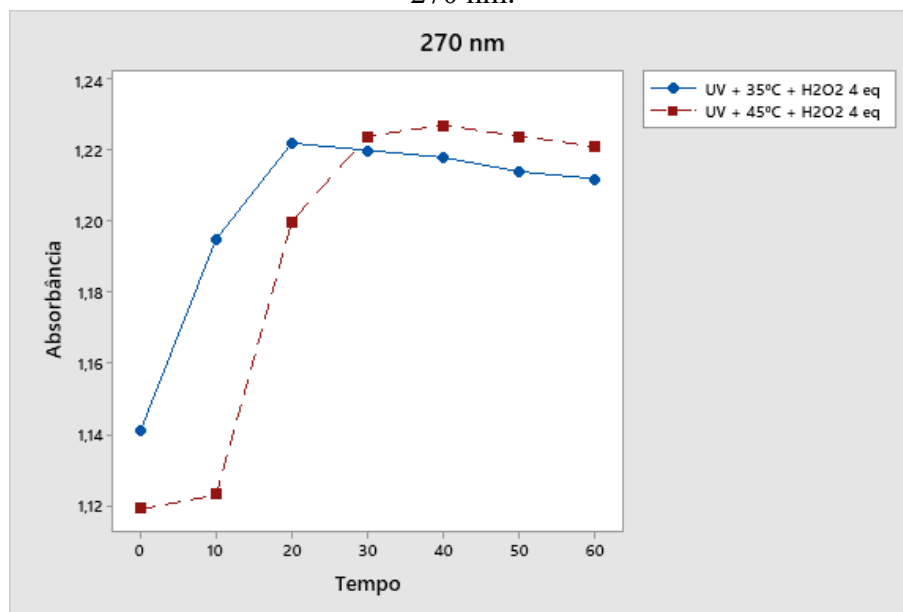


Fonte: A autora (2023).

A Figura 19 mostra a absorbância do ensaio de degradação do fenol utilizando lâmpada UV em combinação com temperatura diferente 35 e 45 °C e concentração fixa de peróxido de hidrogênio de quatro equivalentes no comprimento de onda de 270 nm. Pode-se observar no tempo zero até o tempo 60 minutos um aumento da absorbância. O comportamento

nos dois testes sugere mudança na estrutura do composto fenólico em estudo, gerando formação de outros subprodutos que absorvem no mesmo comprimento de onda. Os testes terminaram com a absorbância à 270 nm. Nota-se que não houve uma diferença aceitável entre estes testes.

Figura 19 - Absorbâncias do fenol nos tempos de 0 a 60 minutos no comprimento de onda de 270 nm.

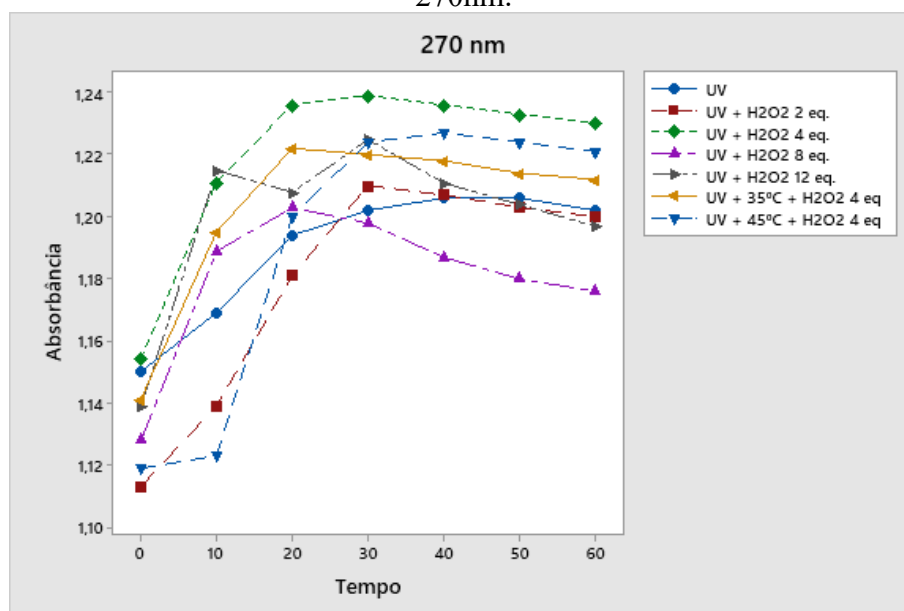


Fonte: A autora (2023).

5.4 Estudo da degradação do fenol envolvendo todas as absorbâncias em 270 nm.

A Figura 20 mostra a absorbância de todos os ensaios de degradação do fenol utilizando lâmpada UV em combinação com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e temperaturas variando de 35 e 45 °C no comprimento de onda de 270 nm. Pode-se observar no tempo zero até o tempo 60 minutos um aumento da absorbância. O teste com quatro equivalentes mais a lâmpada UV foi o que mais absorveu. Este comportamento sugere mudança na estrutura do composto fenólico em estudo, gerando formação de outros subprodutos que absorvem no mesmo comprimento de onda. O teste envolvendo a lâmpada em conjunto com uma concentração de quatro equivalentes de peróxido de hidrogênio notou-se uma maior absorbância em relação com os outros testes indicativos de maior formação de subprodutos. Os outros testes ficaram próximos, mas também com tendência de formação de subprodutos que absorvem luz nos comprimentos próximos.

Figura 20 - Absorbâncias do fenol nos tempos de 0 a 60 minutos no comprimento de onda de 270nm.



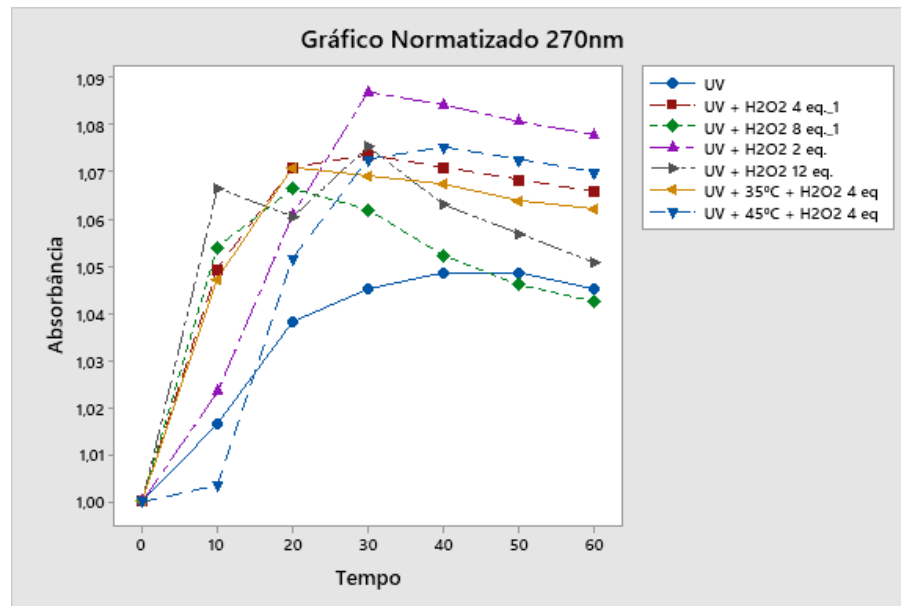
Fonte: A autora (2023).

A Figura 21 mostra o gráfico normalizado. Neste gráfico observam-se todas as amostras normalizadas. Pode-se observar que o processo utilizando apenas com a lâmpada UV notou-se um comportamento onde o aumento gradual foi pequeno na absorbância.

O processo utilizando a lâmpada em conjunto com 2 equivalentes de peróxidos teve um aumento maior na absorbância. O processo utilizando a lâmpada mais 4 equivalentes de peróxidos teve um comportamento parecido com o processo utilizando 4 equivalentes com uma temperatura de 35 °C.

O processo utilizando lâmpada e 8 e 12 equivalentes foram os que mais, aparentemente, formaram subprodutos. Todos os testes mostraram que houve mudanças na estrutura do fenol com prováveis formações de subprodutos degradando o fenol. Sendo assim os radicais hidroxilas formados durante as reações foram os principais agentes responsáveis pela formação de subprodutos.

Figura 21 - Gráfico normalizado



Fonte: A autora (2023).

6 CONCLUSÃO

Após as diversas análises realizadas deste trabalho notou-se que as técnicas comumente empregadas nos processos oxidativos avançados em conjunto com lâmpada UV e com variação na temperatura que não foram eficientes a ponto de mineralizar o fenol. Entretanto, o uso do agente oxidante combinado com aplicação de luz UV no tempo proposto neste estudo fez com que o fenol formasse uma quantidade maior de subprodutos podendo diminuir a concentração inicial do fenol.

Desta forma o uso do agente oxidante empregado na presença de luz UV acelerou a decomposição do fenol, fazendo com que haja formação de intermediários, que também fossem consumidos durante o processo reacional. Esse fato por si só é importante, pois muitas vezes a degradação de determinado poluente contribui negativamente para o meio ambiente, uma vez que os intermediários produzidos podem tornasse quimicamente mais agressivos ao meio em que estão.

Sugere-se assim, que haja mais estudos em que possa aumentar o tempo de exposição dos reagentes oxidantes em conjunto com a lâmpada UV para mineralizar o fenol. Podendo também incluir nos estudos os processos eletroquímicos aos POAs em conjunto com a lâmpada UV.

REFERÊNCIAS

ARAÑA, J. *et al.* Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. **Chemosphere**, v.44, p.1017-1023, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00359-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00359-3).

BALI, U.; ÇATALKAYA, E.Ç.; ŞENGÜL, F. Photochemical degradation and mineralization of phenol: a comparative study. **Journal of Environmental Science and Health**, v.38, n.10, p.2259-2275, 2003. part A. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/ESE-120023373?cookieSet=1>. Acesso em: 22 out. 2023.

BUSTOS, N. *et al.* Sunlight and UVC-254 irradiation induced photodegradation of organophosphorus pesticide dichlorvos in aqueous matrices. **Science of the Total Environment**, v. 649, p 592-600, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.254>.

CASTIGLIONI, S. *et al.* Análise por espectrometria de massa de drogas ilícitas em águas residuais e águas superficiais. **Revisões de Espectrometria de Massa**, v. 27, n. 4, p. 378-394, 2008. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mas.20168>. Acesso: 19 nov. 2023.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 393/79, de 8 de agosto de 2007 Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73.** Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Brasília, DF: CONAMA, 2007. Disponível em: https://www.cbhdoce.org.br/wp-content/uploads/2018/08/CONAMA_RES_CONS_2007_393.pdf. Acesso: 14 nov. 2023.

DUPREZ, D. *et al.* Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media. **Catalysis Today**, v. 29, n. 1-4, p. 317-322, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00298-7](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00298-7).

FERNANDES, I. M. D. **Aplicação de compósitos de TiO₂ em carvão ativado na fotodegradação do fenol com luz ultravioleta.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, PO, 2009. Disponível em: <https://run.unl.pt/handle/10362/2042>. Acesso em: 23 out. 2023.

FIGLIARO, M.; SANTOS, E P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n.1, p. 79-91, abr. 2014.

GARCÍA, O. *et al.* Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by electro-oxidation and electro-Fenton/BDD processes using a pre-pilot plant. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 4, p. 224-234. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12678-013-0135-4>.

GARRISON, G. D.; LEVIN, G. M. Factors affecting prescribing of the newer antidepressants. **Annals of Pharmacotherapy**, v. 34, n. 1, p. 10-14, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12678-013-0135-4>.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drogas e metabólitos de drogas como contaminantes ambientais: clorofenoisobutirato e ácido salicílico em efluentes de águas de esgoto. **Ciências da Vida**, v. 20, n.2, p.337-341, 1977. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0024320577903290>. Acesso em: 15 nov. 2023.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. Campinas, SP: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. (Caderno temático; 1). Disponível em: <https://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno1.pdf>. Acesso em: 05 out. 2023.

KEEN, O. S. *et al.* Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals. **Water Research**, v. 50, p. 408-419, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.049>.

LEOUIFOUDI, I. *et al.* Identification and characterisation of phenolic compounds extracted from Moroccan olive mill wastewater. **Food Science and Technology**, v. 34, p. 249-257, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/4YWq5s988FbKzyH7bHjqjTt/?lang=en>. Acesso em: 23 nov. 2023.

LIN, Y. T.; LIANG, C.; CHEN, J. H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. **Chemosphere**, v. 82, n. 8, p. 1168-1172, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.027>.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.

PARSONS, S. (edit.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. [S.l.]: IWA publishing, 2004. Disponível em: encurtador.com.br/fjpPZ. Acesso em: 03 nov. 2023.

SAIEN, J.; SOLEYMANI, A. R. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 506-512, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.065>.

SANTOS, A.; COSTA, G. S.; PERALTA-ZAMORA, P. Remediação de solos contaminados por processos Fenton: uma revisão crítica. **Quim. Nova**, v. 40, n. 3, p. 327-333, 2017. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160187>.

SHABAN, Y. A. *et al.* Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. **Chemosphere**, v. 91, n. 3, p. 307-313, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.035>.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Quim. Nova.** v. 34, n.4, 665-676, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400020>.

SOUZA, R. B. A. **Degradação eletroquímica de compostos fenólicos usando eletrodo de diamante dopado com boro.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4090?show=full>. Acesso em: 05 nov. 2023.

TAMBANI, Pâmela Coelho. **Estudo da degradação do fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-26082011> Acesso: 25 nov. 2023.

YOUNG, C. A.; JORDAN, T. S. Cyanide remediation: current and past technologies. *In*: CONFERENCE ON HAZARDOUS WASTE RESEARCH, 10., 1995, Manhattan, KS. **Proceedings** [...]. Manhattan, KS: Kansas State University, 1995. p. 104-129. Disponível em: <https://engg.k state.edu/HSRC/95Proceed/young.pdf>. Acesso: 10 nov. 2023.