

## Estudo da depleção de peróxido de hidrogênio em reator de fluxo contínuo mediado por materiais catalíticos ferrosos

### Study of hydrogen peroxide depletion in a continuous flow reactor mediated by ferrous catalytic materials

#### RESUMO

Maria Eduarda Schaitler  
[mariaschaitler@alunos.utfpr.edu.br](mailto:mariaschaitler@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Marcio Barreto Rodrigues  
[marcioutfpr@gmail.com](mailto:marcioutfpr@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

O processo de Fenton pertence à classe dos processos oxidativos avançados, sendo fundamentado na combinação do peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, possuindo significativo potencial para a degradação de poluentes prioritários. O presente trabalho teve por objetivo estudar os mecanismos de depleção/conversão do peróxido de hidrogênio para posterior desenvolvimento de reator de fluxo contínuo mediado por material catalítico ferroso. Na condução dos estudos, foi utilizado um planejamento experimental do tipo fatorial considerando as variáveis independentes tamanho de partícula, massa de material catalítico e pH. A variável dependente ou resposta considerada foi a depleção de  $H_2O_2$ , medida através do método do metavanadato. Os resultados obtidos mostraram que os efeitos da redução do pH e da concentração de catalisador elevam a depleção de  $H_2O_2$  enquanto que a variável tamanho de partícula não se apresentou estatisticamente significativa.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processo Fenton. Peróxido de hidrogênio. Biorreator. Depleção. pH.

#### ABSTRACT

The Fenton process belongs to the class of advanced oxidative processes, being based on the combination of hydrogen peroxide and ferrous ions, having significant potential for the degradation of priority pollutants. The present work aimed at studying the mechanisms of hydrogen peroxide depletion/conversion for the subsequent development of a continuous flow reactor mediated by ferrous catalytic material. In the conduction of the studies, an experimental factory-type planning was used considering the independent variables particle size, mass of catalytic material and pH. The dependent variable or response considered was the depletion of  $H_2O_2$ , measured by the metavanadate method. The results obtained showed that the effects of pH reduction and catalyst concentration increase the depletion of  $H_2O_2$  while the variable particle size was not statistically significant..

**KEYWORDS:** Fenton process. Hydrogen peroxide. Bioreactor. Depletion. pH.

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Estudos indicam que a toxicidade associada aos efluentes industriais está relacionada a compostos recalcitrantes, por não serem biodegradáveis, impossibilitando a degradação pelos organismos presentes no meio aquático (BRAGA ET AL. 2005).

A presença de uma variedade de compostos oriundos dos processos industriais, indo desde compostos inorgânicos até várias classes de compostos orgânicos, dificultam o desenvolvimento de sistemas de tratamento de efluentes (LIBÂNIO, ET AL. 2010).

Embora métodos como precipitação e incineração sejam amplamente utilizados, enfatiza-se que, o primeiro pode causar mudanças simples de fase dos compostos, sem eliminá-los, enquanto o último tem custo mais elevado e maior potencial para compostos tóxicos (FIOREZE, 2014).

Entre essas novas tecnologias, destacam-se os Processo de Oxidação Avançada, que se baseiam na geração e uso de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais efetiva dos poluentes a serem tratados (BRITO & SILVA, 2012).

Os processos Fenton se classificam como POAs e se baseiam na associação de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio gerando radicais hidroxila (equação 1) que agem como oxidantes altamente eficientes (BRITO & SILVA, 2012).



Considerando a importância dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para produção de OH em POAs, uma fonte alternativa para o processo, seria o aproveitamento da carepa de aço, proveniente do descarte de indústrias siderúrgicas (MORESCO, 2019).

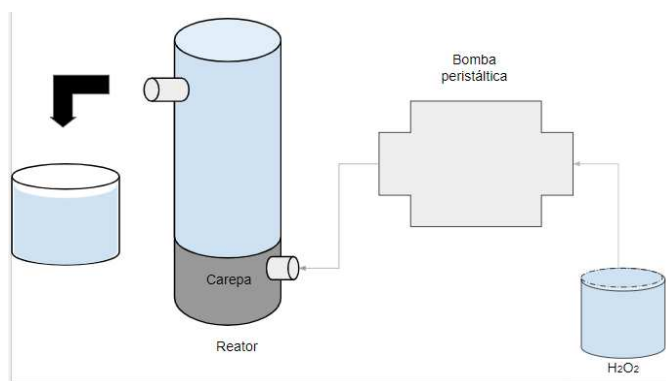
Uma das principais limitações deste tipo de processo, tem relação com as doses de peróxido de hidrogênio aplicadas, pois enquanto uma quantidade muito reduzida poderia reduzir a produção de  $\cdot\text{OH}$ , um excesso poderia causar o consumo do radical, além de poder agregar toxicidade ao efluente tratado.

Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo avaliar, através de um planejamento fatorial de experimentos, os efeitos das variáveis experimentais pH, concentração e tamanho de partícula de material catalítico sobre o consumo de peróxido de hidrogênio em um sistema reacional de fluxo contínuo e leito fixo de carepa de aço.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A alimentação de peróxido de hidrogênio foi proporcionada através de bomba peristáltica a uma vazão média de alimentação de 21,5 mL.min<sup>-1</sup>. Ao longo do tratamento, foram recolhidas amostras com volumes de 1 mL em tempos inicial «i», e no tempo final «f». Foram utilizadas 5, 10 e 15 g de ferro na forma de carepa (75, 125 e 150 µm) em reator do tipo coluna, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Reator.



Fonte: Autoria própria (2020).

Foram preparadas as seguintes soluções estoque, de concentração de 5,68 mg L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico e concentração de 7,25 mg. L<sup>-1</sup> de metavanadato. Tais soluções foram utilizadas nos ensaios de degradação. Para a realização do experimento foi utilizado os seguintes materiais:

- a) Pipetas;
- b) Termômetro;
- c) Balão volumétrico de 10 mL;
- d) Espectrofotômetro UV - Visível;
- e) Cubetas;
- f) Peagâmetro.

Para determinar a concentração de peróxido de hidrogênio utilizou-se o método do Metavanadato proposto por NOGUEIRA et al (2005). O cátion Peroxovanádio (VO<sub>2</sub><sup>+3</sup>) do produto formado possui um máximo de absorvância em 450 nm. Esta propriedade é utilizada para se quantificar o Peróxido de Hidrogênio indiretamente a partir da medida da absorvância do produto formado na amostra.

Para a determinação do teor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em um balão volumétrico de 10 mL foi adicionado 1 mL da Solução de Metavanadato e 8 mL da solução de Ácido Sulfúrico e 1 mL de amostra. O conteúdo foi então transferido para uma cubeta e a absorvância medida no comprimento de onda de 450 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, executou-se um planejamento fatorial inicial 2<sup>3</sup> sendo os dados processados com auxílio do \*software STATGRAPHICS Centurion XVI.I\*, no qual três variáveis foram estudadas em dois níveis diferentes com um ponto central (fatores: tamanho de partícula de 75, 125 e 150µm; massa de ferro valência zero: 5, 10 e 15 g; pH: 3,0; 5,0 e 7,0). A Tabela 1 revela os valores reais e as respostas, em cuja análise, notou-se que das variáveis utilizadas, apenas duas têm influência significativa na resposta.

Tabela 1 - Matriz planejamento fatorial e resultados obtidos em termo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

VARIÁVEIS INDEPENDENTE				VARIÁVEL DEPENDENTE
#	Tam. Part.	Massa FVZ	pH	Depleção H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
1	-	-	-	12,3

2	+	-	-	5,9
3	-	+	-	8,8
4	+	+	-	10,6
5	-	-	+	8,9
6	+	-	+	4,0
7	-	+	+	8,0
8	+	+	+	6,8
9	0	0	0	7,3
10	0	0	0	7,4
11	0	0	0	7,3
12	0	0	0	7,4

Fonte: Autoria própria (2020).

De acordo com a Tabela 1, observou-se que os ensaio 1 e 4 (pH 3,0) apresentou a melhor eficiência de degradação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Porém, outros ensaios apresentaram resultados equivalentes, exigindo uma análise mais profunda. Desta forma, uma análise estatística foi realizada, a qual possibilitou o estudo das significâncias dos efeitos observados em relação às variáveis analisadas.

A tabela 2 mostra cada um dos efeitos e interações estimados. Também é mostrado o erro padrão de cada um dos efeitos, seu erro experimental e o número de graus de liberdade relacionado.

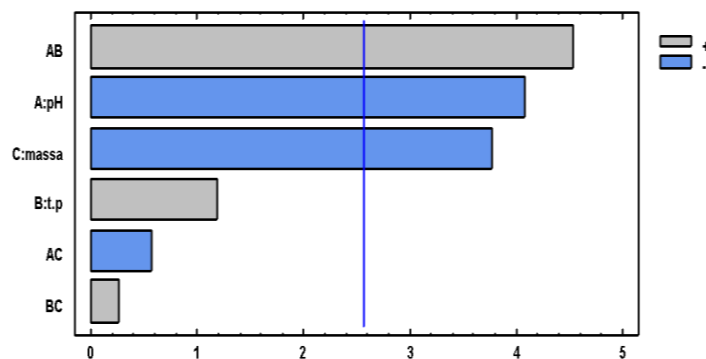
Tabela 2 - Efeitos estimados para a depleção H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%)

<i>Efeito</i>	<i>Estimativa</i>	<i>Std. Erro</i>	<i>V.I.F.</i>
<b>média</b>	7,89167	0,267758	
<b>A: pH</b>	-2,675	0,655871	1,0
<b>B: t.p</b>	0,775	0,655871	1,0
<b>C: massa</b>	-2,475	0,655871	1,0
<b>AB</b>	2,975	0,655871	1,0
<b>AC</b>	-0,375	0,655871	1,0
<b>BC</b>	0,175	0,655871	1,0

Fonte: \*Software STATGRAPHICS (2020).

O gráfico de Pareto, que foi obtido através do tratamento dos dados apresentados na tabela 2, é apresentado na figura 2.

Figura 2 - Gráfico de Pareto obtido a partir do tratamento dos dados do planejamento fatorial.



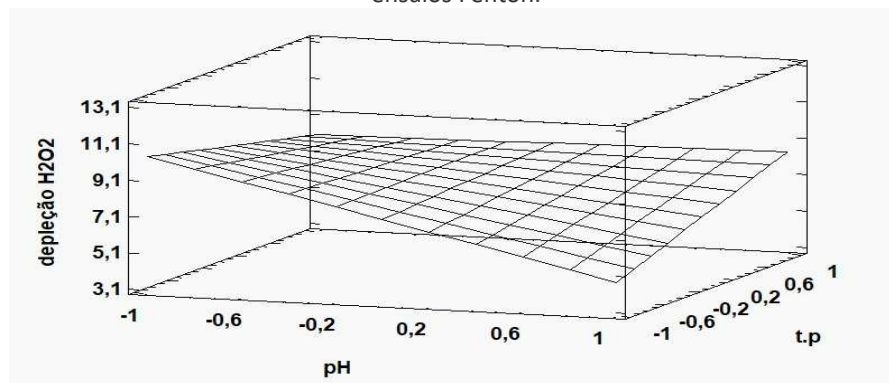
Fonte: \* software STATGRAPHICS (2020).

Nesta as variáveis representadas pelas colunas horizontais que ultrapassam a linha vertical azul pH, massa de catalisador e interação entre pH e tamanho de partícula se mostraram estatisticamente significativas ao nível do confiança de 95% e 5 graus de liberdade.

O efeito negativo observado para a variável pH poderia ser explicado em função de que os pHs maiores tendem a provocar a precipitação de Fe(III), diminuindo drasticamente sua interação com o peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de  $\cdot\text{OH}$  (NOGUEIRA ET AL., 2007).

Com os dados obtidos, foi também possível gerar para as variáveis com interação significativa, o gráfico de superfície de resposta (figura 3).

Figura 3 - Gráfico de superfície com os resultados do planejamento fatorial para os ensaios Fenton.



Fonte: \*software STATGRAPHICS (2020).

Através da análise da superfície de resposta e sua relativa inclinação, pode-se notar que, ao maior nível de pH, o aumento do tamanho da partícula afeta positivamente o consumo de peróxido de hidrogênio, ao passo que, com a diminuição do pH sua influência diminui, não se apresentando significativa. Tal comportamento não vem de encontro ao reportado em literatura na qual se observa elevação de reatividade de materiais ferrosos com a redução de pH e tamanho de partícula, sendo que este último promove elevação da área superficial ativa (BARRETO ET AL., 2017).

Uma possível explicação para o comportamento apresentado pode estar relacionado com a composição de fases da carepa estudada, em função de maiores percentuais de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) em relação a wustita, que é a fonte mais promissora de íons ferrosos úteis para a reação de Fenton (MOHAMED ET AL., 2013). Outro aspecto a se considerar é que o nível de variação da resposta observado foi relativamente pequeno (entre 4 e 12%) sugerindo a necessidade no ajuste nos níveis de concentração de peróxido de hidrogênio ou, eventualmente um pré-tratamento do material catalítico no sentido de aumentar sua reatividade.

## CONCLUSÃO

O presente trabalho estudou os efeitos do processo tipo Fenton na depleção e conversão de peróxido de hidrogênio. Através de um planejamento fatorial e do tratamento de dados, os resultados obtidos, da superfície de resposta e do gráfico de Pareto, nos permitem concluir que as variáveis que mais influenciam no processo foram o pH e o tamanho de partícula, sendo o pH o fator com maior significância estatística. Para que os resultados obtidos possam auxiliar num melhor entendimento do papel das variáveis em estudo, incluindo influência da superfície do material catalítico utilizado, recomenda-se estudos complementares utilizado carepa tratada com diferentes níveis de concentração de peróxido, de modo a possibilitar melhores taxas de degradação de poluentes e melhor uso de peróxido de hidrogênio.

### AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação Araucária FA - Paraná/Brasil e da Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Brasil.

### REFERENCIAS

ALI, M. E. M; GAD-ALLAH, T. A.; BADAWY, M. I. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. **Appl Water Sci**, Egypt, v. 1, n. 3, p. 263-270, jan./2013.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**: O desafio do desenvolvimento sustentável. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. p. 82-88.

BRITO, N. N. D; SILVA, V. B. M. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, UFG, v. 1, n. 3, p. 36-47, abr./2012.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. D.; SCHAMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações ambientais. **REGET - Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, abr./2014.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010. p. 107-129.

MORESCO, M. A. **Avaliação do potencial de carepa de aço como agente catalítico em processo de oxidação avançada (POA) tipo Fenton**. 2019. 76. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**. Amsterdam: Elsevier B.V., v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, abr./2007.

RODRIGUES, M. B. et al. Synthesis, characterization and application of nanoscale zero-valent iron in the degradation of the azo dye Disperse Red 1. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 5, p. 628-634, dez./2016.