

## **DEGRADACIÓN DE FENOL VÍA FOTO-FENTON UTILIZANDO UN REACTOR FOTOQUÍMICO ANULAR**

### **PHENOL DEGRADATION VIA PHOTO-FENTON USING A ANNULAR PHOTOCHEMICAL REACTOR**

*Léa Elías Mendes Carneiro Zaidan<sup>1</sup>, Daniella Carla Napoleão<sup>1</sup>, Joan Manuel  
Rodríguez-Díaz<sup>1\*</sup>, Yasmany Rodríguez-Díaz<sup>2</sup>, Mohand Benachour<sup>1</sup>  
y Valdinete Lins da Silva<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco. Ave. Professor Moraes do Rego, 1235. Cidade Universitária, Recife, Pernambuco, Brasil

<sup>2</sup> Empresa Electroquímica de Sagua. Sagua la Grande, Villa Clara, Cuba

Recibido: Marzo 14, 2015; Revisado: Abril 15, 2015; Aceptado: Mayo 2, 2015

#### **RESUMEN**

La contaminación de las aguas es una de las principales amenazas y desafíos que enfrenta hoy en día la humanidad. Todos los días las actividades humanas introducen contaminantes considerados refractarios en las diferentes matrices acuáticas. Dentro de estos contaminantes, el fenol y sus derivados representan una importante amenaza para el medio ambiente debido a su toxicidad, estabilidad de bioacumulación y permanencia en el ambiente por largos períodos. Estos compuestos son altamente tóxicos, cancerígenos y alergénicos, causando daños considerables a la salud humana, además de causar amenazas al ecosistema. Por lo tanto, su determinación y la eliminación del entorno, son de gran importancia para asegurar una mejor calidad de las aguas. Los procesos de oxidación avanzada (POA) han sido ampliamente estudiados debido a su potencial de degradación, como alternativas o complementos a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Los radicales hidroxilos generados durante el proceso son altamente reactivos y poco selectivos, pudiendo actuar en la oxidación química de una amplia gama de sustancias. Para el desenvolvimiento experimental se utilizaron muestras de fenol en solución acuosa a una concentración de 200 mg L<sup>-1</sup>. Los ensayos se realizaron usando un reactor fotoquímico, operando con fuente artificial de radiación UV (lámpara de 80W). El análisis de las concentraciones de fenol se realizó utilizando Cromatografía Líquida de Alto Eficiencia (CLAE).

Copyright © 2015. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

\* Autor para la correspondencia: Joan M. Rodríguez, Email: [joanrd9@yahoo.com](mailto:joanrd9@yahoo.com)

Los resultados de la degradación de fenol mediante proceso Foto-Fenton fueron satisfactorios, logrando reducir el mismo hasta un 98,82 %.

**Palabras clave:** Fenol, tratamiento, POA.

## **ABSTRACT**

The water pollution is one of the main threats and challenges facing humanity today. Everyday human activities introduce contaminants considered refractory in various water matrices. Within these contaminants, phenol and its derivatives represent a significant threat to the environment because of their toxicity, bioaccumulation stability and permanence in the environment for long periods. These compounds are highly toxic, carcinogenic and allergenic, causing considerable damage to human health, besides causing threats to the ecosystem. Therefore, determination and elimination of environment are of great importance to ensure better water quality. Advanced oxidation processes (AOP) have been extensively studied due to their potential for degradation, as alternatives or supplements to conventional treatment processes of wastewater. Hydroxyl radicals generated during the process are highly reactive and unselective, may act in the chemical oxidation of a wide range of substances. For experimental development phenol samples were used in aqueous solution at a concentration of 200 mg L<sup>-1</sup>. Assays were performed using a photochemical reactor, operating with artificial UV radiation source (80W lamp). The analysis of the concentrations of phenol was performed using High Efficiency Liquid Chromatography (HPLC).

The results of the degradation of phenol by Photo-Fenton process were satisfactory, succeeding in reducing the same to 98,82 %.

**Key words:** Phenol, treatment, AOP.

## **1. INTRODUCCIÓN**

Debido al desarrollo industrial, cotidianamente las actividades humanas descartan de manera desordenada sustancias tóxicas en ríos, lagos, aguas subterráneas, acuíferos y océanos. Con eso, se hace necesario que las industrias tengan un mayor cuidado con la protección ambiental (Saien y Nejati, 2007); (Awomeso et al., 2010); (Beyer et al., 2012); (Gómez et al., 2012); (Shahrezaei et al., 2012).

Generalmente, los efluentes son compuestos por varios componentes orgánicos e inorgánicos. Entre ellos se encuentran, metales pesados, hidrocarburos, fármacos, compuestos fenólicos, entre otros. Todos ellos son considerados como altamente tóxicos para la salud humana, incluso a bajas concentraciones, Santos (2006); (Michałowicz et al., 2008).

El fenol y sus derivados, presentan una gran importancia debido a los impactos ambientales, efectos teratógeno y carcinógeno que pueden ser causados a la salud humana. Por lo tanto, las regulaciones, limitan la cantidad de estos contaminantes en efluentes (Mirmohamadsadeghi et al., 2012); (Rubio et al., 2012); (Wang et al., 2012); (Park et al., 2013).

Una alternativa para el tratamiento de estos efluentes, es la aplicación de procesos de oxidación avanzada (AOP), que tiene como principal ventaja la capacidad de degradar

compuestos orgánicos, lo que lleva a una reducción o incluso la mineralización total de la carga orgánica presentes en estos efluentes, permitiendo la recuperación de las aguas para ser utilizadas para otros fines, (Pera-Titus et al., 2004); (Chu et al., 2102); (Hasan et al., 2012).

Estas técnicas se basan en la formación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) de alto poder oxidante. El proceso de Foto-Fenton es una particularidad de los POA, utilizando peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para la formación espontánea de radicales libres en presencia de iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), los cuales se oxidan a iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), en presencia de luz, (Pignatello et al., 2006); (Chakinala et al., 2007); (Britto y Rangel, 2008); (Chakinala et al., 2008); Tiburtius (2008); (Babuponnusami y Muthukuma, 2012); (Karci et al., 2012); (Yiyu et al., 2012); (Zhong et al., 2012).

Debido a la gran cantidad de variables que afectan las reacciones llevadas a cabo durante el POA para el tratamiento de efluentes, el diseño de experimento se emplea como una herramienta estadística, ya que consigue visualizar las posibles interacciones entre las variables estudiadas, verificando las correlaciones entre los parámetros envueltos (Gromboni et al., 2007); (Sarasa et al., 2008); (Napoleão et al., 2015).

El uso de un diseño delinamiento compuesto central rotacional (DCCR) cubre una amplia región de estudio utilizando pocos ensayos (Barros Neto et al., 2003); (Rodrigues y Iemma, 2005).

El presente estudio tiene como objetivo evaluar el porcentaje de degradación de fenol mediante Foto-Fenton utilizando con banco de anular, mediante el análisis del diseño central compuesto rotacional (DCCR) para la optimización de procesos.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Análisis por CLAE**

El análisis de las concentraciones de fenol se realizó utilizando Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAE), cuyo método siguió las siguientes condiciones de operacionales: fase móvil - agua acidificada con ácido fosfórico a 1% y metanol grado CLAE en una proporción de (90:10), respectivamente, de modo isocrático a un flujo de 0,75 ml min<sup>-1</sup>, temperatura de la estufa de 40 ° C y columna Shim-pack CLC-ODS (M) con dimensiones de 4,6 mm x 25 cm. El equipo utilizado para este análisis fue un CLAE de marca Shimadzu LC-20AT (Japón).

### **2.2. Degradación del fenol vía Foto-Fenton.**

Fue preparada una solución acuosa de fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) a una concentración de 200 mg L<sup>-1</sup>. Los ensayos para la degradación fueron realizados utilizando un reactor fotoquímico, operando con radiación UV (lámpara de vapor de mercurio HPLN (PHILIPS, 80W)). El reactor fotoquímico anular conectado a un tanque de recirculación tiene una capacidad para tratar 1,5 L de muestra, siendo la temperatura controlada por medio de un baño de ultratermostático (QUIMIS, Q214M). El pH de la solución se controló usando un pHmetro (QUIMIS, Q400AS) y de acuerdo con las condiciones experimentales del diseño experimental, manteniéndolo entre 2 y 3. A medida que se colectaba cada una de las muestras se adicionaba inmediatamente una solución inhibitoria de NaOH (0,1 M), Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0,1 M) y KI (0,1 M) 1:1:1, garantizándose la ruptura de la reacción. El diseño experimental para la optimización del proceso

utilizado, empleo un Delineamiento Compuesto Central Rotacional (DCCR), también conocido como diseño de estrella con expansión de los puntos estudiados. Por tanto, se utilizaron 8 puntos factoriales (23), 6 puntos axiales (2xn) con 3 puntos centrales (3 réplicas).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Análisis vía CLAE

El fenol fue detectado en el análisis cromatográfico en un tiempo de retención de 24,5 min, en una longitud de onda de 270 nm. Para la cuantificación se construyeron con dos curvas de calibración en los intervalos de concentración: (i) 2 a 50 mg L<sup>-1</sup> y (ii) 50 a 200 mg L<sup>-1</sup>.

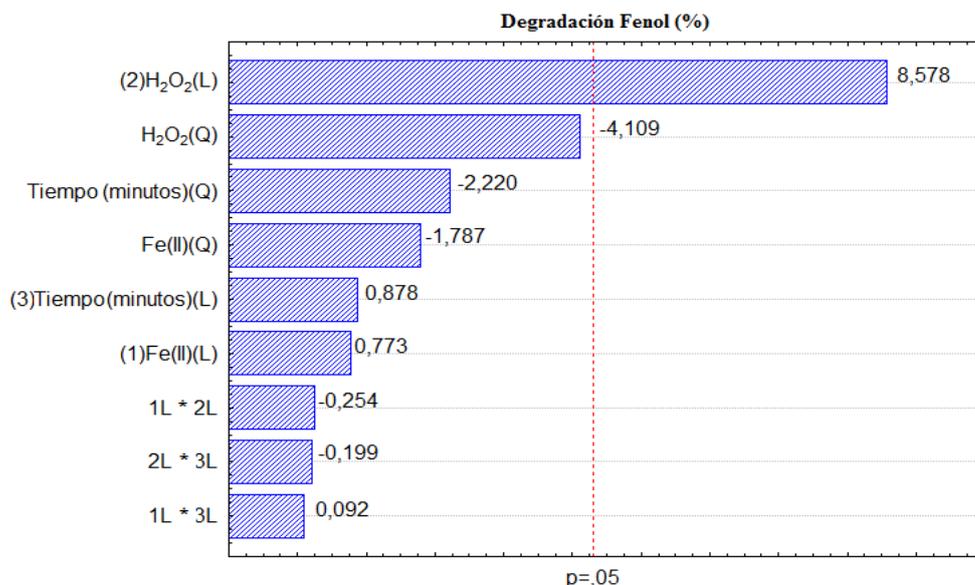
#### 3.2. Degradación del fenol vía Foto-Fenton.

El sistema utilizado fue eficiente en la eliminación del contaminante, llegando a obtener 98,82% de degradación de fenol. Los resultados del porcentaje de degradación del compuesto utilizando DCCR se describen en la Tabla 1. Los resultados están de acuerdo con estudios previos descritos en la literatura (Kuši et al., 2006); (Huang et al., 2010) que afirman ser los procesos Foto-Fenton eficiente para la degradación de fenol.

**Tabla 1.** Resultados del diseño experimental de la degradación de fenol

<i>Experimento</i>	<i>Fe<sup>+2</sup> (mg.L<sup>-1</sup>)</i>	<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mmoL)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>% Degradación de fenol</i>
1	5(-1)	60(-1)	120(-)	85,74
2	5(-1)	60(-1)	240(-)	87,20
3	5(-1)	100(+1)	120(+)	95,87
4	5(-1)	100(+1)	240(+)	98,14
5	15(+1)	60(-1)	120(-)	86,24
6	15(+1)	60(-1)	240(-)	89,30
7	15(+1)	100(+1)	120(+)	97,03
8	15(+1)	100(+1)	240(+)	98,20
9	1,59(-1,68)	80(0)	180(0)	96,11
10	18,41(+1,68)	80(0)	180(0)	97,10
11	10(0)	46,40(-1,68)	180(0)	86,90
12	10(0)	113,64(+1,68)	180(0)	98,82
13	10(0)	80(0)	79,10(-1,68)	96,42
14	10(0)	80(0)	280,91(+1,68)	95,39
15	10(0)	80(0)	180(0)	97,81
16	10(0)	80(0)	180(0)	96,00
17	10(0)	80(0)	180(0)	97,50

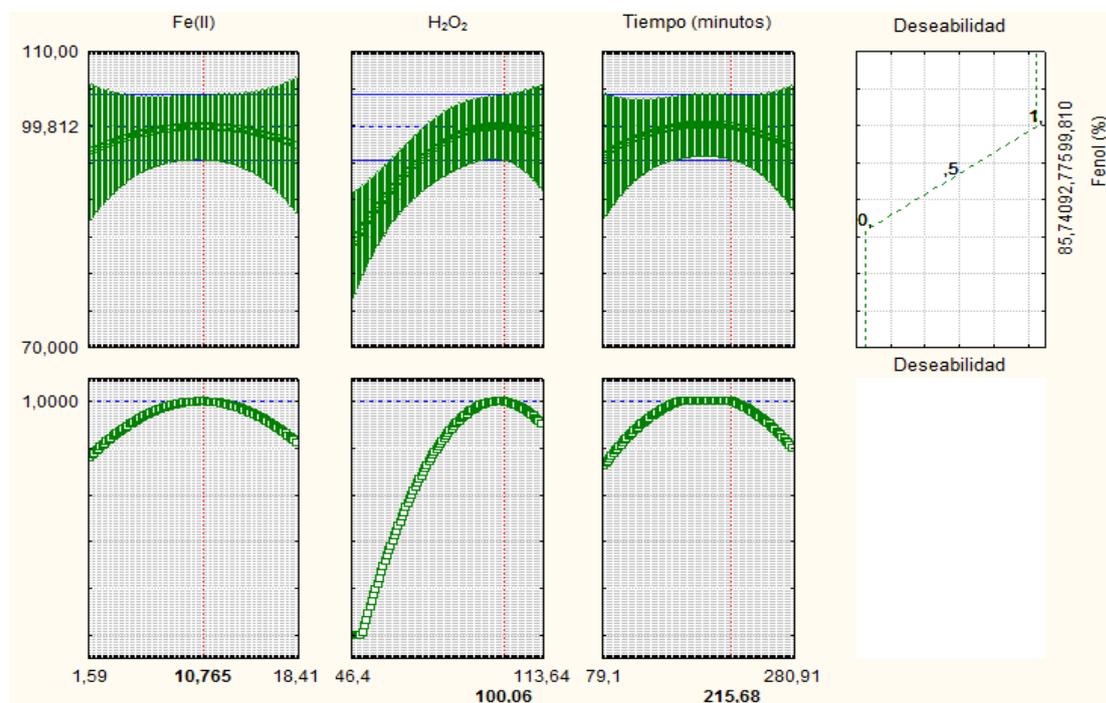
El ensayo que presentó el mejor resultado de la degradación del mismo fue el experimento 12, realizado con las siguientes condiciones (adición de 113,64 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mg L<sup>-1</sup> de Hierro en 180 minutos). A través del diagrama de Pareto descrito en la figura 1 se puede visualizar de manera más clara estos resultados. Estos resultados pueden ser visualiza mejor examinando el diagrama de Pareto (Figura 1).



**Figura 1.** Diagrama de Pareto referente a la degradación de fenol

El diagrama de Pareto (Figura 1) indica que el efecto principal (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) fue estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 95 %, lo que indica que del nivel inferior para un nivel superior ocurre una mayor degradación (8,578).

Para determinar los valores óptimos de operación de las variables independientes (Fe (II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y tiempo) se utilizó el software Statistica con un enfoque de la función Deseabilidad. Con este artificio, la optimización simultánea de todas las variables de respuesta se maximizan en un solo valor. La Figura 2 muestra el intervalo óptimo de trabajo mediante la superposición de las curvas de nivel para las respuestas evaluadas en los ensayos de degradación del fenol.



**Figura 2.** Gráficos estadístico para la función deseabilidad global

En el análisis de la Figura 2 fue posible identificar el siguiente conjunto de condiciones que maximiza la deseabilidad global: Concentración de Fe (II) igual a 10,765 mg L<sup>-1</sup>; concentración de peróxido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de 100,060 mmol L<sup>-1</sup> y tiempo de 215,58 min. En estas condiciones ocurre una eliminación de 99,82% de fenol.

#### **4. CONCLUSIONES**

- La técnica de foto-Fenton ((Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) aplicada demostró ser eficiente para la degradación de fenol.
- Con la aplicación del Delineamiento Compuesto Central Rotacional (DCCR) se encontraron las condiciones de reacción, con puntos óptimos en las proporciones de concentración de catalizador (Fe<sup>2+</sup>) de 10,76 mg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup> y tiempo de 216 min.
- Fueron obtenidos 98,82% de degradación de fenol, demostrando ser una eficiente alternativa para el tratamiento de efluentes contaminados con fenol, posibilitando entonces, el rehúso de estas aguas.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Al programa PRH-28/ANP, FACEPE, FACEPE/NUQAAPE, CAPES, CNPq/INCTAA y CNPq.

#### **REFERENCIAS**

- Awomeso, J. A., Taiwo, A. M., Gbadebo, A. M., Adenowo, J. A.. Studies on the Pollution of Waterbody by Textile Industry Effluents in Lagos, Nigeria. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, Vol. 5, 2010, pp. 353-359.
- Babuponnusami, A., Muthukuma, K., Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes., *Chemical Engineering Journal*, Vol. 183, 2012, pp. 1-9.
- Barros Neto, B., Scarmino, I. A., Bruns, R. E., Como fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Ed UNICAMP, Campinas, 2003.
- Beyer, J., Myhre, L. P., Sundt, R. C., Meier, S., Tollefsen, K., Vabø, R., Klungsøyr, J., Sanni, S. Environmental risk assessment of alkylphenols from offshore produced water on fish reproduction., *Marine Environmental Research*, Vol. 75, 2012, pp.2-9.
- Britto, J. M., Rangel, M. C., Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais., *Química Nova*, São Paulo, Vol. 31, 2008, pp. 114-22.
- Chakinala, A. G., Bremmer, D. H., Burgess, A. E., Namkung, K. C., A modified advanced Fenton process for industrial wastewater treatment., *Water Science and Technology*, Vol. 55, 2007, pp. 59-65.
- Chakinala, A. G., Bremmer, D. H., Gogate, P. H., Namkung, K. C., Burgess, A. E., Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing., *Applied Catalysis, B Environmental*, Vol. 78, 2008, pp. 11-18.
- Chu, L., Wang, J., Dong, J., Liu, H., Sun, X., Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide., *Chemosphere*, Vol. 86, 2102, pp. 409-414.

- Gómez, M. J., Herrera, S., Solé, D., García-Calvo, E. A. R. Fernández-Alba. Spatio temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution. *Science of the Total Environment*, Vol. 420, 2012, pp. 134–145.
- Gromboni, C. F., Ferreira, A. G., Kamogawa, M. Y., Nogueira, R. A., Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida., *Química Nova*, Vol. 30, 2007, pp. 264-267.
- Hasan, D. B., Aziz, A. R. A., Daud, W. M. A. W., Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluente using Fenton-like process., *Chemical engineering research and design*, Vol. 90, 2012, pp. 298–307.
- Huang, H. Y., Huang, T., Chen, H., Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 41, 2010, pp. 699 – 704.
- Karci, A., Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Bekbolet, M. Transformation of 2,4-dichlorophenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, Fenton and Photo-Fenton processes: Oxidation products and Toxicity evolution., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 230, 2012, pp. 65-73.
- Kuší , H., Konprivanac, N., Boži , A. L., Selanec, I., Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 138, 2006, pp. 419-20.
- Michałowicz, J., Bukowska, B., Duda, W., Phenolic compounds in rivers exposed and non-exposed to anthropogenic pollution., *Chemosphere*, Vol. 71, 2008, pp. 735–41.
- Mirmohamadsadeghi, S., Kaghazchi, T., Soleimani, M., Asasian, N., An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater., *Applied Clay Science*, 2012, pp. 59–60, 8–12.
- Napoleão, D. C., Pinheiro, R. B., Zaidan, L. E. M. C, Rodríguez-Díaz, J. M., Araújo Adalberto, Montenegro, M., Validation of a chromatographic method for amoxicillin determination in wastewater safterits degradation by advanced oxidation process., *Desalination and Water Treatment*, 2015, pp. 1-7.
- Park, Y., Ayoko, G. A., Horvath, E., Kurdi, R., Kristof, J., Frost, R. L., Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 393, 2013, pp. 319–334.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., A., Baños, M., Giménez, J., Esplugas, S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review., *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 47, 2004, pp. 219-56.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry., *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, 2006, pp. 1-84.
- Rodrigues, M. I., Iemma, A. F., Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos., 1ed. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.
- Rubio, M. A., Lissi, E., Herrera, N., Pérez, V., Fuentes, N., Phenol and nitrophenols in the air and dew waters of Santiago de Chile., *Chemosphere*, Vol. 86, 2012, pp. 1035–1039.

- Saien, J., Nejati, H., Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions., *Journal Hazardous Materials*, Vol. 148, 2007, pp. 491–495.
- Santos, E. M. A., Influência do tempo de detenção hidráulica em um sistema UASB seguido de um reator biológico com fungos para tratar efluentes de indústria de castanha de caju., *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol. 11, 2006, pp. 39–45.
- Sarasa, J., Llabrés, T., Ormad, P., Mosteo, R., Ovelleiro, L., Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 136, 2006, pp. 874–81.
- Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Zinatizadeh, A. A. L., Akhbari, A., Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO<sub>2</sub> nanoparticles., *Powder Technology*, Vol. 221, 2012, pp. 203–212.
- Tiburtius, E. R. L., Remediation of soil and groundwater contaminated with volatile organic compounds (BTX) using Fenton processes and washes biosurfactants., Thesis (Ph.D. in Analytical Chemistry), UFPR, Curitiba, 2008.
- Wang, C., Feng, Y., Gao, P., Ren, N., Li, B., Simulation and prediction of phenolic compounds fate in Songhua River, China., *Science of the Total Environment*, Vol. 431, 2012, pp. 366–374.
- Yiyu, L., Yong, L., Binwei, X., Weiqin, Z., Phenol Oxidation by Combined Cavitation Water Jet and Hydrogen Peroxide., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 20, 2012, pp. 760–767.
- Zhong, W., Wang, D., Xu, X., Phenol removal efficiencies sewage treatment processes and ecological risks associated with phenols in effluents., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 12, No. 2, 2012, pp. 217–218, 286–292.