

Degradação de p-nitrofenol através de processos oxidativos avançados mediados por ferro valência zero

Degradation of p-nitrophenol through advanced oxidative processes mediated by zero-valent iron

Mateus Soares Araujo¹, Marcio Barreto Rodrigues²

RESUMO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA), compreendem um conjunto de processos capaz de produzir radicais livres, especialmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), de elevado potencial redox e com capacidade de promover a degradação de compostos alvo em espécies químicas de pouca ou nenhuma toxicidade, como gás carbônico, água e outros elementos. Sua aplicabilidade para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos emergentes tem sido estudada e uma potencial rota de tratamento se dá através do mecanismo de ozonização catalítica, que utiliza a combinação de ozônio (O_3) e metais de transição. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo estudar a aplicação de um POA do tipo ozonização catalítica e sua combinação com micropartículas de Ferro ($\text{O}_3/\text{mFe}^\circ$) para a degradação do p-nitrofenol. O estudo empregou um delineamento experimental baseado em planejamento fatorial de experimentos, sendo que uma interpretação estatística dos resultados indicou que essa combinação se mostrou eficiente para a degradação do componente alvo.

PALAVRAS-CHAVE: Micropartícula, ozonização, p-nitrofenol.

ABSTRACT

Advanced Oxidative Processes (AOP) comprise a set of processes capable of producing free radicals, especially hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), with high redox potential and capable of promoting the degradation of target compounds into chemical species with little or no toxicity, such as carbon dioxide, water and other elements. Its applicability for the treatment of effluents contaminated with emerging organic compounds has been studied and a potential treatment route is through the catalytic ozonization mechanism, which uses the combination of ozone (O_3) and transition metals. In this context, this work aimed to study the application of a catalytic ozonization-type POA and its combination with Iron microparticles ($\text{O}_3/\text{mFe}^\circ$) for the degradation of p-nitrophenol. The study employed an experimental design based on factorial planning of experiments, and a statistical interpretation of the results indicated that this combination proved to be efficient for the degradation of the target component.

KEYWORDS: Microparticle, ozonization, p-nitrophenol.

INTRODUÇÃO

Os p-nitrofenol constitui de uma parte significativa de contaminantes de águas industriais, são originários de diversos tipos de indústrias como farmacêutica, têxtil, explosivos, inseticidas, etc (SILVA, 2007), e com o descarte incorreto pode contaminar rios, lagos e córregos importantes, além de ser tóxico e carcinogênico (SALVATI, 2021). Neste contexto, este trabalho visa o tratamento da água através da mineralização parcial ou total deste composto em solução por meio do uso da técnica de oxidação avançada, especificamente, através do processo de ozonização catalítica combinado a micropartículas de Ferro Valência zero ($\text{O}_3/\text{mFe}^\circ$).

Os Processos de Oxidação Avançada (POA), compreendem um conjunto de processos capaz de produzir radicais livres, especialmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$)

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: mateusa@alunos.utfpr.edu.br ID Lattes: <https://lattes.cnpq.br/3214003575812292>.

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: marciorodrigues@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8746211266449774>.

(HOWE, 2016), os quais possuem um alto potencial redox, com potencial para promover a degradação de compostos orgânicos alvo em espécies químicas de pouca ou nenhuma toxicidade. O radical pode ser gerado através de diversas formas, dentre elas, a ozonólise aquosa e oxidação avançada mediada por ferro zero valente.

Segundo (HOWE, 2016), na ozonólise aquosa ocorre formação de radicais hidroxila através da acidificação do pH<4 de forma direta, conforme descrito na equação (1) a seguir:



Também há a possibilidade de formação dos radicais em meio básico, porém ocorre de forma indireta com reações radicalares (MAHMOUD, 2007).

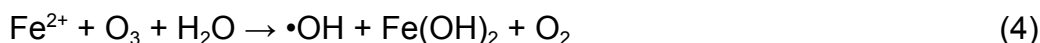
O Ferro Zero Valente (Fe^0) é um metal altamente reativo, de acordo com (GUAN et al, 2015) uma das limitações de se trabalhar com POA's que utilizam de espécies ferrosas como catalisador é que os mesmos possuem uma faixa de pH restrita a meios mais ácidos, pois em meios alcalinos a passivação da superfície do metal será mais acentuada, ocorrendo a precipitação de óxidos e consequentemente diminuindo a reatividade do metal, conforme descrito pela equação (2).



Já em meio ácido há a formação de íons de ferrosos em solução, que é benéfico ao processo de degradação, como descrito na equação (3):



Após gerado os íons de ferro é possível ter a ocorrência de outra etapa de reação entre o Ozônio, íons ferro e água (MAHMOUD, 2007) que é descrita na equação (4):



Ainda há outras rotas possíveis para essa metodologia de tratamento (XIONG, 2016), porém em condições mais específicas. Dessa maneira nota-se que o pH é uma variável considerável no tratamento e que um pH ácido deve possuir uma melhor influência na degradação do composto proposto.

Neste contexto, este trabalho avaliou, através de um planejamento fatorial de experimentos, a melhor condição de tratamento em variação de pH (3, 4 e 5) e concentração de ferro (20, 30 e 40 g.L⁻¹) em solução.

MATERIAIS E MÉTODOS

GERADOR DE OZÔNIO

O ozônio foi gerado através da utilização de um gerador de ozônio da Tianchang Ozone Accessories, modelo TC-2000 mg com produção de 1000 mg/h com tensão de 220 V e tensão de saída de 5 kV.

REAGENTES E SOLUÇÕES

A solução para a análise foi obtida através de um padrão de p-nitrofenol de grau analítico, da marca Dinâmica, pureza 98% com concentração definida de 20 mg.L⁻¹. O pH da solução de estudo medido com um pHmetro portátil marca Kasvi resolução pH 0,1 temperatura 0,1 °C, precisão pH \pm 0,1, foi variado conforme segundo planejamento experimental, utilizando soluções aquosas de ácido clorídrico HCl 0,5 molar e de NaOH

0,5 molar. Após obtida a solução utilizou-se do espectrofotômetro de UV-Vis em modo varredura para caracterizar a mesma.

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL CATALÍTICO

As micropartículas de ferro foram cedidas por uma indústria metalúrgica da região do sudoeste do Paraná, as quais, por serem material de descarte, possuem granulometria de dimensões variadas e, portanto, fazendo-se necessário a separação e caracterização das mesmas por meio de um tamizador. Foram separados 2 kg de material em duas porções de 1 kg, tendo sido utilizadas 5 malhas de separação.

DETERMINAÇÃO DA TAXA DE DEGRADAÇÃO DO P-NITROFENOL

Para medir-se a degradação de p-nitrofenol utilizou-se a técnica de espectrometria de UV/Vis através do espectrofotômetro de UV/Vis evolution 60S Thermo Scientific no comprimento de onda de 317 nm que é o comprimento de absorção máxima do composto, atribuído às absorções do anel benzênico e de compostos nitro fenólicos ($-\text{NO}_2$)⁵.

A taxa percentual de degradação foi determinada através da redução da absorbância máxima $\lambda_{m\acute{a}x}$ medida a 317 nm utilizando-se como referência a solução de p-nitrofenol 20 mg/L no pH de estudo, conforme descrito pela equação 5.

$$\% \text{ degradação} = \left(\frac{\text{Abs padrão PNP} - \text{Abs PNP tratado}}{\text{Abs padrão PNP}} \right) \times 100 \quad (5)$$

DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Através de um planejamento fatorial realizou-se um estudo multivariado para avaliar duas variáveis descritas como X_1 e X_2 que correspondem respectivamente a concentração de Ferro Zero Valente em solução e o pH inicial de tratamento. Na tabela 1 está ilustrado os níveis avaliados em cada ensaio e a resposta avaliada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL CATALÍTICO

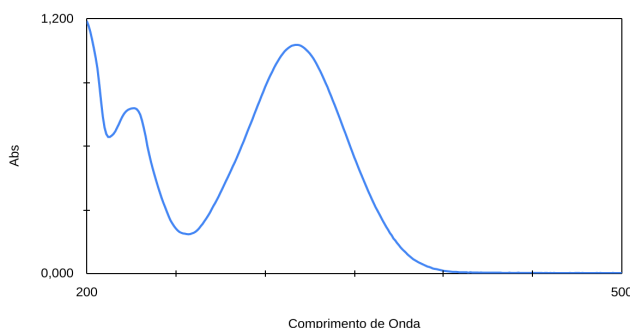
Após o peneiramento do material, pesou-se e constatou-se que foi possível obter cerca de 5% de micropartículas de Ferro separadas pela menor dimensão de malha, com diâmetros inferiores a 250 μm , somente essas micropartículas foram utilizadas no tratamento.

CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO

A solução foi acidificada até pH 4,0 de maneira a não deslocar o equilíbrio para seu ânion fenolato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) pois o mesmo sofre efeito batocrômico e passa a absorver em outra faixa de comprimento de onda.

Através da espectrofotometria de varredura realizada na amostra padrão, pode-se observar uma intensidade absorção por toda a faixa do espectro UV (200 a 400 nm), com absorção máxima $\lambda_{m\acute{a}x}$ no comprimento de onda de 317 nm esperada para esta faixa de pH, correspondente ao grupo cromóforo nitro (NO_2) e ao anel benzênico presentes na molécula (XIONG, 2016), ilustrado na figura 1.

Figura 1. Espectrofotometria de varredura relativa à solução de p-nitrofenol.



Fonte: Autoria própria (2023)

ANÁLISE ESTATÍSTICA

A Tabela 1 apresenta o planejamento fatorial realizado, juntamente com cada ensaio e os níveis das variáveis codificadas, seus valores de níveis reais, além dos resultados de absorção obtidos pela espectrofotometria no comprimento de onda de maior absorção $\lambda_{m\acute{a}x}$, e também a porcentagem de degradação do componente.

Tabela 1 – Matriz do planejamento fatorial e resultados obtidos

Ensaio	Níveis codificados		Níveis reais		Abs, $\lambda=317$ nm t=20 min	Degradação %
	X ₁	X ₂	[ZVI]	pH		
1	-1	-1	20,0	3,0	0,077	92,9
2	+1	-1	40,0	3,0	0,072	93,4
3	-1	+1	20,0	5,0	0,139	87,2
4	+1	+1	40,0	5,0	0,084	92,2
5	0	0	30,0	4,0	0,087	92,0
6	0	0	30,0	4,0	0,082	92,4
7	0	0	30,0	4,0	0,085	92,1

Fonte: Autoria própria (2023).

Para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos processos em estudo, foi realizada uma análise estatística no sentido de estimar a significância dos efeitos das variáveis experimentais. A Tabela 2 apresenta os valores dos efeitos estimados, as interações com parâmetros significativos, além do erro associado, razão t e o nível de significância atribuído a cada parâmetro. Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre a taxa de degradação de p-nitrofenol foram considerados mais significativos, para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), os fatores marcados com asterisco. A partir da inspeção dos dados da Tabela 2, verificou-se que, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), todos os efeitos principais se apresentaram estatisticamente significativos, assim como a interação entre eles (x₁, x₂ e x₁.x₂). Os dados relativos ao parâmetro t_{calc} foram utilizados para a construção do gráfico de Pareto e superfície de resposta, ilustrado nas Figuras 2a e 2b a partir das quais foi possível constatar

respectivamente, a significância das variáveis e a condição experimental de melhor eficiência.

Tabela 2 – Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável resposta degradação de compostos nitrofenólicos (%)

Fatores	Efeitos	Erro Efeitos	t_{calc}	Valor p
Média	92,7	$\pm 0,147$		
X_1 : [FVZ]*	4,0	$\pm 0,388$	10,3	0,0001
X_2 : pH*	-3,0	$\pm 0,388$	-7,73	0,0001
$X_1 \cdot X_2$ *	2,0	$\pm 0,388$	5,15	0,0001

Fonte: Autoria própria (2023). *Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$); $t_{tab 0,05, 3} = 3,182$, com erro padrão baseados em 3 graus de liberdade (g.l)

Figura 2. a) Gráfico de pareto

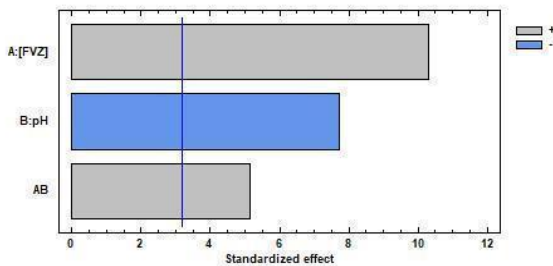
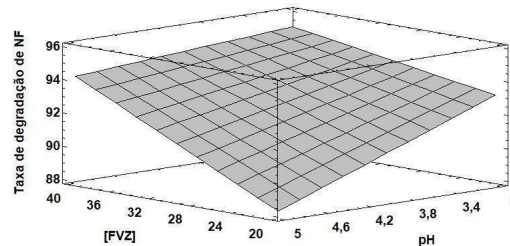


Figura 2. b) Superfície de resposta relativa ao estudo da degradação de Nitrofenol por FVZ/O₃



Fonte: Autoria própria (2023).

De maneira geral, os valores para o efeito [ZVI] indicam que quanto elevamos a concentração do material catalítico de 20 para 40 g/L, promovemos um aumento na taxa de degradação do Nitrofenol em aproximadamente 4 pontos percentuais. Por outro lado, quando elevamos o nível da variável pH de 3,0 para 5,0 obtemos uma redução de 3% na eficiência de degradação do contaminante. Como o efeito de combinação das variáveis em estudo também apresentou significância estatística, foi gerada a superfície de resposta ilustrada na figura 2b, a qual pode ser útil na interpretação da resposta experimental. A inclinação da superfície de resposta em relação ao nível superior da variável [ZVI] e inferior em relação a variável pH, sugere que as melhores condições para a degradação do nitrofenol seriam representados por uma concentração de 40 g/L de material catalítico em pH reacional 3,0. É relevante salientar ainda, que a máxima eficiência observada nestes estudos ($\approx 93\%$) é semelhante aos resultados obtidos por XIONG et. al, (2016) que obteve 89,6% na degradação de nitrofenol por processos de ozonização catalítica O₃/mFe^o. De qualquer forma, é importante considerar que uma extensão nos tempos de tratamento pode elevar a eficiência de degradação tanto do composto alvo (p-nitrofenol) quanto de seus eventuais intermediários de reação.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o processo de degradação do tipo ozonização catalítica em combinação com micro partículas de Ferro Zero Valente é uma rota viável para o tratamento de águas contaminadas por p-nitrofenol. Por outro lado, muito embora possa se considerar que as variáveis estudadas são pertinentes e devem ser levadas em consideração na elaboração de um eventual protocolo de tratamento, recomendam-se estudos adicionais, como por exemplo, relacionados a avaliação da taxa de eficiência em função do tempo de tratamento na condição otimizada, verificação da eficiência em meio reacional básico, e efeitos da variação de concentração do composto a ser degradado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Pato Branco, a minha família e amigos.

CONFLITO DE INTERESSE

Não há conflito de interesse

REFERÊNCIAS

- SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Caracterização Física, Química e Ecotoxicológica de Efluente da Indústria de Fabricação de Explosivos. *Química Nova* vol. 30, N°. 7 1623-1627, ago. 2007.
- SALVATI, B. S., et. al. Sistema de Baixo Custo para execução e monitoramento on-line de reações fotocatalíticas: Aplicação em Redução de Nitrofenol. *Química Nova* vol. 44, N°. 10 1364-1368, 2021.
- HOWE, K. J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; TCHOBANOGLIOUS, G. *Princípios de Tratamento de Água*. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2016. E-book. ISBN 9788522124084.
- KANG, NAMGOO; LEE, DONG SOO; YOON, JEYONG. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*, v. 47, n. 9, p. 915-924, 2002.
- XIONG, ZHAOKUN; et. al. Degradation of *p*-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size Fe⁰/O₃ process (mFe⁰/O₃): Optimization, kinetic, performance and mechanism. *Elsevier*, v. 302, p.137-145, 2016.
- MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 198–205, jan. 2007.
- GUAN, XIAOHONG; et. al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). *Elsevier*, V. 75, p. 224-248, 2015.