



## Avaliação da influência de variáveis de síntese de CeO<sub>2</sub> dopado com Fe na remoção de 4-nitrofenol em meio aquoso por processo CWPO

### Evaluation of the influence of Fe-doped CeO<sub>2</sub> synthesis variables on the removal of 4-nitrophenol in aqueous media by the CWPO process

Ana Maria Faller<sup>1</sup>, Rodrigo Brackmann<sup>2</sup>

#### RESUMO

O 4-nitrofenol é um poluente emergente que não é removido das matrizes hídricas de forma eficaz pelos tratamentos convencionais. Uma alternativa que vem sendo estudada para a descontaminação de água é a oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (do inglês *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO), que promove a oxidação da molécula orgânica, utilizando o reagente Fenton (peróxido de hidrogênio e íons ferro), em fase heterogênea. Nesse trabalho, investigou-se a influência de variáveis de síntese (temperatura de calcinação e teor de ferro dopado) em CeO<sub>2</sub> sobre a sua capacidade em adsorver e degradar o composto poluente. A concentração do 4-nitrofenol foi determinada por meio da técnica de espectroscopia UV-visível. Ambas as variáveis não apresentaram significância estatística tanto sobre a adsorção quanto sobre a degradação do 4-nitrofenol em água. No entanto, verificou-se que temperaturas de calcinação relativamente baixas associadas a baixos teores de ferro aumentam tanto a remoção por adsorção quanto a degradação do poluente pelo processo CWPO.

**PALAVRAS-CHAVE:** 4-nitrofenol; oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio; poluente emergente

#### ABSTRACT

4-nitrophenol is an emerging pollutant that is not effectively removed from water matrices by conventional treatments. An alternative that has been studied for water decontamination is catalytic oxidation with hydrogen peroxide (CWPO), which promotes the oxidation of the organic molecule, using the Fenton reagent (hydrogen peroxide and iron ions), in a heterogeneous phase. In this work, the influence of synthesis variables (calcination temperature and doped iron content) in CeO<sub>2</sub> on its ability to adsorb and degrade the pollutant compound was investigated. The concentration of 4-nitrophenol was determined using the UV-visible spectroscopy technique. Both variables did not show statistical significance regarding either the adsorption or the degradation of 4-nitrophenol in water. However, it was found that relatively low calcination temperatures associated with low iron contents increase both adsorption removal and degradation of the pollutant by the CWPO process.

**KEYWORDS:** 4-nitrophenol; catalytic wet peroxide oxidation; emerging pollutant

## INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes abrangem diversas substâncias, sejam elas sintéticas ou naturais, tais como produtos farmacêuticos, de cuidados pessoais e resíduos industriais. Frequentemente, estas substâncias são lançadas na rede hídrica e não possuem um controle ou monitoramento ambiental adequado. Sua utilização apresenta uma tendência cada vez maior, contribuindo significativamente para o aumento de sua presença no ecossistema. Mesmo presentes em baixas concentrações, os contaminantes emergentes geram severos danos tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente [1].

A contaminação hídrica tem se agravado nas últimas décadas, sendo um problema crescente. O 4-nitrofenol (4NF) é um composto fenólico usado na fabricação de diversos

<sup>1</sup>Aluna de IC Voluntária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: anafaller@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 2722989072151089.

<sup>2</sup> Docente no Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: rodrigobrackmann@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4017429345069523.



produtos, sendo reconhecido como um poluente orgânico em águas residuais industriais e agrícolas, que apresentou efeitos tóxicos em seres vivos, como toxicidade reprodutiva, genotoxicidade e carcinogenicidade [2].

O 4-nitrofenol, e seus isômeros 2-nitrofenol e 3-nitrofenol, são muito utilizados na confecção de produtos e processos industriais. O 4-nitrofenol é utilizado como matéria prima na produção de fármacos, pesticidas, corantes, fungicidas e na indústria petroquímica de explosivos. A presença do grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) em compostos fenólicos aumenta a estabilidade do anel aromático, aumentando sua resistência à degradação [3]. O 4NF devido à sua alta solubilidade e estabilidade em água, apresenta um risco considerável para a saúde pública e o meio ambiente, uma vez que tem a capacidade de se acumular biologicamente na cadeia alimentar. [4]

Ao chegar nas estações de tratamento de água (ETA), o 4NF não é removido de forma eficaz pelos tratamentos convencionais. Uma alternativa que vem sendo estudada para a descontaminação de água são os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que se baseiam na geração de oxidantes fortes capazes de degradar diversos poluentes [5].

Entre os POA's utilizados para a descontaminação hídrica, podemos citar a oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (do inglês *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO), que promove a oxidação da molécula orgânica, utilizando o reagente Fenton (peróxido de hidrogênio e íons ferro), em fase heterogênea, sendo que esse processo se destaca por empregar um catalisador que decompõe o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em radicais com altíssimo potencial oxidante [6,7].

Kumaran et al. (2022) [8] avaliaram as implicações em se dopar o dióxido de cério (CeO<sub>2</sub>) com ferro (Fe). O CeO<sub>2</sub> é um óxido semicondutor com amplo *band gap* que, quando dopado com um metal de transição, apresenta comportamento ferromagnético. O CeO<sub>2</sub> possui a capacidade de alternar os estados de oxidação do cério entre Ce<sup>4+</sup> e Ce<sup>3+</sup>, sendo que a presença de vacâncias de oxigênio são importantes para a atividade catalítica. Além disso, os comportamentos redox de Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> e Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> e a interação sinérgica entre estes são benéficas para reações de oxidação.

Para realizar a degradação catalítica de fenol, Massa et al. (2011) [9] utilizaram o catalisador CuO/CeO<sub>2</sub>. Os autores verificaram que o material associado ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi capaz de converter fenol em um composto menos tóxico. Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo investigar a influência das variáveis de síntese (temperatura de calcinação e teor molar de ferro dopado) na eficiência do CeO<sub>2</sub> na degradação de 4-nitrofenol em meio aquoso através do processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais previamente sintetizados (CeO<sub>2</sub>-Fe) em outro trabalho sob orientação do professor Rodrigo Brackmann [10] foram avaliados na reação de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO) do 4-nitrofenol em meio aquoso. Os testes de CWPO foram realizados em reator em batelada constituído dos seguintes itens: um balão de fundo redondo de 250 mL com duas bocas, um condensador de refluxo, um termômetro e um sistema de aquecimento e agitação magnética.

Para a realização dos testes, utilizou-se a concentração de catalisador de 2,5 g L<sup>-1</sup> e a concentração de 4-nitrofenol de 1 g L<sup>-1</sup>. O volume de solução utilizado no reator foi de 200 mL. Esta solução foi acidificada até que seu pH chegasse a 3, sendo mantida a uma temperatura de 80 °C sob agitação magnética durante todo o experimento. Após a



introdução do catalisador no meio reacional, alíquotas foram retiradas durante 3 h em intervalos de 30 min para avaliar a adsorção. Após esse período, foram adicionados 2,27 g de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) 30%, dando início à reação de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio. As alíquotas foram coletadas do meio reacional nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 1200, 1260, 1320, 1380 e 1440 min. Com a finalidade de avaliar a degradação de 4-nitrofenol ao longo do tempo. As alíquotas coletadas durante os testes foram filtradas em membranas Durapore® de 13 mm e tamanho de poro de 0,22  $\mu m$  (Millipore®) de PVDF. Após a filtragem, as alíquotas foram diluídas 40 vezes, e então adicionou-se sulfito de sódio ( $Na_2SO_3$ ) com o intuito de reagir com o peróxido residual, evitando que a reação progredisse. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific, modelo Genesys 10S em modo de varredura utilizando cubetas de quartzo. A determinação da concentração de 4-nitrofenol foi determinada a partir da absorbância registrada no comprimento de onda de 318 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um planejamento experimental foi empregado com o objetivo de se avaliar a influência das variáveis de síntese (temperatura de calcinação e teor molar de ferro dopado) de  $CeO_2$  na remoção de 4-nitrofenol em meio aquoso por processo CWPO. Este planejamento objetivou a obtenção do máximo de informações com o menor número de experimentos. Neste estudo, onze catalisadores previamente sintetizados foram empregados na degradação do 4-nitrofenol em água conforme a Tabela 1, que mostra as variáveis de entrada reais e codificadas.

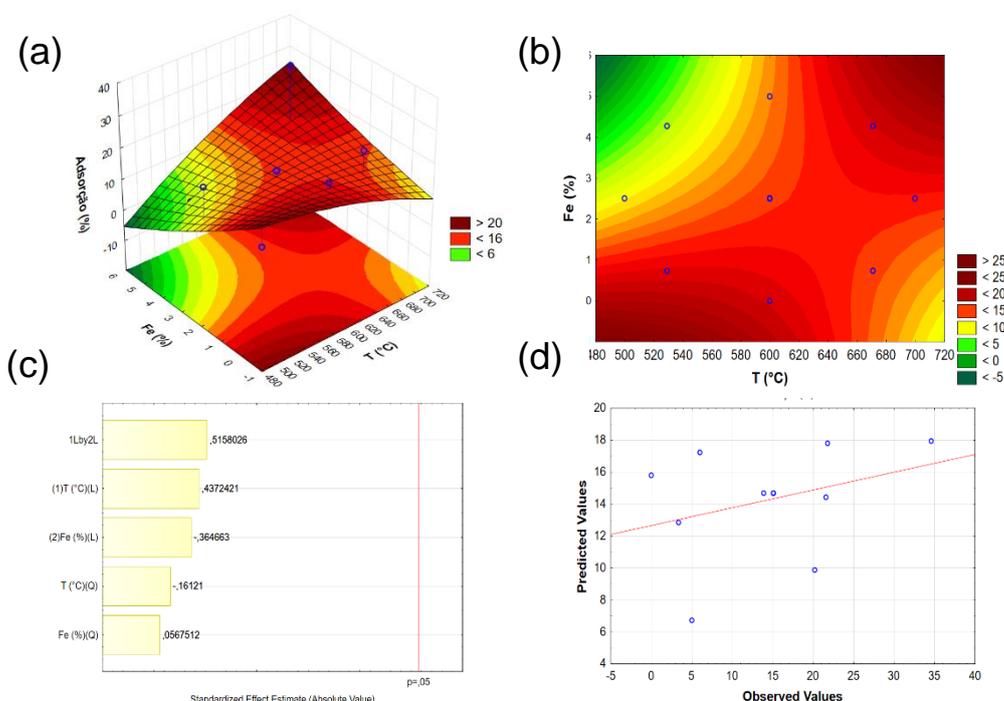
**Tabela 1 – Planejamento experimental empregado na síntese dos óxidos mistos de cério e ferro.**

Amostras	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	Temperatura	Fe	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	% de Fe (molar)
CF1	-1	-1	529	0,73
CF2	-1	+1	529	4,27
CF3	+1	-1	671	0,73
CF4	+1	+1	671	4,27
CF5	0	0	600	2,50
CF6	0	0	600	2,50
CF7	0	0	600	2,50
CF8	-1,41	0	500	2,50
CF9	+1,14	0	700	2,50
CF10	0	-1,41	600	0,00
CF11	0	+1,41	600	5,00

Fonte: Autoria própria (2023).

Análises estatísticas foram realizadas com o intuito de se avaliar se as variáveis de síntese apresentadas na Tabela 1 têm influência significativa sobre a adsorção e degradação pelo processo CWPO. Os resultados obtidos para a adsorção e para o processo CWPO são apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. A Figura 1 mostra que nenhum dos parâmetros foi estatisticamente significativo para a adsorção, mas que os maiores valores de remoção do 4-nitrofenol foram obtidos para baixas temperaturas de calcinação e baixos teores de dopante. Em relação à degradação pelo processo CWPO, também se verifica que baixas temperaturas de calcinação aliadas a baixos teores de dopante promoveram maior descontaminação.

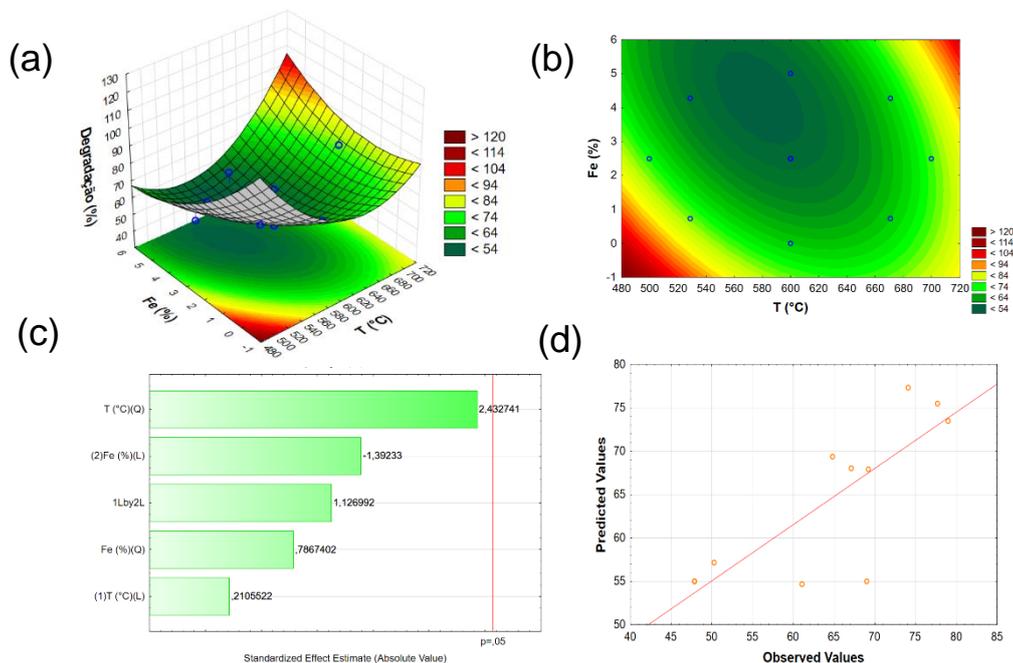
Figura 1 - Superfícies de resposta (a), curvas de contorno (b), gráfico de Pareto (c) e resultados observados versus previstos (d) para a adsorção de 4-nitrofenol após 3 h em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado.



Fonte: Autoria própria (2023).



Figura 2 - Superfícies de resposta (a), curvas de contorno (b), gráfico de Pareto (c) e resultados observados versus preditos (d) para a degradação de 4-nitrofenol após 240 min em função da temperatura de calcinação e do teor de ferro dopado.



Fonte: Autoria própria (2023).

## CONCLUSÃO

Nesse trabalho, óxidos mistos à base de cério e ferro com estrutura  $\text{CeO}_2$  previamente preparados foram avaliados na degradação do poluente emergente 4-nitrofenol empregando-se processo CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation), ou oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio. Investigou-se a influência dos parâmetros de síntese temperatura de calcinação e teor molar de ferro dopado sobre a adsorção e degradação do poluente. Verificou-se que as variáveis de estudo não apresentaram significância do ponto de vista estatístico, porém, tanto a adsorção quanto a degradação pelo processo CWPO foram favorecidas por baixas temperaturas de calcinação e baixos teores molares de ferro dopado.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à UTFPR pela infraestrutura utilizada para o desenvolvimento do trabalho e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro por meio da Chamada MCTIC/CNPq nº28/2018-Universal Faixa A (Processo 436313/2018-9).

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.



## REFERÊNCIAS

- [1] PURI, M. GANDHI, K. KUMAR, M. S. **Emerging environmental contaminants: A global perspective on policies and regulations**, *J. Environ. Manage.*, vol. 332, no. February, p. 117344, 2023.
- [2] ABDOLLAHI, M. MOHAMMADIRAD, A. **Nitrophenol, 4-**, *Encycl. Toxicol. Third Ed.*, p. 575–577, 2014.
- [3] BARROS, M. R. **Estudo da adsorção de 4-nitrofenol utilizando um silsesquioxano como material adsorvente**, 2018.
- [4] SILVA, A. P. **Degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em suspensão aquosa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizado via anodização eletroquímica**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Agronomia) - Centro de Ciências Agrárias. Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2015.
- [5] KUMARI, P. KUMAR, A. **Advanced Oxidation Process: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant**, *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 11, no. May, p. 100122, 2023.
- [6] MOLINA, C. B. et. al, **A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation**, *Chem. Eng. J.*, vol. 118, no. 1–2, p. 29–35, 2006.
- [7] TUESTA, J. L. D. **Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO) de poluentes lipofílicos usando materiais preparados por ativação de compostos derivados de resíduos sólidos urbanos**. XXVI Congresso Ibero-Americano de catálise, (CICAT 2018): livro de atas. Coimbra: Sociedade Portuguesa de Química. ISBN 978-989-8124-23-4
- [8] KUMARAN, C. et. al. **Effect of doping of iron on structural, optical and magnetic properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles**, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 808, no. June, p. 140110, 2022.
- [9] MASSA, P. et. al., **Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO<sub>2</sub> systems**, *J. Hazard. Mater.*, vol. 190, no. 1–3, pp. 1068–1073, 2011.
- [10] SILVA, R. B. F. et. al. **Obtenção de óxidos mistos de cério e ferro pela decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos para degradação fotocatalítica de propranolol**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) – Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2022.