



## Estudos de degradação de p-nitrofenol através do sistema $H_2O_2/Fe^0$

### Degradation studies of p-nitrofenol through $H_2O_2/Fe^0$ System

João Vítor Plakitkem Zarth<sup>1</sup>, Marcio Barreto Rodrigues<sup>2</sup>

#### RESUMO

O p-nitrofenol é um dos principais contaminantes oriundos da indústria bélica, sendo que sua difícil degradação química e biológica, pode gerar significativas dificuldades para os processos de tratamento efluentes. Por tais motivos, estudos que contribuam para o desenvolvimento de processos capazes de degradar tais compostos de maneira eficiente vem ganhando espaço na comunidade científica atual. Dentre eles, destacam-se os POAS (Processos Oxidativos Avançados), os quais tem revelado significativo potencial para esta finalidade. Neste trabalho, avaliamos o potencial do processo oxidativo do tipo Fenton, utilizando como fonte de íons ferrosos um material catalítico a base de escória de ferro metálico em escala micrométrica (mZVI), em conjunto com peróxido de hidrogênio, para degradar p-nitrofenol em solução aquosa. A condução de um delineamento experimental baseado em planejamento fatorial de experimentos, indicou que as variáveis pH e concentração de peróxido de hidrogênio apresentaram significância estatística sobre a taxa de degradação do contaminante e que as nestas condições, a melhor eficiência obtida foi de aproximadamente 97% de degradação em 60 minutos de tratamento.

**PALAVRAS-CHAVE:**; fenton; ambiental; ZVI.

#### ABSTRACT

The p-nitrophenol is one of the main contaminants from the weapons industry, and its difficult chemical and biological degradation can generate significant difficulties for effluent treatment processes. For these reasons, studies that contribute to the development of processes capable of efficiently degrading such compounds are gaining ground in the current scientific community. Among them, POAS (Advanced Oxidative Processes) stand out, which have revealed significant potential for this purpose. In this work, we evaluate the potential of the Fenton-type oxidative process, using as a source of ferrous ions a catalytic material based on micrometer-scale metallic iron slag (mZVI), together with hydrogen peroxide, to degrade p-nitrophenol in solution aqueous. Conducting an experimental design based on factorial planning of experiments, indicated that the variables pH and concentration of hydrogen peroxide presented statistical significance on the rate of degradation of the contaminant and that under these conditions, the best efficiency obtained was approximately 97% of degradation in 60 minutes of treatment.

**KEYWORDS** ; fenton ;enviromental; ZVI.

### Introdução

O p-nitrofenol além de ser usado para processos de produção de medicamentos, fungicidas, inseticidas e corantes também é um dos principais poluentes gerados pela indústria bélica de explosivos, podendo estar presente em águas residuárias contaminadas e transferindo a estas, elevado potencial impactante, capaz de causar significativos danos aos compartimentos ambientais [1].

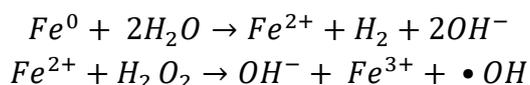
Quando particularmente presente como contaminante de efluentes industriais, não é eficientemente removido pelos tratamentos convencionais disponíveis, tipicamente

<sup>1</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: joaozarth@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5330010015950361>.

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



processos físico-químicos e biológicos [2]. Uma alternativa promissora, que vem sendo estudada na atualidade, seriam o uso de tecnologias baseadas em Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são caracterizados pela sua capacidade de produzir espécies química oxidantes, principalmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), capaz de promover extensiva degradação de poluentes orgânicos. Um dos principais representantes do POAs é o denominado processo Fenton, que tem como princípio a reação entre peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, sendo que estes podem utilizar como fonte, resíduos ou rejeitos industriais contendo ferro valência zero, se tornando o material catalítico, conforme ilustrado pelas equações abaixo [3].



O catalizador investigado foi a carepa, um metal residuário gerado em larga escala proveniente do processo de tratamento térmico de superfícies metálicas, o qual possui uma grande quantidade de ferro em sua composição e não é empregado em nenhum processo de reciclagem pela sua indústria geradora [4].

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a potencialidade da degradação de p-nitrofenol em efluente sintético, através do processo Fenton, utilizando um resíduo industrial como fonte de íons ferrosos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

**Materiais:** O catalisador, conhecido como carepa, foi obtido em industrial local, sua matriz foi categorizada por granulometria por meio de um ensaio de peneiramento onde apenas partículas menores que 250  $\mu\text{m}$  foram utilizadas. Como efluente sintético foi utilizada uma solução aquosa, preparada a partir da solubilização de p-nitrofenol sólido até que atingisse a concentração de 10mg/L. A fonte de peróxido de hidrogênio utilizada foi de solução comercial 30% 100V.

**Tratamentos:** Os ensaios de tratamento foram conduzidos utilizando béquer, com 300 mL de solução sob agitação mecânica constante a aproximadamente 100 rpm.

**Determinação da taxa de degradação de p-nitrofenol (%):** Após a realização dos tratamentos, as alíquotas foram analisadas por varredura no espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific, modelo Genesys 10S em um comprimento de onda de 200 nm até 800 nm. Utilizou-se a equação 1 para determinar a degradação do p-nitrofenol, com medição de absorvância em 317nm, como sendo o comprimento de onda de absorvância máxima atribuído ao p-nitrofenol ( $\lambda_{\text{máx}}$ ).

$$\% \text{ degradação} = \left( \frac{\text{Abs do efluente bruto} - \text{Abs do efluente tratado}}{\text{Abs do efluente bruto}} \right) \times 100$$

**Equação 1.** Determinação da porcentagem de degradação

**Análise estatística:** Foi utilizado um delineamento experimental fundamentado em planejamento fatorial de experimentos com três variáveis experimentais (independentes),

pH, concentração de catalisador e concentração de peróxido e uma variável resposta (dependente), que foi a taxa de degradação de p-nitrofenol. A matriz deste planejamento está ilustrada na tabela 2. Os níveis das variáveis em estudo foram baseados em estudos preliminares e na literatura [5].

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Preparo e caracterização do Material catalítico

Os ensaios de classificação granulométrica indicaram que a maior parte do material (aproximadamente %) apresentaram tamanhos de partícula correspondente ao intervalo entre 420 e 590  $\mu\text{m}$ , e que uma fração de aproximadamente 5% do material era constituído de partículas menores que 250  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente testes de lixiviação (5g mZVI/300 mL) indicaram potencial de produção de 0,61 ppm em 30 minutos de teste.

### Delineamento Experimental

A Tabela 2 apresenta os valores dos efeitos estimados, os coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos, além do erro associado ao nível de significância atribuído a cada parâmetro. Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre a degradação de p-nitrofenol foram considerados mais significativos, para o intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), os fatores marcados com asterisco.

Tabela 1 – Matriz do planejamento fatorial e resultados obtidos

Ensaio	Níveis codificados			Níveis reais			Degradação Abs, $\lambda=317/400$ nm %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	[ZVI] g/L	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg/L	
1	-1	-1	-1	2,5	4,5	16	89,4
2	+1	-1	-1	10,0	4,5	16	96,8
3	-1	+1	-1	2,5	9,5	16	93
4	+1	+1	-1	10,0	9,5	16	41,8
5	-1	-1	+1	2,5	4,5	48	5,0
6	+1	-1	+1	10,0	4,5	48	40,8
7	-1	+1	+1	2,5	9,5	48	93,1
8	+1	+1	+1	10,0	9,5	48	34,3
9	0	0	0	5,0	7,0	32	55
10	0	0	0	5,0	7,0	32	56
11	0	0	0	5,0	7,0	32	54

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 3 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.

Tabela 2 – Efeitos, coeficientes de regressão e interações

Fatores	Efeitos	Erro Efeitos	t <sub>calc</sub>	Valor p
Média	59,9	±2,45		
X <sub>1</sub> : pH*	-16,7	±5,74	-2,90	0,0438
X <sub>2</sub> : [ZVI]	7,55	±5,74	+1,30	0,2592
X <sub>3</sub> : [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*	-36,95	±5,74	-6,43	0,0030

$X_1.X_2^*$	-38,3	$\pm 5,74$	-6,67	0,0026
$X_2.X_3^*$	33,25	$\pm 5,74$	+5,79	0,0044
$X_1.X_3$	5,2	$\pm 5,74$	+0,90	0,4167

\*Fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ );  $t_{tab0,05, 3}=2,776$ , com erro padrão baseados em 4 (g.l)  
 Fonte: Autoria própria (2023).

Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre a taxa de degradação de p-nitrofenol foram considerados mais significativos os fatores marcados com “\*” para o intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). A partir da inspeção dos dados da Tabela 3, verificou-se que, ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), os efeitos principais  $X_1$  e  $X_3$  se apresentaram estatisticamente significativos, assim como as interações  $X_1.X_2$  e  $X_2.X_3$ . Para melhor interpretação da significância destes efeitos experimentais, os dados relativos ao parâmetro  $t_{calc}$  (Efeito/erro) foram utilizados para a construção do gráfico de Pareto ilustrado na Figura 1, a partir do qual também foi possível constatar a significância das variáveis. Neste gráfico, são estatisticamente significativos todos os efeitos que ultrapassam a linha vertical que delimita o erro experimental admitido pelo conjunto de ensaios.

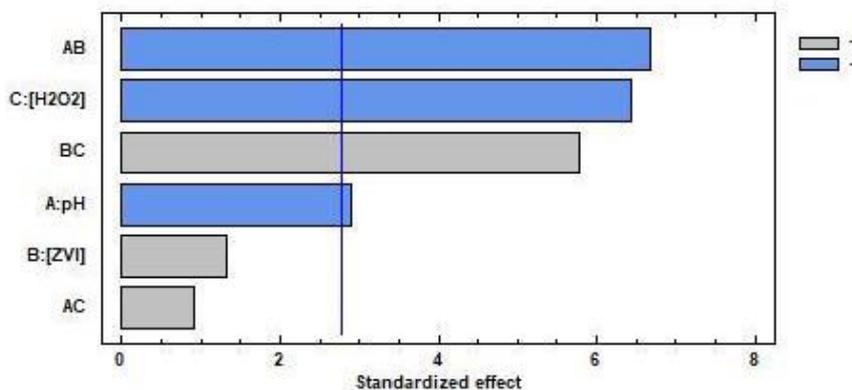


Figura 1. Gráfico de Pareto

De maneira geral, os valores para os efeitos negativos da  $[H_2O_2]$  e pH indicam que quanto elevamos a concentração do oxidante e ao mesmo tempo reduzimos o pH do meio reacional, promovemos uma redução na taxa de degradação do Nitrofenol. Por outro lado, muito embora o efeito principal para a variável  $[ZVI]$  não tenha apresentado significância, sua interação com o pH, assim como sua interação com o  $[H_2O_2]$  se mostraram estatisticamente significativos. Por esta razão e para melhor interpretação destas interações, foram geradas as suas respectivas superfícies de resposta, conforme ilustrados pelas figuras 2 e 3.

A inclinação da superfície de resposta da figura 2 (Interação  $[Fe]$  versus  $[H_2O_2]$ ), sugere que as melhores condições para a degradação do nitrofenol seriam representados pela menor concentração de ambas variáveis ( $[ZVI]=2,5$  e  $[H_2O_2] = 16$ ). Por outro lado, na figura 3, a inclinação no sentido no nível negativo para o eixo pH sugere que condições ácidas promovam uma melhor eficiência para a degradação do nitrofenol. É interessante salientar que, segundo Duarte e colaboradores (2020), este comportamento pode ter relação com uma maior lixiviação de íons ferro (II), que são espécies ativas em reações do tipo Fenton.

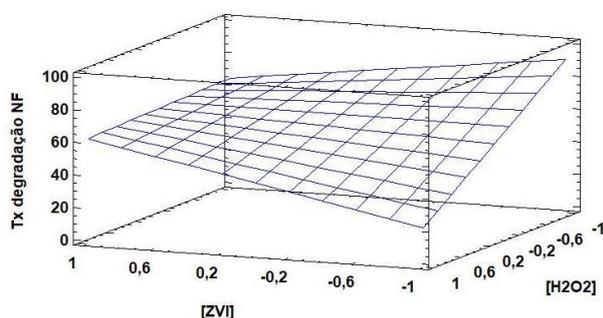


Figura 2. Gráfico de superfície [ZVI] versus [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]

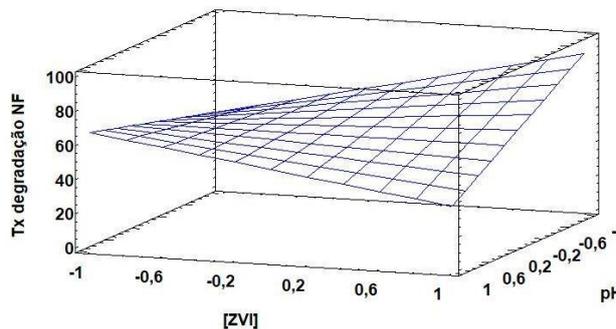


Figura 3. Gráfico de superfície [ZVI] versus pH

Conforme os resultados apresentados neste delineamento experimental, as condições de melhor eficiência para a degradação de p-nitrofenol em efluente sintético com mZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podem ser representadas pelo pH inferior (4,5), menor concentração de peróxido de hidrogênio (16 mg/L) e 2,5 g/L de mZVI, sendo que como esta última variável não apresentou significância estatística, foi selecionada a menor concentração do material catalítico.

## CONCLUSÃO

Ao analisarmos os resultados obtidos podemos concluir que as variáveis que mais influenciaram a degradação de p-nitrofenol em solução foram o pH e a concentração de peróxido de hidrogênio e que os níveis de concentração de material catalítico não tiveram influência estatística sobre a degradação do poluente.

Pode-se afirmar enfim, que o processo mZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou elevada eficiência para a degradação de p-nitrofenol, tendo sido possível a degradação de aproximadamente 97% em 1 hora de tratamento, sugerindo que o processo apresenta potencialidade de aplicação e de que a fonte alternativa de ferro pode ser utilizada como insumo para a reação de Fenton.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. Abdollahi and A. Mohammadirad, "Nitrophenol, 4-," *Encycl. Toxicol. Third Ed.*, pp. 575–577, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.01143-X.
- [2] Pallvi Bhanot, S. Mary Celin, T.R. Sreerishnan, Anchita Kalsi, S.K. Sahai, Praveen Sharma, "Application of integrated treatment strategies for explosive industry wastewater—A critical review", *Journal of Water Process Engineering*, Volume 35, 2020, 101232, ISSN 2214-7144, doi:10.1016/j.jwpe.2020.101232.
- [3] Marcio Barreto-Rodrigues, Flávio T. Silva, Teresa C.B. Paiva, "Optimization of Brazilian TNT industry wastewater treatment using combined zero-valent iron and fenton processes", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 168, Issues 2–3, 2009, Pages 1065-1069, ISSN 0304-3894, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.172.
- [4] Adriano Ferreira da Cunha, Marcos Paulo Gomes Mol, Máximo Eleotério Martins, Paulo Santos Assis, "Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos", *Metalurgia & Materiais • Rem: Rev. Esc. Minas* 59 (1) • Mar 2006 • <https://doi.org/10.1590/S0370-44672006000100014>
- [5] Ran Ling, J. Paul Chen, Jiahui Shao, Martin Reinhard, "Degradation of organic compounds during the corrosion of ZVI by hydrogen peroxide at neutral pH: Kinetics,



- mechanisms and effect of corrosion promoting and inhibiting ions", *Water Research*, Volume 134, 2018, Pages 44-53, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.065>
- [5] DUARTE, Ellen de Souza Almeida. Preparo, caracterização e aplicação de ferro zero, em escala meso, obtido a partir de cavaco de ferro para degradação de 2,4 e 2,6 dinitrotolueno. 2020. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)