



Estudos de degradação de compostos nitroaromáticos utilizando processos oxidativos avançados

Nitroaromatic compounds degradation studies using advanced oxidative processes

Jhenneffer Tainara Zancanaro Ghizzi¹, Marcio Barreto Rodrigues²

RESUMO

O presente trabalho apresenta os principais resultados obtidos a partir de estudos realizados com o objetivo de avaliar a potencialidade da aplicação de processos oxidativos avançados (POAs) para a degradação de compostos nitroaromáticos em efluente industrial. Foram estudados os POAs do tipo Peroxone, Foto-ozonização, Foto-peróxido e o processo combinado Foto-ozonização + Foto-peróxido. As condições experimentais adotadas em cada experimento foram baseadas na literatura e o POA de melhor eficiência foi o processo combinado ($H_2O_2/UV/O_3$ e H_2O_2/UV), o qual alcançou uma taxa de degradação superior a 90% em 60 minutos de tratamento. Por outro lado, considerando o indicador de eficiência energética, o tratamento foto-peróxido (H_2O_2/UV) alcançou melhor performance ($1.416,1 \text{ kWh.m}^{-3}$), indicando melhor custo/benefício para sua aplicação. Desta forma, foi observado que os tratamentos se apresentaram promissores, podendo, após estudos complementares, contribuir para resolução da problemática causada pelos efluentes da indústria de compostos nitroaromáticos.

PALAVRAS-CHAVE: água amarela, eficiência, nitrofenol.

ABSTRACT

This report presents the main results obtained from studies carried out with the objective of evaluating the potential of applying advanced oxidative processes (AOPs) for the degradation of nitroaromatic compounds in industrial effluent. POAs of the Peroxone, Photo-ozonation, Photo-peroxide type and the combined process Photo-ozonation + Photo-peroxide were studied. The experimental conditions adopted in each experiment were based on the literature and the AOP with the best efficiency was the combined process ($H_2O_2/UV/O_3$ and H_2O_2/UV), which achieved a degradation rate greater than 90% in 60 minutes of treatment. On the other hand, considering the energy efficiency indicator, the photo-peroxide treatment (H_2O_2/UV) achieved better performance ($1,416.1 \text{ kWh.m}^{-3}$), indicating better cost/benefit for its application. In this way, it was observed that the treatments appeared promising and could, after additional studies, contribute to resolving the problem caused by effluents from the nitroaromatic compounds industry.

KEYWORDS: yellow water, efficiency, nitrophenol.

INTRODUÇÃO

De acordo com a legislação ambiental, para o despejo dos efluentes na natureza, é obrigatória a avaliação do potencial poluidor do mesmo e, quando necessário, tratamentos eficientes de modo a minimizar possíveis impacto sobre os corpos receptores relacionados. Neste contexto, se destacam dois principais tipos de tratamento: o tratamento físico-químico (coagulação, floculação, decantação e filtração) e o tratamento biológico (lagoas aeradas e sistemas de lodos ativados). Dentre os diferentes processos para promover a adequação dos efluentes industriais, o tratamento biológico é o atualmente mais utilizado,

¹ Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: jhenneffer@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 5575364523772085.

² Docente no Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: marciorodrigues@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8746211266449774>.



devido principalmente, aos baixos custos de implantação, possibilidade de tratar grandes volumes e sua operação (KOSITZI et al., 2004). Todavia, esse tratamento possui limitações relacionadas as baixas eficiências para o tratamento de determinadas classes de efluentes, principalmente aqueles com elevada toxicidade, geralmente contaminados com espécies químicas de relevância ambiental como compostos organoclorados, fenólicos e nitroaromáticos (SILVA, 2007; FEITKENHAUER et al., 2003; SERPONE, 1997).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são reconhecidos como uma das mais eficazes alternativas para a degradação de substratos de relevância ambiental (HERMANN, 1999; LEGRINI et al., 1993; MILLS e HUNTE, 1997). Estes processos são baseados na liberação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e vem se mostrando muito eficientes, principalmente para o tratamento de águas (subsolo e superfícies contaminadas), efluentes industriais, aterros e esgotos. (HIRVONEN et al., 1996). Os POAs podem ser classificados em sistema irradiados como os processos foto-peróxido ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), foto-ozonização (O_3/UV), foto-fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{UV-VIS}$) e não irradiados como os processos peroxone ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) e Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), dentre outros.

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo foi a aplicação comparativa de processos oxidativos avançados sobre um efluente contaminado com compostos nitroaromáticos.

METODOLOGIA

MATERIAIS

Os materiais utilizados foram: Proveta de 500 mL; Bécker de 5 mL; Agitador magnético; Barra magnética; Luz ultravioleta; Reator; Sílica; Cubeta de quartzo de 1 mL; Espectrofotômetro; medidor de pH. Os reagentes necessários foram: Peróxido de Hidrogênio 30%, soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio 0,1M para ajuste de pH. O efluente contaminado com compostos nitroaromáticos (especialmente nitrofenóis e nitrotoluenos), foi fornecido por uma indústria localizada na região de São Paulo. Todos os experimentos foram feitos em duplicata.

REATOR

Para a realização dos experimentos, foi utilizado um reator fotoquímico de escala laboratorial instalado no laboratório N009 da UTFPR campus Pato Branco, da marca Relma, modelo H.P. UV 50F 500 W com 300 mL de capacidade. Nesse reator há um compartimento encamisado por outro tubo que permite produzir banho termostático (com circulação de água), evitando aquecimento produzido pela lâmpada UV presente no interior do reator. Além disso, conta com um agitador magnético para homogeneização da amostra durante o procedimento.

TRATAMENTO

Com a aeração ativa de 2 LPM (litros por minuto) foram inseridos 290 mL de efluente através da parte superior do reator e o conteúdo reacional foi constantemente homogeneizado através de agitação magnética. Para os tratamentos com uso de radiação ultravioleta, antes da ativação da Lâmpada ultravioleta, foi acionado o fluxo de água de



arrefecimento da mesma. Para os tratamentos com peróxido de hidrogênio, foi utilizado 166mg/L e para os tratamentos com ozônio, o oxidante foi mensurado previamente em concentrações residuais próximas de 10 mg/L, através do método indigo-trissulfonato. Todos os ensaios foram conduzidos no pH de 8,24, tendo sido retiradas ao longo dos ensaios 3 alíquotas, nos tempos de 20, 40 e 60 minutos.

ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

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.

TAXA DE DEGRADAÇÃO (%)

Utilizou-se a equação 1 para determinar a eficiência de degradação de compostos nitroaromáticos, com medição de absorbância em 400nm, como sendo o comprimento de onda de absorbância máxima atribuído ao compostos nitroaromáticos como nitrofenóis e nitrotoluenos.

$$\% \text{ degradação} = \left(\frac{\text{Abs do efluente bruto} - \text{Abs do efluente tratado}}{\text{Abs do efluente bruto}} \right) \times 100 \quad (1)$$

EFICIÊNCIA ENERGÉTICA EE/O

A EE/O é definida como o conteúdo energético, em kWh.m⁻³ necessário para degradação de um poluente orgânico em solução aquosa via tratamento que utilizam energia radiante (MAHAMUNI et al., 2010; MATAFONOVA et al., 2018). Os valores de EE/O expressam a energia necessária para remoção de uma ordem de grandeza do contaminante estudado, menores índices de EE/O significam menor custo de operação, considerando a aplicação industrial em escala real. Na equação 2, P é a potência da lâmpada (em kW), t é o tempo de irradiação (min), V é o volume da solução do contaminante (em L), e a concentração inicial (Ci) e final (Cf) do poluente.

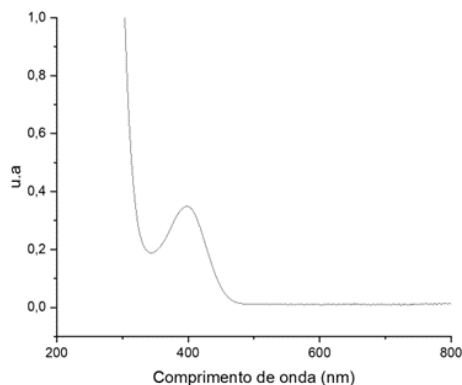
$$\frac{EE}{O} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Junto ao efluente em estudo (sem nenhum tratamento de POA), foi realizado uma varredura ultravioleta-visível, sendo possível a obtenção do espectro ultravioleta-visível ilustrando na figura 1. No espectro, evidencia-se o ombro típico em $\lambda=400$ nm como característico de absorções da forma desprotonada de compostos nitrofenólicos. O pH da amostra resultou em $8,24 \pm 0,02$.

Figura 1 - Espectro ultravioleta visível do efluente



Fonte: Larissa Carvalho (2023)

TRATAMENTOS

Após a realização dos tratamentos em tempos de 20, 40 e 60 minutos, ensaios espectrofotométricos geraram os dados ilustrados na tabela 1. Como a absorção dos compostos nitroaromáticos, especificamente os nitrofenóis, depende do pH do efluente, os ensaios de tratamento e análise foram conduzidos no mesmo pH. As taxas de degradação apresentadas foram calculadas a partir da equação 1.

Tabela 1 - Taxa de degradação de compostos nitroaromáticos constituintes do efluente

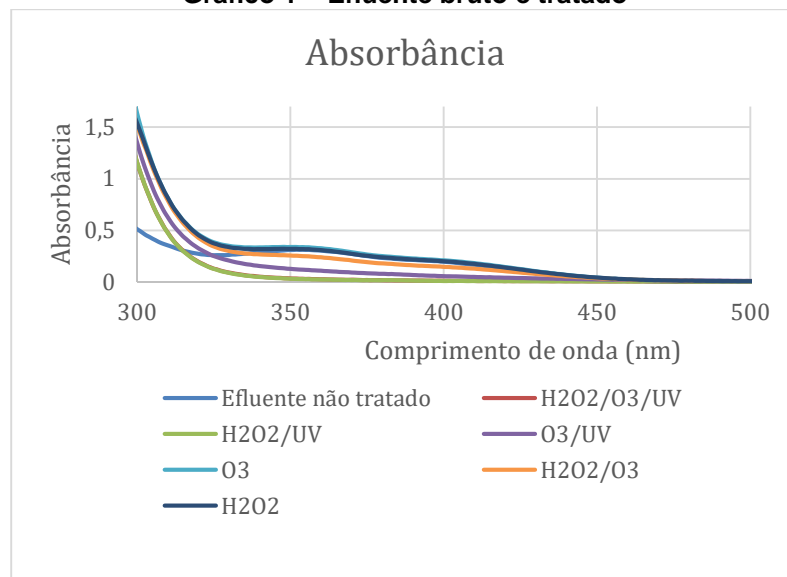
Tratamentos	20 min	40 min	60 min
H ₂ O ₂	4%	21%	17%
O ₃	27%	41%	40%
H ₂ O ₂ /O ₃	13%	10%	16%
H ₂ O ₂ /UV	93%	93%	94%
O ₃ /UV	-10%	25%	52%
H ₂ O ₂ /O ₃ /UV	93%	94%	93%

Fonte: elaborado pelos autores (2023)

Pode-se perceber que os POAs Fotoperóxido (H₂O₂/UV) e Fotozonização + Fotoperóxido (H₂O₂/UV/O₃), foram superiores aos demais em todos os tempos reacionais, e que os mesmos não apresentaram diferença significativa entre si. No entanto, os indicadores de eficiência energética EE/O revelaram que o processo UV/H₂O₂ é mais vantajoso, com EE/O de 1416 kWh.m⁻³ contra 1458 kWh.m⁻³ para o processo combinado e 5405 kWh.m⁻³ para a fotozonização.



Gráfico 1 – Efluente bruto e tratado



Fonte: elaborado pelos autores (2023)

Os resultados obtidos neste estudo, em termos de eficiência de degradação se assemelham aos resultados obtidos por Daneshvar et al., (2007), que observaram uma completa degradação de compostos nitrofenol via processo UV/H₂O₂, em um tempo de 70 minutos. Tendo em vista os resultados obtidos através do processo Fotoperóxido (H₂O₂/UV) e pelo processo combinado Fotoozonização + Fotoperóxido (H₂O₂/UV/O₃), a opção pelo tratamento com UV/H₂O₂ pode ser considerada mais vantajosa, principalmente considerando a diminuição do custo final do tratamento. É importante salientar ainda que os maiores tempos de tratamento praticados foram da ordem de 60 minutos, sendo que um possível aumento desta variável tende a elevar a eficiência do processo, tanto em relação a completa degradação de nitrofenol, quanto de eventuais produtos de degradação, os quais não foram analisados neste estudo.

CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou que os processos oxidativos avançados que utilizam o oxidante H₂O₂ combinado com UV foi mais eficiente que os processos isolados (ozonização com peroxidação) e os processos foto-ozonização tanto para a degradação de nitroaromáticos quanto em relação a eficiência energética associada ao processo. De forma geral, os tratamentos se mostraram promissores, exigindo, no entanto, estudos complementares para uma melhor compreensão do seu nível de contribuição para a resolução dos problemas relacionados ao efluente contaminado.

Agradecimentos

Agradeço à UTFPR – Pato Branco, por disponibilizar os recursos necessários para a realização dos experimentos. Também agradeço toda ajuda e disponibilidade do professor Dr. Marcio Barreto Rodrigues, por todo ensinamento repassado. Também, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico que viabilizaram trabalho no formato de bolsa e auxílio financeiro.



Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; ASGHAR, Y. Z. **Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NF) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism.** Journal of Hazardous Materials B, 139, 275-279, 2007.

FERNANDES, A. et al. Integrated photocatalytic advanced oxidation system (TiO₂/UV/O₃/H₂O₂) for degradation of volatile organic compounds. **Separation and purification technology**, v. 224, p. 1–14, 2019.

HERMANN J. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** Catalysis today. V. 53., p. 115-120, 1999.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. **Wat. Sci. Tech.**, v.33, p.67-73, 1996.

KOSITZI, M.; POULIOS, I.; MALATO, S.; CÁCERES, J.; CAMPOS, A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. **Water Res**, v.38 (5), p.1147-54, 2004.

MAHAMUNI, N.N. ADEWUYI, Y.G. Advanced oxidation process (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 17, p. 990-1003, 2010.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes – current status and prospects. **Proceeding of Estonian Academy of Sciences**, v. 50, n. 2, 2001, p. 59–80

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea.** 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, USP, 2007.

SUCHODOLAK, L. **Avaliação da eficiência do processo oxidativo avançado h₂o₂/uv na fotodegradação do corante têxtil azul reativo 19.** [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato Branco, 2023.

SUKHATSKIY, Y. et al. Periodate-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Separation and purification technology**, v. 304, n. 122305, p. 122305, 2023.