

DEGRADAÇÃO DO 2,4 – DINITROFENOL ATRAVÉS DA OZONÓLISE CATALÍTICA, UTILIZANDO SCRAP IRON: EFEITO DO pH

DEGRADATION OF 2,4- DINITROPHENOL THROUGH CATALYTIC OZONOLYSIS, USING SCRAP IRON: pH EFFECTE

RESUMO

A ozonização catalítica pertence a classe dos processos oxidativos avançados, sendo fundamentada na combinação de ozônio e um elemento metálico para aumentar a velocidade e efetividade das reações de degradação, principalmente em função do elevado potencial de oxidação da principal espécie gerada pelo processo, o radical hidroxila. O presente trabalho teve por objetivo estudar a degradação do 2,4 – dinitrofenol através da ozonização catalítica avaliando o efeito do pH (3, 5 e 7) utilizando como catalisador uma fonte alternativa de ferro, o subproduto da usinagem de aço denominada scrap iron, com tamanho de partícula pertencendo a escala meso (0,150 mm). Os estudos foram conduzidos em sistema composto por compressos de ar, filtro de sílica, ozonizador, válvula anti-retorno e reator de vidro borossilicato operando em modo contínuo. As amostras coletadas após tratamento foram analisadas via espectrofotometria ultravioleta – visível. Segundo os resultados, o de pH neutro teve 99% na degradação através da ozonização. Na ozonização direta obteve-se uma porcentagem de degradação de 32, 62 e 90% para os pHs 3, 5 e 7, respectivamente, demonstrando que o pH influencia na degradação do composto.

PALAVRAS-CHAVE: Ozonização catalítica. 2,4 - Dinitrofenol. Espectrofotômetro UV- vis.

ABSTRACT

Catalytic ozonation belongs to the class of advanced oxidative processes, being based on the combination of ozone and a metallic element to increase the speed and effectiveness of degradation reactions, mainly due to the high oxidation potential of the main species generated by the process, the hydroxyl radical. The present work aimed to study the degradation of 2,4-dinitrophenol through catalytic ozonation by evaluating the effect of pH (3, 5 and 7) using as catalyst an alternative source of iron, the by – product of scrap iron, with particle size belonging to the meso scale (0,150 mm). The studies were conducted in a system composed of compressed air, silica filter, ozonator, non-return valve and continuous borosilicate glass reactor. Samples collected after treatment were analyzed by ultraviolet-visible spectrophotometry. According to the results, the neutral pH had 99% degradation through ozonation. In direct ozonation a degradation percentage of 32, 60 and 90% was obtained for pH 3, 5 and 7, respectively, demonstrating that pH influences the degradation of the compound.

KEYWORDS: Catalytic ozonation. 2,4 – Dinitrophenol. UV- vis spectrophotometry

Marzy Marcolina
marzy_marcolina@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Marcio Rodrigues
marcioutfpr@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO Página | 2

A água é muito utilizada nas indústrias, vai desde a incorporação nos produtos até a lavagem de materiais, equipamentos e instalações, a utilização em sistemas de refrigerações e geração de vapor.

Alguns ramos industriais e da tecnologia resultam no lançamento de efluentes industriais na água, carregando resíduos orgânicos ou inorgânicos. Em seguida são despejadas nos rios e no mar. Este descarte é inapropriado e os cientistas tomaram isto como um desafio, pois pode causar problemas ambientais e, diante disto, torna-se imprescindível desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas e economicamente viáveis para tratamento de efluentes. (ARAÚJO, 2016)

O 2,4-dinitrofenol é um importante insumo industrial base para a fabricação de diversas substâncias como fármacos, corantes, polímeros e explosivos, sendo encontrado também nos efluentes industriais lançados por atividades industriais.

O ozônio apresenta uma rápida eficácia na degradação de compostos químicos poluentes presentes na água, devido ele ser um poderoso oxidante. O ozônio age diretamente na parede celular do poluente, causando sua ruptura, demandando menor tempo de contato e tomando impossível sua reativação. Podendo remover a cor, o odor e o sabor da água. (ALMEIDA, 2004)

Geralmente as fontes convencionais de ferro em processos de oxidação avançado incluem sais de ferro como sulfato, cloreto ou nitrato. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a potencialidade de uma fonte alternativa de ferro na forma de um subproduto da indústria metalúrgica (scrap-iron).

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização granulométrica: Utilizando um tamizador e as peneiras de tamanho (2; 1; 0,850; 0,710; 0,600; 0,420; 0,300; 0,250; 0,150; 0,075; 0,062; 0,044; 0,038; 0,025)mm realizada a análise de distribuição granulométrica do material conforme a norma NBR 7181.

Solução estoque de 2,4 – Dinitrofenol: Foi preparado uma solução aquosa de concentração 20 mg L⁻¹ de 2,4 – dinitrofenol marca sigma-aldrich pureza 99,5%. Tal solução foi utilizada para obtenção de outras três com distintos pHs (3, 5, e 7) as quais foram utilizadas nos ensaios de degradação.

Determinação da concentração residual de 2,4-dinitrofenol: As concentrações residuais de DNF foram determinadas espectrofotometricamente por meio da expressão a seguir:

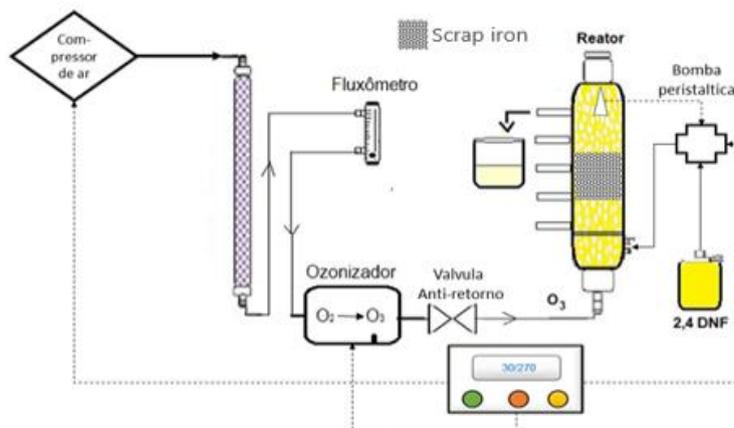
$$\% \text{ Degradação (poluente)} = \left(\frac{\text{Abs}_f - \text{Abs}_i}{\text{Abs}_f} \right) \times 100$$

Onde Abs_f = absorvância final do lambda máximo do DNF; Abs_i = absorvância inicial do lambda do DNF; λ máx. 2,4-DNF = 360 nm.

Sistema de ozonização catalítica: O sistema esta indicado na figura 1. Foi adicionado 40 g de ferro (150 μm) no reator de coluna, sendo ligado aeração de oxigênio (botão verde, Figura 1), em seguida foi ligada a alimentação (botão laranja, Figura 1) e aguardou chegar na primeira superfície esponjosa do reator, foi então ligado 30 segundos de ozonização (botão vermelho, Figura 1) e logo após deixando 270 segundos desligados, sendo repetido este processo de ozonização até recolher todas as amostras.

O fluxo foi de 1 mL/min e foi recolhida amostras com um volume de 15 mL cada, no tempo 0, e nos demais tempos (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105) minutos.

Figura 1: Montagem do reator



Fonte: Paulo Jurandir (adaptado-2019).

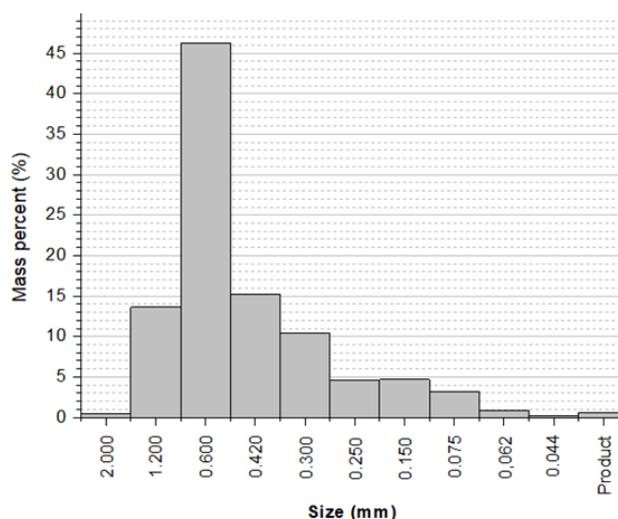
Preparação do procedimento: Foi estabelecida duas condições: a primeira, só com ozônio (O_3) e sem ferro, para os pHs 3, 5, 7 e a segunda com ozônio e com o ferro, para os mesmos pHs.

Em seguida foram ajustadas todas as amostra para pH 7, adicionando HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em seguida analisadas via espectrofotometria para a dosagem da concentração residual de 2,4–dinitrofenol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do gráfico de distribuição granulométrica (figura 2) é possível observar que o material apresenta uma variedade de tamanhos. No entanto aproximadamente 85% do material está inserido no intervalo entre 1,2 e 0,300 mm, sendo 47 % pertencente a malha de 28 mesh Tyler (0,600 mm).

Figura 2: Distribuição granulométrica simples do cavado de ferro



No presente trabalho foi selecionado o tamanho de partícula médio de aproximadamente 150 μm por pertencer a uma escala intermediária (meso) entre os níveis macro e nano, possuindo portanto vantagens relativas aos tipos de partículas. Neste contexto, Xiong et al (2016) utilizando partículas de ferro pertencente a este

mesmo nível obtiveram aproximadamente 89,5% de remoção de demanda química de oxigênio de uma solução de p-nitrofenol de concentração 500 mg/L

A tabela 2 ilustra as absorvâncias das soluções no tempo zero (afluente ao reator) e de amostras em tempos consecutivos após permearem o leito de material catalítico constituinte do reator (efluente) nas condições com catalisador ou simplesmente quando atravessarem o reator sem contato com o material catalítico, absorvendo apenas o ozônio proporcionado pelo sistema. Para ambas as condições são apresentadas resultados referentes ao efeito de variação de pH.

Tabela 2: Valores da absorvância obtidos, sendo as condições com ozônio e sem ferro, e com ozônio e com ferro

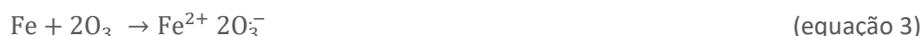
t (min)	Com ozônio e sem ferro			Com ozônio e com ferro		
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 3	pH 5	pH 7
0	1,19	1,267	1,19	1,19	1,267	1,21
15	0,929	0,489	0,304	0,536	0,249	0,332
30	0,886	0,477	0,292	0,37	0,381	0,234
45	0,862	0,462	0,226	0,336	0,258	0,172
60	0,801	0,482	0,121	0,296	0,131	0,235
75	0,829	0,484	0,015	0,29	0,195	0,197
90	0,817	0,477	0,019	0,281	0,232	0,18
105	0,733	0,442	0,017	0,269	0,227	0,158

Fonte: Autoria própria (2019).

De maneira geral foi plotado um gráfico entre os sistemas indica que não somente o pH, mas também a presença de ferro influencia significativamente na redução da absorvância e portanto na degradação de 2,4-dinitrofenol e sugerindo ocorrência de ozonização indireta (pH alcalino) e catalítica (mediada pelo ferro). Para exemplificar, nos estudos sem ferro, ao tempo de 60 minutos (em negrito na tabela 1), as reduções percentuais de absorvância de DNF foram de 32, 62 e 90% para os pHs 3, 5, e 7 respectivamente, sugerindo que na elevação do pH a ocorrência de degradação via mecanismo indireto (equação 1 e 2). Neste contexto, ao pH 7,0 o tratamento ao tempo de 105 minutos chegou ao nível de degradação de 99%.



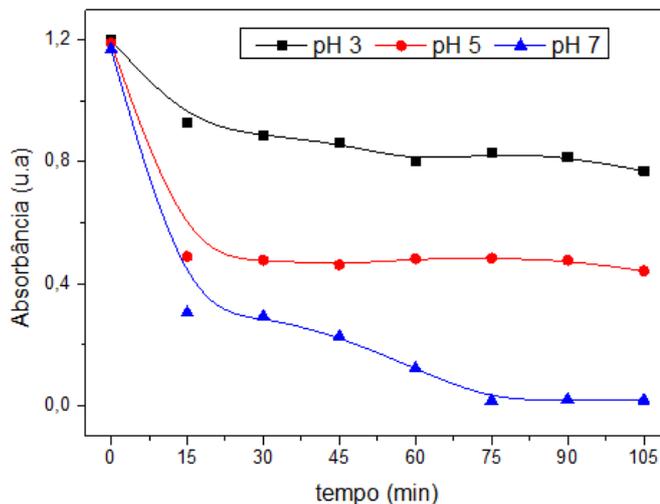
Considerando o processo que combina ozônio e ferro, especialmente aos pHs 3 e 5, pode ser observado uma maior eficiência na redução das absorvâncias, evidenciando a ocorrência da ozonização catalítica. A maior diferença pode ser traduzida pelos ensaios em pH 3,0 onde por exemplo nos primeiros 60 minutos, o tratamento chegou a 75% de degradação. As equações 3 a 5 ilustram os mecanismos possivelmente envolvidos neste processo.



Neste contexto, é possível observar que o ferro claramente eleva a velocidade de degradação do DNF. Por exemplo, ao pH 3, nos primeiros 15 minutos a ozonização

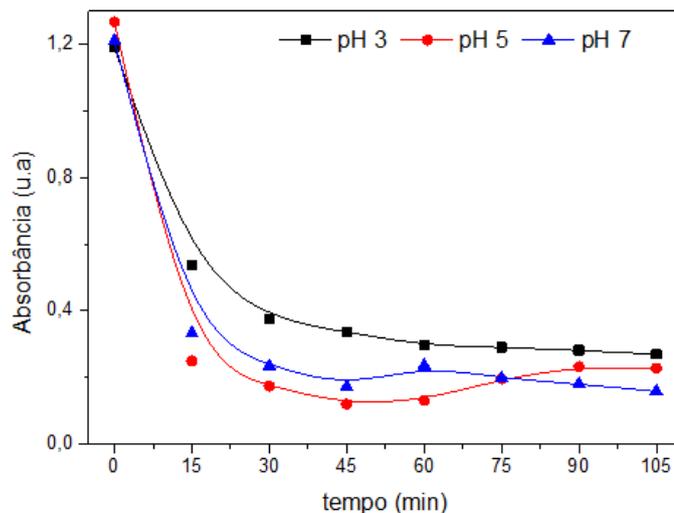
catalítica alcança mais de 58% de degradação enquanto ao mesmo tempo, a ozonização direta não passa de 20%.

Figura 3. Efeitos de variação de pH sobre a ozonização de 2,4-dinitrofenol



Fonte: Autoria Própria e Marcio Barreto

Figura 4. Efeitos de variação de pH sobre a ozonização catalítica de 2,4-dinitrofenol



Fonte: Autoria Própria e Marcio Barreto

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, o pH e o catalisador são fatores importantes que influenciam no processo de degradação de 2,4-dinitrofenol. Muito embora a maior eficiência tenha se observado em um possível processo de ozonização indireta (ausência de ferro) os ensaios na presença do catalisador aceleraram significativamente a degradação, evidenciando elevada potencialidade da ozonização catalítica. Recomenda-se estudos complementares voltados a otimização do processo para verificação de efeitos como tamanho de partícula, concentração de catalisador e dose de ozônio.

AGRADECIMENTOS

CAPES, UTFPR, Central de análises, ao meu orientador Marcio Barreto Rodrigues e ao meu companheiro de laboratório Lucas Corrêa Santos.

REFERÊNCIAS

FIOREZE, M. Pereira, E. S. Schmachtenberg, N. **Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicação ambiental**. 2014. Revista eletrônica em gestão, educação e tecnologia ambiental. v.18, 10,5902/3326117010662. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/272705591_Processos_oxidativos_avancados_fundamentos_e_aplicacao_ambiental. Acesso em 15 ago. 2019

Ozônio na água para tratamento, desinfecção em efluentes, esgoto e odor com Ozônio. Disponível em : www.snatural.com.br/ozonio-tratamento-agua-desinfeccao/ . Acesso em 3 maio 2019.

<http://www.tjrs.jus.br/ecoju/paginas/pdfs/agua.pdf>

Almeida, E. Assalin, M. R. Rosa, M. A. **Tratamento de efluente industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. 2004. Revista Química Nova. v.27, 5,818-824. Disponível em: http://www.quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4033

Xiong, Z. Lai, B. Yuan, Y. Cao, J. Yang, P. Zhou, Y. **Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size (Fe⁰/O₃): Optimization, Kinetic, performace and mechanism**. 10/2016. Chemical Engineering Journal. v302. pg 137-145. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716306751>. Acesso em 17 de ago. 2019

Agencia Española de Protección de la Salud en el Deporte. **Alerta internacional 2, 4-dinitrofenol**. 05/2015. Disponível em: <https://aeapsad.culturaydeporte.gob.es/dam/jcr:63e9eb5b-b38b-4fcb-a3cd-966bbe9aa488/alerta-dinitrofenol.pdf>

Araújo, K. S. Antonelli, R. Gaydeczka, B. Granato, A. C. Malpass, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. Mar. 2016. An interdisciplinary journal of applied science. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1980-93X2016000200387&script=sci_abstract&lng=pt