

## Degradação do 2,4-Dinitrofenol por O<sub>3</sub> e carepa de aço: estudos de estabilidade e lixiviação de ferro

### 2,4-Dinitrophenol degradation by O<sub>3</sub> and steel scale: stability studies and iron leaching

#### RESUMO

2,4-Dinitrofenol ou 2,4-DNF é um composto orgânico, nitroderivado, de fórmula C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizado na fabricação de intermediários de tintas, conservantes de madeira, pesticidas, herbicidas e explosivos, sendo encontrado em efluentes oriundos destes processos. Uma vez que tratamentos convencionais destes efluentes (processos Físico-Químicos ou sistemas biológicos) não tem alcançado eficiências satisfatórias, tem merecido especial destaque os processos alternativos ou emergentes como processos de oxidação avançada (POAs). Sua principal função é a geração do radical hidroxil (OH<sup>\*</sup>), espécie de elevado potencial oxidante capaz de promover, em condições otimizadas, a mineralização de compostos refratários e tóxicos, tornando o efluente apropriado para reuso ou descarte. O objetivo desse estudo foi investigar a eficiência do POA tipo O<sub>3</sub>/Fe utilizando como fonte de ferro micropartículas de carepa de aço (granulometria média de 100µm) para degradação do 2,4 DNF em pH 3,0. Para caracterizar a degradação via oxidação avançada, o processo global (O<sub>3</sub>/Fe) foi comparado com os processos paralelos de ozonização direta e adsorção/air stripping (Ar/Fe). Utilizou-se um sistema reacional, escala de laboratório, operando em modo contínuo (fluxo de 1mL.min<sup>-1</sup>) onde as eficiências de remoção de 2,4-DNF foi de 45% utilizando apenas O<sub>3</sub>; 31% utilizando Ar/Fe e 77% utilizando O<sub>3</sub>/Fe, caracterizando a potencialidade do processo em estudo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Aço, 2,4-DNF, Ozonização, O<sub>3</sub>/Fe, POA.

#### ABSTRACT

2,4-Dinitrophenol or 2,4-DNF is a nitrogen-derived organic compound with the formula C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. It is used in the manufacture of paint intermediates, wood preservatives, pesticides, herbicides, explosives and is found in runoff from these processes. Since conventional treatments of these effluents (physicochemical processes or biological systems) have not reached satisfactory results, special attention has been given to alternative or emerging processes such as advanced oxidation processes (AOP). Its main function is the generation of hydroxyl radical (OH<sup>\*</sup>), a species of high oxidative potential capable of promoting, under optimized conditions, the mineralization of refractory and toxic compounds, making the effluent suitable for reuse or disposal. The aim of this study was to investigate the efficiency of the O<sub>3</sub> / Fe type AOP using steel scale microparticles (average particle size of 100µm) for the degradation of 2.4 DNF at pH 3.0. To characterize degradation via advanced oxidation, the overall process (O<sub>3</sub> / Fe) was compared with the parallel processes of direct ozonation and adsorption/air stripping (Ar/Fe). A laboratory scale reaction system operating in continuous mode (1mL.min<sup>-1</sup> flow) where the 2,4-DNF removal efficiencies was 45% using O<sub>3</sub> only; 31% using Ar/Fe and 77% using O<sub>3</sub>/Fe, characterizing the potentiality of the process under study.

**KEYWORDS:** 2,4-DNPH, Ozonation, O<sub>3</sub> / Fe, AOP, Steel.

**Paulo Jurandir Ferreira**  
[pjf-quimico@outlook.com](mailto:pjf-quimico@outlook.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

**Marcio Adriano Moresco**  
[marcio.moresco@gmail.com](mailto:marcio.moresco@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

**Marzy Marcolina**  
[marzy\\_marcolina@hotmail.com](mailto:marzy_marcolina@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

**Lucas Correa Santos**  
[corresantoslucas@gmail.com](mailto:corresantoslucas@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

**Marcio Barreto Rodrigues**  
[marcioutfr@gmail.com](mailto:marcioutfr@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

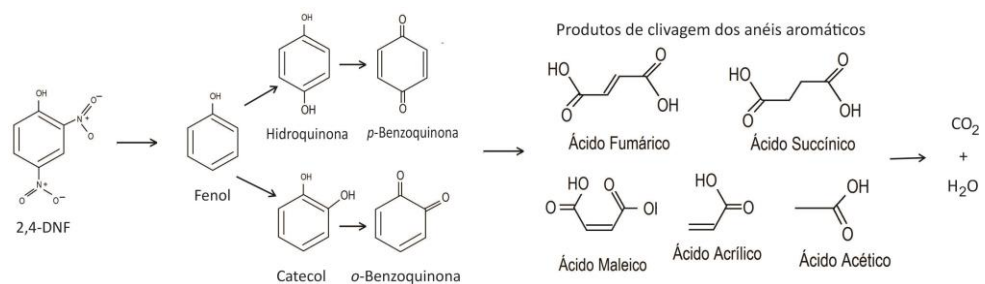
Diante do crescimento populacional, a expansão industrial somada a rápida evolução tecnológica possui papel importante para suprir as necessidades gerais das pessoas. Porém melhoramentos e desenvolvimentos de novos produtos muitas vezes requer o emprego de compostos nocivos tanto ao meio ambiente quanto ao ser humano, como por exemplo os carcinogênicos e os refratários.

Dessa forma, os efluentes oriundos de processos de indústrias como: papel, fármacos, alimentos, curtume, têxtil, entre outras, tornam-se motivo de grande preocupação, uma vez que podem conter esses tipos de poluentes de acordo com Marcel, Nunes, & Spinelli (2011, p.159). Além disso, para atender a legislação ambiental vigente, as águas residuais requerem tratamento antes do descarte em corpo hídrico receptor ou para reuso.

Por exemplo a indústria têxtil gera efluentes com resíduos de compostos refratários, incluindo o 2,4-Dinitrofenol ou 2,4-DNF, objeto deste estudo como modelo de poluente, para os quais o sistema convencional de tratamento biológico ou físico-químico não consegue eliminar. Nesse contexto, entre os vários métodos de tratamento de efluentes, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) tem merecido especial destaque. Trata-se de um processo emergente que pode ser mediado por ozônio, cujo principal produto gerado é o radical hidroxil ( $\text{OH}^\bullet$ ) com potencial de oxidação da ordem de 2,80V.

Conforme Hassaan & Nembr (2017, p. 85), um dos mais elevados na classe dos oxidantes. O ozônio segundo Huang, Dong, & Tang (1993, p. 362) pode ser combinado com metais e óxidos ( $\text{O}_3/\text{Fe}$ ,  $\text{O}_3/\text{MnO}$ ,  $\text{O}_3/\text{Zn}$ ) ou não ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{OH}^-$ ) para atuar na oxidação avançada dos poluentes. Além disso, Xiong, Zhang, Zhang, Lai, & Yao, (2019, P. 26), relatam que ozônio pode quebrar diretamente o grupos cromóforos ou indiretamente formar moléculas menores, e obter alta eficiência de remoção de cor. No entanto, a oxidação direta pelo ozônio sozinho, não alcança a mineralização total de matéria orgânica levando-se assim à formação de intermediários (aldeídos e ácidos carboxílicos), conforme reações abaixo descritas (Figura 1).

Figura 1 – Mecanismo de degradação de 2,4-DNF por processos de oxidação avançada.



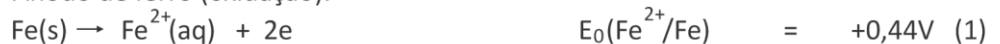
Fonte: Xiong et al. (2019, p. 17)

De acordo com Pereira & Freire (2005, p. 132-133), os metais tem sido muito estudados como catalisadores, entre os quais o ferro é um elemento de fácil obtenção e que tem chamado atenção. O autor afirma que o par redox formado pelo ferro metálico (estado de oxidação zero,  $\text{Fe}^0$ ) e o íon ferroso (estado de oxidação +2,  $\text{Fe}^{2+}$ ) possui um potencial padrão de redução igual a  $-0,440\text{V}$ , sugerindo então o  $\text{Fe}^0$  ser um agente redutor relativamente forte frente a uma

série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e oxigênio e muitos compostos orgânicos (principalmente organoclorados e nitroaromáticos).

Durante o processo de corrosão do ferro ocorre o aumento do pH o que possivelmente favorece a formação de precipitados de hidróxido de ferro, os quais podem eventualmente formar uma camada sobre a superfície do metal e inibir sua reatividade. Contudo Zhang et al., (2014, p. 80) diz que “foi razoável evidenciar que um pH menor foi mais efetivo para a degradação de corantes, especialmente a mineralização”, onde segundo o autor ocorre o consumo de  $H^+$  ou de  $OH^-$  durante processos específicos e respectivos, conforme mostrado nas reações (1-6) a seguir:

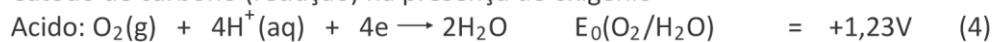
Ânodo de ferro (oxidação):



Catodo (carbono)



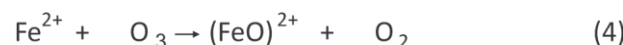
Catodo de carbono (redução) na presença de oxigênio



Neutro para Alcalino:



Para Yang, Zhang, Zhang, & Lai, (2019, p. 142) a corrosão do  $Fe^0$  pode consumir completamente o ácido durante a reação e gerar algumas substâncias alcalinas (por exemplo, hidróxido de ferro) causando o aumento do pH. Ainda para o autor o ozônio proporciona melhor corrosão na superfície do ferro em comparação com o sistema utilizando o ar. Além disso o autor afirma que o pH ideal para tratamento com  $Fe^0$  precisa ser abaixo de 3,0 favorecendo a formação de hidroxila ( $OH^-$ ) e tornando o meio propício para a degradação do ozônio e geração do radical hidroxil ( $OH^\bullet$ ), conforme demonstrado nas equações (1-6) a seguir.

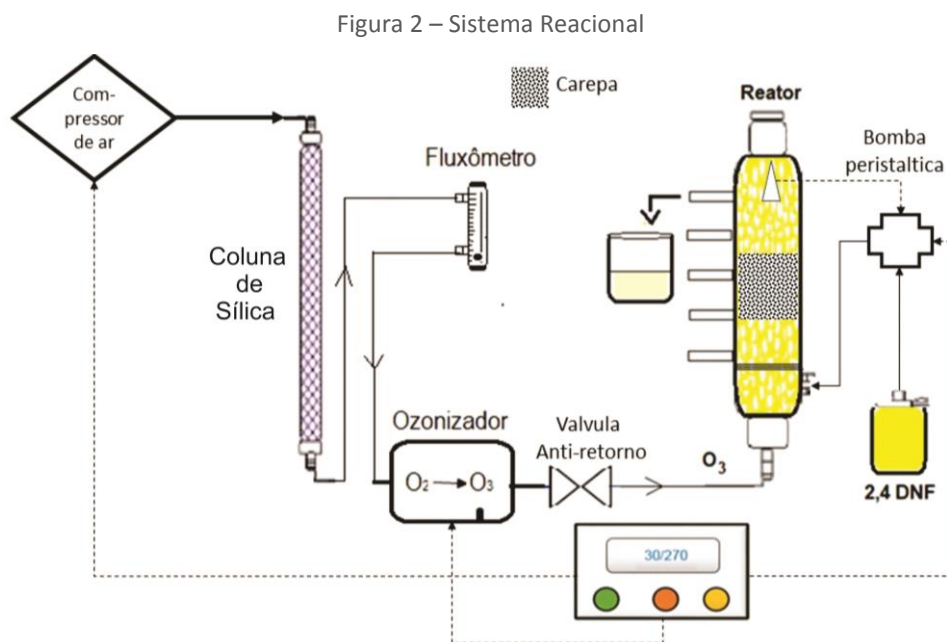


Nesse contexto objetivo desse experimento foi estudar os métodos de POAs mediados por  $O_3$  e ferro metálico na forma de carepa de aço ( $O_3/Fe^0$ ), comparar os resultados com a literatura, verificar a potencialidade e a possível sinergia do ferro zero com o ozônio, frente ao uso de ozônio sozinho ou ferro combinado com ar para degradar o 2,4-DNF e também verificar a porcentagem de ferro residual na solução pós tratamento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: 2,4-Dinitrofenol (ALDRICH) em solução de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , 20g carepa de aço (granulometria de  $100\mu\text{m}$ ) e ozônio gerado a partir do ar atmosférico em fluxo de  $1 \text{ mL.min}^{-1}$  e concentração de  $100 \text{ mg.h}^{-1}$ .

Sistema reacional composto de: Compressor de ar, coluna de sílica, ozonizador comercial, fluxômetro, válvula anti-retorno, reator, bomba peristáltica e central de chave seletora (Figura 2).



Fonte: Autoria própria (2019).

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente liga-se o botão verde para captar o ar atmosférico, em seguida acionam-se os botões amarelo para injetar o poluente no reator e o botão vermelho para acionar o ozonizador. O ar passa pela coluna de sílica no sentido se eliminar a umidade e em seguida já dentro do ozonizador recebe uma descarga elétrica na ordem de 10Kv (Figura 2) onde as moléculas de oxigênio são quebradas e assim formam-se moléculas de ozônio que são injetadas na parte inferior do reator, juntamente com o poluente a ser tratado que é retirado na parte superior do reator em quantidades de 50 mL para posterior análise.

Todos os ensaios de degradação foram conduzidos em pH 3,0 concentrações de 2,4-DNF de 20 mg/L em sistema catalítico operando com 20 g de carepa na forma de leito fixo, fluxo de 1 mL/min em alimentação ascendente com injeção de 0,5 L/h de O<sub>3</sub> ou Ar, sendo que todas as amostras tiveram seus pHs ajustados para a faixa entre 7,0 - 7,6, filtrados em armazenados para análise posterior.

## CONTROLE ANALÍTICO

O ferro residual pós tratamento foi realizado de acordo com o Método da Ortofenantrolina (APHA). Estudos relativos a degradação das principais fases cristalinas da carepa de aço pós análise também foram realizadas através de Difractometria de Raios X. As concentrações residuais de DNF foram determinadas espectrofotometricamente por meio da expressão a seguir.

$$\% \text{ Degradação (2,4-DNF)} = \left( \frac{\text{Abs}_f - \text{Abs}_i}{\text{Abs}_f} \right) \times 100$$

Onde  $\text{Abs}_f$  = absorbância final do lambda máximo do DNF;  $\text{Abs}_i$  = absorbância inicial do lambda máximo do DNF;  $\lambda$  máx. 2,4 DNF = 360 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os ensaios de oxidação direta com ozônio (tratamento 1) degradação/remoção de 2,4-DNF promovida pela interação com carepa e ar (tratamento 2) e a oxidação avançada mediada pela combinação de  $\text{O}_3$  e carepa (tratamento 3) estão ilustradas na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos nos ensaios de degradação de DNF via ozonização catalítica.

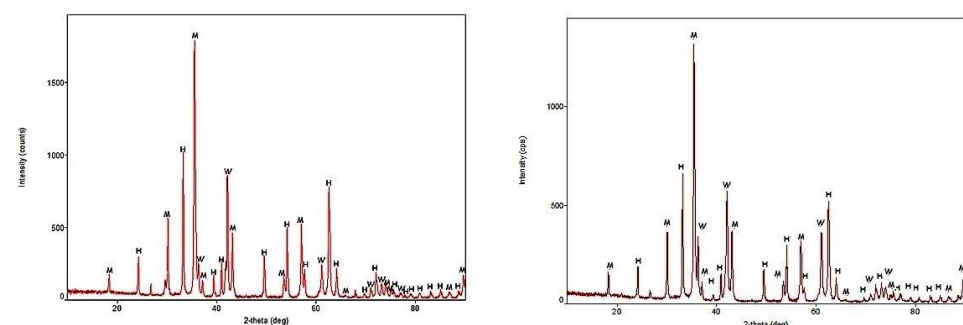
| Tratamento | Condição (pH 3,0)                              | $\text{Fe}^{2+}$ (mg/L) | $\text{Fe}^{3+}$ (mg/L) | Ferro Total (mg/L) | Remoção de DNF (%) |
|------------|--|-------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| 1          | $\text{O}_3$                                   | -                       | -                       | -                  | 45                 |
| 2          | Ar + Carepa de Aço 100 $\mu\text{m}$           | 0,0                     | 4,4                     | 4,4                | 31                 |
| 3          | $\text{O}_3$ + Carepa de Aço 100 $\mu\text{m}$ | 21                      | 4,2                     | 25,2               | 77                 |

Fonte: Autoria própria (2019).

Dentre os três métodos de POAs estudados e a partir dos dados coletados (Tabela 1), observa-se que para o sistema que utiliza apenas o ozônio ( $\text{O}_3$ ) como catalisador, a degradação do 2,4-DNF foi de 45%, esse percentual mostrou-se superior ao sistema que utiliza a combinação ar com carepa de aço (ar/Fe), contudo o sistema que se mostrou mais eficiente para degradar o poluente foi a combinação  $\text{O}_3$ /Fe, onde a degradação foi de 77%.

Além disso os resultados preliminares mostrados na Tabela 1 revelam que quando o ozônio é utilizado sozinho, não há ocorrência de ferro residual, porém, no caso do tratamento 2, observou-se 25,2 mg/L de ferro residual e no tratamento 3, a concentração de ferro residual pós tratamento foi de 4,4 mg/L.

Figura 3 – Difratomogramas da carepa de aço pré e pós tratamento



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com o difratograma (Figura 3), percebe-se diferenças de altura entre os picos pré e pós tratamento, há diminuição no tamanho dos picos para todas as fases cristalinas identificadas (M, H e W), corroborando com os ensaios de lixiviação ilustrados na tabela 2 que apresentou ferro residual. No entanto as reduções dos picos ocorrem em baixa intensidade sugerindo potencial para reutilização.

## CONCLUSÃO

O fato do sistema  $O_3/Fe$  degradar o 2,4-DNF em 77%, mostra que entre os três sistemas estudados, a combinação ozônio com ferro zero é a mais eficiente na degradação desse poluente, além disso os resultados preliminares indicaram produção de ferro em solução por lixiviação da carepa promove poucas alterações nas principais fases cristalinas constituintes do material catalítico sugerindo que o processo possui potencialidade de aplicação em sistemas de tratamento águas residuária contaminadas com espécies fenólicas ou nitroaromáticas. No entanto, recomenda-se ensaios de otimização voltados a maximizar o percentual de degradação de DNF com o mínimo de ferro residual lixiviado, inclusive em outras faixas de parâmetros de: pH, fluxo, concentração do poluente entre outros.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marcio Barreto Rodrigues, UTFPR, CAPES e Central de Análises e toda a equipe de pesquisadores envolvidos no projeto.

## REFERÊNCIAS

- SILVEIRA DOS SANTOS, MARCEL; NUNES BIANCHIN, JOYCE; SPINELLI, ALMIR. **Desenvolvimento de metodologia analítica baseada em eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto: Aplicação em águas de chuva de regiões de Santa Catarina.** *Eclética Química Journal*, [S.l.], v. 36, n. 2, p. 158-181, apr. 2018. ISSN 1678-4618. Disponível em:  
<<http://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/eclética/article/view/144>>.  
doi: <http://dx.doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v36.2.2011.p158-181>. Data de acesso: 21 set. 2019.
- HASSAAN, M. A., & NEMR, A. EL. (2017). **Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment.** *International Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2(3), 85–93. <https://doi.org/10.11648/j.ijpp.20170203.13>
- HUANG, C. P., DONG, C., & TANG, Z. (1993). **Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment.** *Waste Management*, 13(5–7), 361–377. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)
- PEREIRA, W. S., & FREIRE, R. S. (2005). **Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.** *Química Nova*, 28(1), 130–136.
- XIONG, Z., ZHANG, H., ZHANG, W., LAI, B., & YAO, G. (2019). **Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review.** *Chemical Engineering Journal*, 359(September 2018), 13–31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.111>
- YANG, J., ZHANG, H., ZHANG, Z., & LAI, B. (2019). **Degradation of 2,4-Dinitrophenol in Aqueous Solution by Microscale Fe 0 /H 2 O 2 /O 3 Process .** *Environmental Engineering Science*, 36(2), 207–218. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0143>
- ZHANG, X. BING, DONG, W. YI, SUN, F. YUN, YANG, W., DONG, J., & ZHANG, X. BING. (2014). **Degradation efficiency and mechanism of azo dye RR2 by a novel ozone aerated internal micro-electrolysis filter.** *Journal of Hazardous Materials*, 276, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.010>