

Degradação de 2,4-dinitrofenol através de processos oxidativos avançados do tipo Fenton

2,4-Dinitrophenol degradation through Fenton-type advanced oxidative processes

RESUMO

Lucas Corrêa Santos
correasantoslucas@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

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

A proposta desse trabalho foi a realização de estudos de degradação de 2,4 dinitrofenol (2,4-DNF) em solução aquosa, por meio de processos de oxidação avançada do tipo like fenton em reator de fluxo contínuo utilizando um subproduto de usinagem de aço (Scrap Iron) como fonte de ferro. A reação foi conduzida utilizando 400 mL de solução de 2,4-DNF 20 mg.L⁻¹ em pH 3,0 e H₂O₂ 32mM, a qual foi introduzida ao reator contendo 40g de scrap iron de granulometria média de 150 µm na forma de leito fixo. O fluxo de saída do reator foi ajustado a 1 mL/min, sendo as amostras retiradas em intervalos de 30 minutos. Um controle analítico realizado através de métodos espectrofotométricos na região ultravioleta-visível revelou que ao longo do tratamento as espécies Fe²⁺ foram quase que integralmente consumidas por H₂O₂ com produção de Fe³⁺ (≈ 9 mg/L) e radicais hidroxila (OH•) suficientes para promover uma degradação 2,4-DNF da ordem de 78%.

PALAVRAS-CHAVE: Scrap Iron, reator de fluxo contínuo, nitroaromáticos.

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.



ABSTRACT

The purpose of this work was to perform degradation studies of 2,4 dinitrophenol (2,4-DNP) in aqueous solution using advanced like fenton oxidation processes in a continuous flow reactor using a steelmaking by-product. (Scrap Iron) as a source of iron, in particle size of 150 µm. The reaction was conducted using 400 mL of 20 mg.L⁻¹ 2,4-DNF solution at pH 3.0 and 32mM H₂O₂, which was introduced to the reactor containing 40 g of scrap iron as a fixed bed. The reactor output flow was adjusted to 1 mL/min and samples were taken at 30-minute intervals. An analytical control performed by spectrophotometric methods in the ultraviolet-visible region revealed that after treatment with the catalyst, Fe²⁺ concentration were almost entirely consumed, suggesting effective participation of these ions in the reaction with H₂O₂ to generate Fe³⁺ (≈9 mg/L) and hydroxyl radicals. (OH •) sufficient to promote a 78% 2,4-DNF degradation.

KEYWORDS: Scrap iron, continuous flow reactor, nitroaromatic.

INTRODUÇÃO

O 2,4-Dinitrofenol (DNF) é um composto largamente utilizado na fabricação de intermediários de corantes, pesticidas e explosivos (KHABAROV et al., 2012). É considerado como poluente prioritário pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) devido sua elevada toxicidade e potencial carcinogênico. Portanto, é necessário um tratamento completo e eficiente para eliminar esses tipos de contaminantes dos sistemas aquáticos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) estão sendo estudados como alternativas para a remoção de substâncias recalcitrantes e de efluentes com carga orgânica elevada. São processos físico-químicos envolvendo a geração e uso de substâncias altamente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).

Um processo oxidativo avançado que vem sendo muito empregado, é o processo Fenton e suas vertentes (fenton-like, foto-fenton), o qual usa íons ferro para promover a geração de radicais hidroxila de acordo com a Equação (1).



Este processo foi relatado há mais de 100 anos, por um químico britânico chamado Henry J. H. Fenton, que promoveu a oxidação catalítica do ácido tartárico, na presença de sais contendo Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio, porém só foi chamada de “Reação de Fenton” quarenta anos após esse ocorrido (NOGUEIRA et al., 2007).

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo de estudar a degradabilidade de 2,4-DNF (2,4-dinitrofenol) que possui características químicas próximas e/ou semelhantes de outros compostos nitroaromáticos, porém com uma menor toxicidade e mais fácil manuseio.

MATERIAIS

Foi utilizado como agente catalisador scrap iron, em granulometrias de 150 μm . O Scrap Iron foi coletado em indústria da região Sudoeste do Paraná e seu tratamento se resumiu a moagem em moinho de jarro com bolas à 200 rpm seguido por separação granulométrica utilizando peneiras de malhas diversas e tamisador, sendo calculado o tamanho médio da partícula retida para uso em ensaios de degradação de 2,4-DNF.

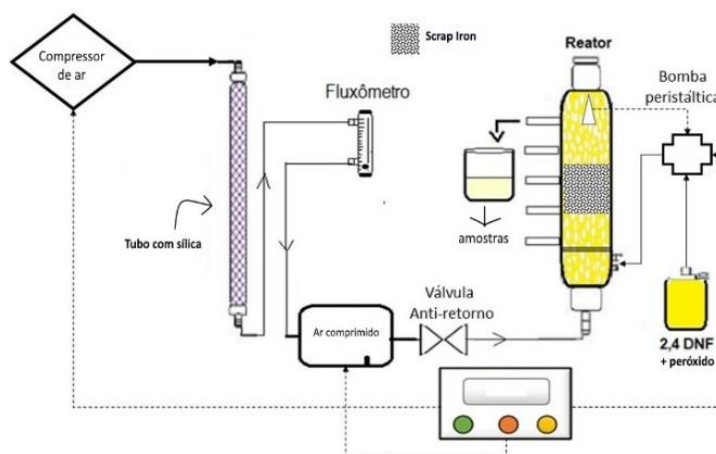
Foi preparada uma solução padrão de 2,4-DNF 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o pH do meio reacional foi ajustado para 3,0 com HCl 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A solução foi introduzida em fluxo ascendente a partir da base de reator de coluna com leito fixo contendo material catalítico 150 μm , juntamente com 2 mL de H_2O_2 200 volumes para que fosse possível a ocorrência da reação de Fenton. O fluxo de saída foi ajustado para 1mL/min e alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos, em um tempo total de 3 horas de tratamento.

MÉTODOS

Controle analítico: As amostras foram analisadas para verificação da concentração residual de 2,4-DNF através de metodologia espectrofotométrica com medição no $\lambda_{\text{máx}}$ correspondente a 360 nm e dosagem dos teores de Fe^{2+} e Fe^{3+} (Método da ortofenantrolina) lixiviados a partir do material catalítico e/ou consumidos pelo H_2O_2 ao longo das reações de Fenton. As amostras para o 2,4-DNF após o tratamento tiveram seu pH ajustado para o intervalo compreendido entre 7,0-8,0, filtradas e encaminhadas para análise.

Estudos de degradação de 2,4-DNF: Todo o tratamento foi feito em reator de fluxo contínuo, representado no esquema abaixo (Figura 1):

Figura 1 – Esquema do reator de fluxo contínuo



Fonte: Paulo Jurandir Ferreira e próprio autor (adaptado-2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A solução de 2,4-DNF em pH neutro e básico, aparentou coloração amarela vibrante, ao se ajustar o meio reacional para pH ácido, abaixo de 3,5, ela tornou-se incolor, ou de coloração amarela bem clara, devido ao equilíbrio que ocorre entre a espécie fenol-fenolato. O meio reacional foi ajustado para pH 3,0 pois nesta condição a liberação de íons ferrosos (Fe^{2+}) a partir do material catalítico e a própria reação de Fenton é favorecida (NOGUEIRA et al., 2007).

Após o contato com o catalisador e H_2O_2 a solução tornou-se alaranjada, possivelmente devido a ocorrência da reação de Fenton e gerando íons férricos (Fe^{3+}) a partir dos íons ferrosos gerados pelo meio ácido em contato com o catalisador. Pode-se observar de acordo com a Tabela 1 como a concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} evoluem não apresentando grande variação com o tempo:

Tabela 1 – Quantificação de íons de ferro na amostra 2 por método da ortofenantrolina.

Tempo de tratamento (min)	Concentração de Fe ³⁺ (mg.L ⁻¹)	Concentração de Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)
0	0,0	0,0
30	7,86	1,13
60	8,61	0,74
90	8,84	0,68
120	8,59	0,71
150	9,12	0,65
180	8,95	0,72
<u>Média</u>	<u>8,66</u>	<u>0,77</u>

Fonte: Próprio autor (2019).

Em relação ao efeito do processo sobre a degradação de 2,4-DNF, uma triplicata do tratamento foi capaz de reduzir sua concentração de 20 a 4,5 mg/L correspondendo a uma eficiência de degradação superior a 77% em apenas 30 minutos de tratamento. Nestas condições a concentração total de ferro lixiviado chegou a 9 mg/L estando portanto tal parâmetro em acordo com a legislação ambiental para lançamento em corpo receptor (15 mg/L).

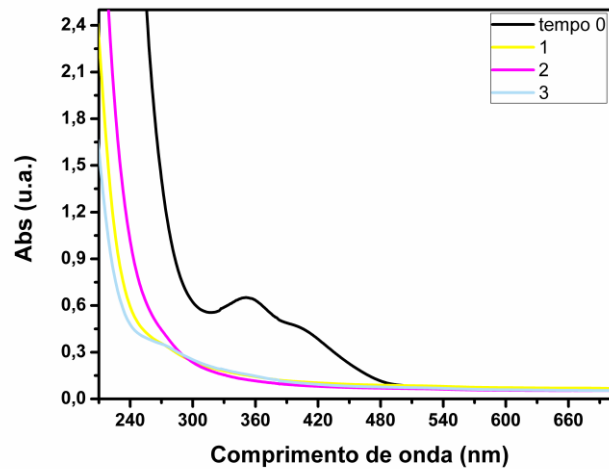
Tabela 2 – Média das concentrações residuais de 2,4-DNF e Fe total após tratamento

Amostra	Concentração de Fe total (mg.L ⁻¹)	Concentração de 2,4-DNF (mg.L ⁻¹)
Branco	0,0	20
1	9,1	4,41
2	9,4	4,27
3	8,7	4,68
<u>Média</u>	<u>9,0</u>	<u>4,5</u>

Fonte: Próprio autor (2019).

A concentração relativamente baixa dos íons ferrosos indica a participação efetiva destes na reação de Fenton, gerando radicais hidroxila os quais atacam o substrato, dessa forma reduzindo sua concentração. Esta degradação pode ser também observada da redução do ombro relativo ao $\lambda_{m\acute{a}x}$ em 360 nm, no espectro de varredura ultravioleta-visível da Figura 2.

FIGURA 2 – Espectro de varredura Uv-Vis da amostra inicial e sua replicata de tratamento.



Fonte: Próprio autor (2019).

CONCLUSÃO

A degradação do 2,4-DNF foi realizada na ordem de aproximadamente 80% com conversão de todo conteúdo de íons ferrosos em férricos, indicando a participação de Fe^{2+} na reação gerando radicais hidroxila. Apesar da elevada eficiência de degradação evidenciada em apenas 30 minutos de tratamento, recomenda-se ensaios complementares para otimização do processo e verificação de outros parâmetros analíticos como a ocorrência de intermediários de degradação e redução de toxicidade das amostras após tratamento. Este estudo se evidencia como base para o tratamento de efluentes contendo compostos nitroaromáticos recalcitrantes, mostrando que este processo de degradação se torna eficiente nestas condições.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES, CNPq, Fundação Araucária, UTFPR, a Central de Análises-UTFPR/PB ao meu orientador Márcio Barreto e minha companheira de laboratório Marzy Marcolina.

REFERÊNCIAS

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, Oct./Dec. 2009. Disponível em: <http://twixar.me/HGy1>. Acesso em: 1 ago. 2019.

CAVALOTTI, L. F. R. **Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de resíduos da indústria de explosivos por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do

Paraná, Curitiba, 2008. Disponível em: <http://twixar.me/2Gy1>. Acesso em: 01 ago, 2019.

DORIGHELLO, G. DE G. T. **Efeitos da restrição calórica e do 2,4 dinitrofenol sobre o metabolismo e desenvolvimento de aterosclerose em camundongos hipercolesterolêmicos.** 2013. Tese (Doutorado em Biologia Funcional e Molecular) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/314294/1/Dorighello_Gabriel_Gabriel_D.pdf. Acesso em: 01 ago, 2019.

GUZ, R. **Associação de sistema biológico do tipo lodo ativado com reatores *air lift* e fotocatalise heterogênea com TiO₂ para a remediação de efluente oriundo da produção industrial de TNT.** 2016. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1768/1/PB_PPGTP_M_Guz%2c%20Ricardo_2016.pdf. Acesso em 02 ago. 2019.

KHABAROV, Y. G. et al. Synthesis of 2,4-dinitrophenol. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 85, n. 10, p. 1577–1580, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, jan. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v30n2/29.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2019.