

## Remoção de *p*-nitrofenol e ácido 3,5-dinitrosalicílico em solução empregando hidróxidos duplos lamelares

\*Priscylla Lucas Martins<sup>1</sup> (PG), Renato Rosseto<sup>2</sup> (PQ)

1) Pós-graduanda em Ciências Moleculares, Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas (CCET), Anápolis-GO. E-mail: prilucasmartins@hotmail.com

2) Docente, CCET, Anápolis-GO.

Resumo: Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como materiais do tipo hidrotalcita exibem estruturas lamelares bidimensionalmente organizadas capazes de incorporar espécies na região interlamelar e em muitos casos são facilmente regenerados por calcinação ou troca iônica. Esses materiais aparecem como uma alternativa promissora tanto em processos adsorptivos quanto fotocatalíticos para remediação de águas contaminadas. O presente trabalho teve como objetivo sintetizar, empregando o método de coprecipitação em pH 10, HDL derivados de Zn/Al e Mg/Al e, emprega-los na remoção do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) e *p*-nitrofenol (pNP) em diferentes condições experimentais. Os ensaios demonstraram que as remoções de DNS e pNP, empregando HDL-Zn/Al-cal. e HDL-Mg/Al-cal. na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, promoveram a eliminação de 20% dos compostos após 24h de reação. No entanto, os melhores resultados de remoção ocorreram na presença conjunta de HDL-Zn/Al-cal e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sendo as remoções superiores a 97% e 94% para DNS e pNP alcançando o equilíbrio em menos de 4h e 2h, respectivamente. O sistema HDL-Zn/Al-cal. e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoveu a remoção de 38% do TOC da solução enquanto que empregando apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a remoção do TOC foi inferior a 2,4% indicando o sistema combinatório HDL-Zn/Al-cal. e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é promissor para a remediação de águas contaminadas por nitrofenóis.

Palavras-chave: Catálise heterogênea. Argilas aniônicas. Fenóis.

### Introdução

Efluentes industriais frequentemente descartados de maneira inadequada nos recursos hídricos, geralmente, por indústrias de processamento de papel/celulose, agroquímicos, plásticos, farmacêuticas, corantes, têxteis, refinarias de petróleo entre outras, têm contribuído para o aumento dos passivos ambientais por apresentarem uma grande variedade de compostos orgânicos recalcitrantes tóxicos como, por exemplo, benzeno e derivados incluindo benzoquinonas, hidroquinonas além dos fenóis e seus derivados como, nitrofenóis<sup>1</sup>.

Particularmente, os tratamentos das águas residuais contendo compostos fenólicos englobando fenol e fenóis substituídos, têm sido progressivamente estudados<sup>2,3</sup> devido à toxicidade que esses compostos oferecem ao meio ambiente, principalmente, aos animais aquáticos e à saúde humana, além da elevada solubilidade em água e degradabilidade relativamente lenta que, conseqüentemente, tornando-os mais resistentes aos tratamentos convencionais<sup>4</sup>.

Dentre as várias metodologias descritas na literatura, os processos oxidativos avançados (POAs) principalmente a catálise heterogênea tem-se destacado como um método alternativo promissor, no que tange a remoção de fenol e nitrofenóis de águas contaminadas ou efluentes simulados, apresentando acentuadas taxas de remoção além da possibilidade de reciclo dos materiais sólidos cataliticamente ativos empregados no processo<sup>5</sup>.

Neste contexto, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), conhecidos também como argilas aniônicas ou ainda materiais do tipo hidrotalcita, aparecem como uma alternativa interessante para a remoção de vários contaminantes em água por reações de troca iônica ou intercalação de moléculas no domínio interlamelar (adsorção) podendo ainda ser considerados como potenciais catalisadores ou matrizes para catalisadores e/ou fotocatalisadores quando aplicados, principalmente, em conjunto com irradiação<sup>6</sup>.

Na busca por sistemas eficientes e de baixo custo para a remoção de fenóis, mais especificadamente nitrofenóis, em águas contaminadas explorou-se no desenvolvimento deste trabalho, o emprego de hidróxidos duplos lamelares (HDL) em conjunto com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) de maneira a corroborar para estudos de remediação de águas empregando catálise heterogênea. Apesar do sistema apresentar taxas de remoções acentuadas ainda é teórico a afirmação sobre a dupla funcionalidade (catalisador e adsorvente) dos HDL nas condições experimentais propostas.

## Material e Métodos

As sínteses dos HDL derivados de Zn/Al e Mg/Al basearam-se no método de coprecipitação a pH variável descrito por Khan e colaboradores (2009). À uma solução aquosa de 200 mL contendo 24,9 g (0,083 mol) de  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  e 10,5 g (0,028 mol) de  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$  foi adicionada lentamente (gota a gota) uma solução

alcalina de 200 mL contendo 6,5 g (0,16 mol) de NaOH e 9,5 g (0,09 mol) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sob agitação magnética constante e a temperatura ambiente (25 °C) até pH 10. A mistura foi mantida a 80 °C  $\pm$  3°C durante 18h com agitação intensa, obtendo-se um precipitado gelatinoso de coloração branca que, posteriormente, foi filtrado a pressão reduzida, lavado com  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada (5 x 200 mL), seco a 100°C  $\pm$  3°C por 4h em estufa obtendo-se, aproximadamente, 14 g de HDL-Zn/Al- $\text{CO}_3$ .

De maneira análoga obteve-se o HDL-Mg/Al- $\text{CO}_3$  utilizando uma solução de sais metálicos contendo 20,5 g (0,08 mol) de  $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  e 10 g (0,03 mol) de  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  e uma solução alcalina contendo 6,5 g (0,16 mol) de NaOH e 9,5 g (0,09 mol) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Obteve-se aproximadamente, 12 g do HDL-Mg/Al- $\text{CO}_3$ .

Aproximadamente 1 g dos HDL-Zn/Al- $\text{CO}_3$  e HDL-Mg/Al- $\text{CO}_3$  foram submetidos ao processo de calcinação a 500°C durante 4h em forno mufla obtendo-se misturas de óxidos metálicos, denominados de HDL-Zn/Al-cal e HDL-Mg/Al-cal que, posteriormente, foram utilizados para a remoção dos compostos nitrofenólicos: ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) e *p*-nitrofenol (*p*NP).

Os estudos de remoção por HDL-Zn/Al-cal e HDL-Mg/Al do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) e do *p*-nitrofenol (*p*NP) foram realizados em triplicata com 100 mL de solução aquosa em concentrações de 25 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup> sob agitação magnética. Dentre os parâmetros avaliados estão: composição de HDL (Zn/Al e Mg/Al) adicionados nas soluções, temperatura dos meios reacionais (25°C, 45°C e 60°C) durante as cinéticas (banho termostatizado) e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35% v/v) (0,3 mol L<sup>-1</sup>; 0,16 mol L<sup>-1</sup> e 0,03 mol L<sup>-1</sup>) adicionada às soluções sempre sob agitação magnética. Alíquotas de 3 mL foram periodicamente retiradas em intervalos de tempo previamente determinados (0 a 24 h), centrifugadas por 2 min a 3000 rpm. Do sobrenadante, foram retirados somente 2 mL para as análises por espectroscopia na região do UV-Vis no intervalo de 200 a 600 nm em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Lambda 25 situado no Laboratório de Análise Instrumental da Universidade Estadual de Goiás – CCET.

## Resultados e Discussão

As análises de DRX, espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura (MEV) comprovaram que os sólidos preparados (HDL-Zn/Al- $\text{CO}_3$  e HDL-Mg/Al- $\text{CO}_3$ ) foram

de fato hidróxidos duplos lamelares e que os mesmos possuem capacidade de regeneração estrutural quando expostos a ambientes aquosos intercalando ânions, presentes na solução, no domínio interlamelar. Dessa forma, propõe-se que os HDL tem potencial para reconstrução e incorporação de espécies, porém as características físico-químicas do meio reacional em que os HDL são adicionados pode dificultar o processo adsorativo ou as reações de troca iônica.

Os ensaios demonstraram que as remoções dos nitrofenóis (DNS e *p*NP) empregando HDL-Zn/Al-cal. e HDL-Mg/Al-cal. na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, promovem a eliminação de aproximadamente 20% dos compostos em solução de concentração igual a 25 mg L<sup>-1</sup> após 24h de reação, sugerindo a adsorção de DNS e *p*NP aos HDL devido à coloração amarela dos sólidos. No entanto, os melhores resultados de remoção ocorreram na presença conjunta de HDL-Zn/Al-cal e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em soluções de 25 mg L<sup>-1</sup> em pH 7 e aquecimento a 60°C. As remoções, neste caso, foram superiores a 97% e 94% para DNS e *p*NP, respectivamente, alcançando o equilíbrio em menos de 4h e 2h, respectivamente.

O sistema HDL-Zn/Al-cal. e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a remoção do DNS 25 mg L<sup>-1</sup> promoveu a remoção de 38% do TOC da solução enquanto que empregando apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a remoção do TOC foi inferior a 2,4% indicando o sistema combinatório HDL-Zn/Al-cal. e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é promissor para a remediação de águas contaminadas por nitrofenóis.

## Considerações Finais

Este trabalho mostrou que a combinação de HDL derivado de Zn/Al calcinado com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para a remoção do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) e *p*-nitrofenol (*p*NP) é uma metodologia eficiente, versátil e economicamente viável uma vez que, aproximadamente, 90% e 87% do DNS e *p*NP são degradados sendo o equilíbrio reacional atingido em 2h e 1h de cinética, respectivamente. Logo, o emprego de técnica de remoção por HDL e degradação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abre perspectivas interessantes para o uso desse material na remediação de águas contaminadas por compostos nitroaromáticos.

Apesar, dos HDL possuírem capacidade de reciclo ou reutilização, nesse trabalho, essa potencialidade não foi verificada para o HDL derivado de Zn/Al calcinado, porém essa é uma possível proposta para futuros trabalhos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CCET/UEG e ao Programa de Bolsa de Incentivo à Pesquisa e Produção Científica (PROBIP/UEG).

## Referências

1. KUMAR, A.; KUMAR, S.; KUMAR, S.; GUPTA, D. V. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 155–166, 2007.
2. MATATOV-MEYTAL, Y.I.; SHEINTUCH, M. Catalytic abatement of water pollutants. **Industrial & Engineering Chemistry research**, v. 37, p. 309 – 326, 1998.
3. VILLEGAS, L.G.C.; MASHHDI, N.; MUKHERJEE, D.; TAYLOR, K.E.; BISWAS, N. A Short Review of techniques for phenol removal from wastewater. **Current Pollution Reports - Springer**, 2016.
4. GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, p. 1737 – 1747, 2001.
5. LIOTTA, L.F.; GRUTTADAURIA, M.; DI CARLO, G.; PERRINI, G.; LIBRANDO, V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. **Journal of Hazardous Materials**. v. 162, p. 588 - 606, 2009.
6. XU, Z.P.; ZHANG, J.; ADEBAJO, M.O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 139 – 150, 2011.
7. KHAN, A.I.; RAGAVAN, A.; FONG, B.; MARKLAND, C.; O'BRIEN, M. Recent developments in the use of layered double hydroxides as host materials for the storage and triggered release of functional anions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 10196 - 10205, 2009.