



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS ERECHIM**

ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

VANESSA SANTOLIN

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATÁLICA DE *P*-NITROFENOL EM
REATOR BATELADA, UTILIZANDO SISTEMA FOTÓLISE DIRETA E
UV/H₂O₂**

ERECHIM – RS

2020

VANESSA SANTOLIN

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATÁLICA DE *P*-NITROFENOL EM
REATOR BATELADA, UTILIZANDO SISTEMA FOTÓLISE DIRETA E
UV/H₂O₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS -
Campus Erechim, como requisito para a obtenção do
título de bacharel em Engenharia Ambiental e
Sanitária.

Orientadora: Prof.^a Dra. Gean Delise L. P. Vargas
Co-orientadora: Prof.^a Dra. Adriana Dervanoski

ERECHIM – RS

2020

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Santolin, Vanessa

Estudo da degradação fotocatódica de p-nitrofenol em reator batelada, utilizando sistema fotólise direta e UV/H₂O₂ / Vanessa Santolin. -- 2020.

31 f.:il.

Orientadora: Dra. Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Co-orientadora: Dra Adriana Dervanoski

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária,
Erechim, RS, 2020.

I. Vargas, Gean Delise Leal Pasquali, orient. II.
Dervanoski, Adriana, co-orient. III. Universidade
Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

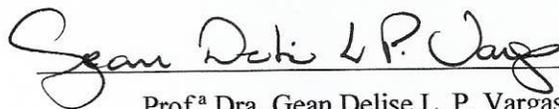
VANESSA SANTOLIN

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATÍLICA DE P-NITROFENOL EM REATOR
BATELADA, UTILIZANDO SISTEMA FOTÓLISE DIRETA E UV/H₂O₂**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção de grau de
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da
Universidade Federal da Fronteira Sul.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 16/12/2020

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dra. Gean Delise L. P. Vargas

UFFS – Erechim

Prof.^a Dra. Adriana Dervanoski

UFFS - Erechim

Prof. Dr. Marília Teresinha Hartmann

UFFS – Erechim

Eng. Amb e Sanitarista Laura Behling
Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental

UFFS – Erechim

AGRADECIMENTOS

Agradeço por à mim e minha jornada até aqui, principalmente aos obstáculos que me tornaram mais forte, resiliente e perseverante. O que tornou a conclusão dessa graduação possível.

Agradeço aos meus pais pelo apoio e esforço incondicional para eu estudar. Por sempre me incentivarem a ser independente e seguir meus sonhos. Mesmo quando era difícil pra eles, davam um jeito de me manter, para que eu pudesse continuar. Ser a primeira da família a ter um diploma.

Agradeço a minha filha, Valentina o amor da minha vida!!!! Tu veio em um momento totalmente inesperado e renasceu tua mãe. Gracias meu amor, por me tornar uma pessoa melhor, me possibilitar abraçar a minha criança interior ferida e praticar o perdão. Gracias meu amor, pela nossa jornada me possibilitar me (re)descobrir como mulher, humana, mãe, profissional. Nessa nossa jornada eu pensei muitas vezes em desistir e continuei! Por mim e por ti!

Agradeço a vida por me possibilitar estudar em uma Universidade Federal. A UFFS vai estar sempre no meu coração, por me propiciar não somente uma formação em Engenharia Ambiental e Sanitária de qualidade, mas por me propiciar sair da “bolha social” em que eu estava, e conhecer amigos queridos que mesmo longe vou amar pra sempre.

Agradeço a prof.^a Gean por ter me recebido de braços abertos neste projeto, sempre solicita e me motivando quando eu ia na sala dela com meus vários “e se não der certo”. Obrigada Gean, pela orientação e pelo carinho. Agradeço também a minha co-orientadora prof.^a Adriana que mesmo a distância devido a pandemia esteve disponível e me deu o norte necessário para eu conseguir concluir esse trabalho.

E por fim, a todos e todas que cruzaram meu caminho nessa jornada acadêmica e de vida e deixaram um pouquinho, levaram um pouquinho e fizeram parte da minha vida.

RESUMO

Os compostos nitrofenólicos são amplamente utilizados na indústria para a síntese de produtos. Dentre os nitrofenóis, o *p*-nitrofenol (PNF) possui uso industrial amplamente difundido na indústria brasileira. Por ser altamente tóxico, carcinogênico e com potencial de bioacumulação, afetando ecossistemas aquáticos e a saúde humana, águas residuais contendo PNF devem ser tratadas antes de serem lançadas no corpo receptor. Neste estudo avaliou-se a eficiência da degradação e mineralização do contaminante *p*-nitrofenol presente em solução aquosa. A degradação do contaminante ocorreu através de dois sistemas de tratamento: fotólise direta por meio de uma fonte de luz UV (36 W) e processo combinado de UV/H₂O₂ sendo o H₂O₂ o agente oxidante primário escolhido neste trabalho, usando um reator fotoquímico em batelada. Para tanto utilizou-se de planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR de dois níveis. A cinética de degradação foi obtida através do método fotométrico direto, e a mineralização do *p*-nitrofenol foi avaliada pela remoção de Carbono Orgânico Total (COT). Também foi estudado a presença de peróxido residual ao final dos ensaios fotoquímicos. Para a reação de fotólise direta, a melhor resposta de degradação ocorreu em baixas concentrações de poluente (15 mg.L⁻¹) e altura da lâmina líquido de 2 cm, chegando a degradar 65,67% do *p*-nitrofenol em 7 horas de reação. Enquanto o processo de UV/H₂O₂, degradou-se 100% do contaminante em diversos ensaios, sendo que as melhores respostas foram obtidas com concentrações de *p*-nitrofenol de até 50 mg.L⁻¹ e concentração de peróxido de hidrogênio de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹, sendo que nas maiores razões de contaminante e agente oxidante a cinética de degradação foi favorecida e obteve-se 100% de degradação nos menores tempos de reação, 10 e 30 minutos. No processo de fotólise direta a remoção de COT não foi significativa. A remoção de COT para o sistema UV/H₂O₂ obteve melhores resultados, chegando a mineralizar 100% do poluente em ensaio conduzido com concentração de PNF de 10 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹ de H₂O₂. A partir dos estudos é possível afirmar que o processo de fotólise direta não se mostra eficaz devido ao alto tempo de residência e menores remoções. Contudo, a UV/H₂O₂ mostrou-se promissora para o tratamento de águas residuárias contendo PNP. A boa degradabilidade apresentada em baixas concentrações de oxidante resulta em uma diminuição de custo de processo ao visar a aplicação em larga escala.

Palavras-chave: Processos oxidativo avançados. Fotocatálise. Compostos nitrofenólicos. Degradação fotocatalítica.

ABSTRACT

Nitrophenolic compounds are widely used in the industry for product synthesis. Among the Nitrophenolic compounds, the p-nitrophenol (PNP) has widespread industrial use in the Brazilian industry. Because it is highly toxic, carcinogenic and have bioaccumulation potential, affecting aquatic ecosystems and human health, wastewater containing pop should be treated before being released into the receiving body. This study evaluated the degradation and mineralization efficiency of the p-nitrophenol contaminant present in aqueous solution. Contaminant degradation occurred through two treatment systems: direct photolysis by means of a UV light source (36 W) and combined UV/H₂O₂ process, H₂O₂ being the primary oxidizing agent chosen in this work, using a batch photochemical reactor. For this purpose, we used experimental planning Of Rotational Central Composite Design - Two-level DCCR. The degradation kinetics was obtained through the direct photometric method, and the mineralization of p-nitrophenol was evaluated by the removal of Total Organic Carbon (TOC). The presence of residual peroxide at the end of photochemical assays was also studied. For the direct photolysis reaction, the best degradation response occurred at low pollutant concentrations (15 mg.L⁻¹) and liquid blade height of 2 cm, coming to degrade 65.67% of p-nitrophenol in 7 hours of reaction. While the UV/ H₂O₂ process, 100% of the contaminant was degraded in several trials, and the best responses were obtained with p-nitrophenol concentrations of up to 50 mg.L⁻¹ and hydrogen peroxide concentration of 50, 100 and 150 mg.L⁻¹, and in the highest contaminant and oxidizing agent ratios, degradation kinetics was favored and 100% degradation was obtained in the shorter reaction times, 10 and 30 minutes. In the process of direct photolysis, toc removal was not significant. The removal of TOC for the UV/ H₂O₂ system obtained better results, coming to mineralize 100% of the pollutant in a trial conducted with a PNP concentration of 10 mg.L⁻¹ and 50 mg.L⁻¹ of H₂O₂ concentration. From the studies it is possible to affirm that the process of direct photolysis is not effective due to the high time of residence and smaller removals. However, UV/ H₂O₂ was promising for the treatment of wastewater containing PNP. The good degradability presented in low oxidizing concentrations results in a reduction in process cost when aiming at large-scale application.

Keywords: Advanced oxidative processes. Photocatalysis. Nitrophenolic compounds. Photocatalytic degradation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	8
2.1 SOLUÇÃO DE P-NITROFENOL	9
2.2 REATOR FOTOQUÍMICO EM BATELADA	9
2.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	9
2.3.1 Delineamento experimental para os ensaios fotoquímicos no sistema Fotólise Direta e UV/H₂O₂.....	9
2.3.2 Condições de operação do reator em batelada.....	11
2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	13
3.1 DEGRADAÇÃO DO P-NITROFENOL NOS DIFERENTES SISTEMAS DE TRATAMENTO FOTÓLISE DIRETA E UV/H ₂ O ₂	13
3.1.1 Análise estatística	16
3.2 REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL - COT.....	20
3.2.1 Análise estatística	21
3.3 ANÁLISE DO PERÓXIDO RESIDUAL	24
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
REFERÊNCIAS.....	26

1. INTRODUÇÃO

A degradação da qualidade dos sistemas aquáticos por despejos de resíduos líquidos tóxicos é um dos maiores problemas da atualidade (KHAIRY et al., 2020). Os poluentes orgânicos da classe dos compostos fenólicos, são comumente encontrados em águas residuais devido a ampla utilização na indústria (LIU et al., 2020; WANG et al., 2020). Mesmo em baixas concentrações, esses poluentes apresentam grande risco a saúde (LIANG et al. 2020; XIONG et al. 2019) e ecossistemas, sendo prejudiciais para os organismos vivos, mesmo em baixas concentrações (LI et al., 2020a).

Os nitrofenóis (NFs), são compostos nitroaromáticos (WANG, et al. 2021) que consistem em anéis benzênicos com ligações de grupos nitro (-NO) e hidroxila (-OH) são amplamente utilizados na síntese de corantes, tintas, pesticidas, herbicidas, solventes, indústria de plástico, couro e farmacêutica (XIONG, et al, 2019; CHEN et al., 2017; ZHANG et al., 2017). Nitrofenóis e seus derivados possuem elevada toxicidade, carcinogenicidade e bioacumulação, sendo o *p*-nitrofenol (PNF), o mais importante NF, é listado como poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) (SAKA e TEKINTAS, 2020).

Desse modo águas residuais contendo PNF, se lançadas sem tratamento no corpo hídrico, podem afetar diretamente a saúde humana e o ecossistema aquático (CHEN et al., 2017), devido a sua elevada solubilidade e capacidade de se acumular na cadeia alimentar (IBRAHIM, et al., 2019) e persistir no solo e água (WANG et al, 2021).

O seu difundido uso na indústria brasileira, aliado a sua alta toxicidade e os níveis máximos de fenóis permitidos com somatório de todos os compostos fenólicos presentes no efluente é de apenas 0,5 mg L⁻¹ (CONAMA 430/2011), assim torna-se necessário desenvolver métodos eficazes para degradar nitrofenóis e seus derivados.

Os tratamentos convencionais (físico-químico e biológicos) habitualmente utilizados nas indústrias não são completamente eficazes na remoção de compostos nitrofenólicos (HU et.al., 2020), uma vez que essas tecnologias têm incapacidade de degradar ou mineralizar componentes orgânicos complexos (MUKHERJEE et al., 2020) de alta mobilidade e baixa biodegradabilidade em altas concentrações (HU et al., 2020). Além disso, os processos de remoção de fenóis, que envolvem sorção e biodegradação mostram-se lentos e em alguns casos ineficientes (JIANG, et al., 2018; REN, et al., 2017; ZHANG, et al., 2017).

Os processos de oxidação avançada (POA) são tecnologias amplamente utilizadas e promissoras, pois fornecem oxidantes altamente ativos para remover poluentes orgânicos

persistentes (MUKHERJEE et al., 2020), como nitrofenóis em solução aquosa (WANG et al., 2021; ABAZARI et al., 2019; DEWIL et al., 2017).

Poluentes perigosos podem ser mineralizados em condições ambiente usando esta técnica (FERNANDES et al., 2019; ATHANASEKOU et al., 2018; RODRIGUES et al., 2018; GARCIA & HODAIFA, 2017). No entanto, os POAS podem sofrer limitações, tais como a adição de grande quantidade de reagentes como H_2O_2 ou encarecimento e difícil operação, como é o caso dos processos envolvendo ozonização (MUKHERJEE et al., 2020).

A oxidação fotocatalítica é vista como um tratamento eficaz, viável e de baixo custo para remover os poluentes de soluções aquosas (XIONG et al., 2019). No processo fotocatalítico de Foto-peroxidação ou UV/ H_2O_2 , dois radicais hidroxil ($*OH$) são formados quando o peróxido de hidrogênio é exposto a luz UV (200-280 nm), através da quebra da ligação de O_2 (ZYLA et al., 2020; LEDAKOWICZ et al., 2019).

A Foto-peroxidação possui vantagens frente os tratamentos químicos convencionais e biológicos, principalmente pela fácil disponibilidade de peróxido comercial, pela estabilidade térmica e pela não formação de lodos (YASSUMOTO et al., 2009). Embora possam apresentar baixos níveis de remoção de COT (LEDAKOWICZ et al., 2019).

O emprego de processos oxidativos avançados para tratamento de águas residuárias contendo compostos nitrofenólicos, vem obtendo ótimos resultados (HU et al., 2020). Rodrigues et al. (2018) estudaram a degradação do *p*-nitrofenol pela oxidação de Fenton em uma coluna de bolhas, obtendo degradação total do PNF, além de mineralização de 49,2%, após 120 minutos de reação. Ibrahim et al. (2019) utilizaram nanocompósitos de TiO_2 aplicados a fotocatalise do 4-nitrofenol obtendo 94% de redução em apenas 35 minutos de ensaio.

Tendo em vista que os processos oxidativos demonstram bons resultados de degradação de compostos orgânicos de elevada toxicidade e complexidade, o presente estudo visou a aplicação de POAs pelo processo fotólise direta e UV/ H_2O_2 para degradar o *p*-nitrofenol de águas residuárias sintéticas, utilizando um reator fotoquímico em batelada. Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio como agente oxidante primário, determinar a influência da concentração do contaminante nos processos fotoquímicos e estudar a degradação e a mineralização do contaminante nos diferentes sistemas fotocatalíticos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SOLUÇÃO DE *P*-NITROFENOL

A solução contendo a molécula de *p*-nitrofenol (PNF) estudada neste trabalho foi preparada em diferentes concentrações a partir do reagente PA da marca Sigma-Aldrich® (99% de pureza), sendo o mesmo diluído em água deionizada.

2.2 REATOR FOTOQUÍMICO EM BATELADA

Os ensaios cinéticos de degradação foram realizados em um reator retangular, nas dimensões de 15 cm de largura por 45 cm de comprimento, com altura de lâmina de solução contendo o *p*-nitrofenol de 2,5 cm para o tratamento UV/H₂O₂, e em diferentes condições de lâmina para o processo de fotólise direta. O reator foi equipado com uma lâmpada UV 36 W (~254 nm) como fonte de radiação, posicionada no centro do reator, a 10 cm da superfície do líquido. A operação do reator foi executada sob condições ambientes de temperatura e pressão, agitação constante de 150 rpm e isolado para não ocorrer a dissipação e irradiação para o ambiente externo. Na Figura 1 é possível observar o espaço interno e a configuração do reator durante a operação do mesmo.

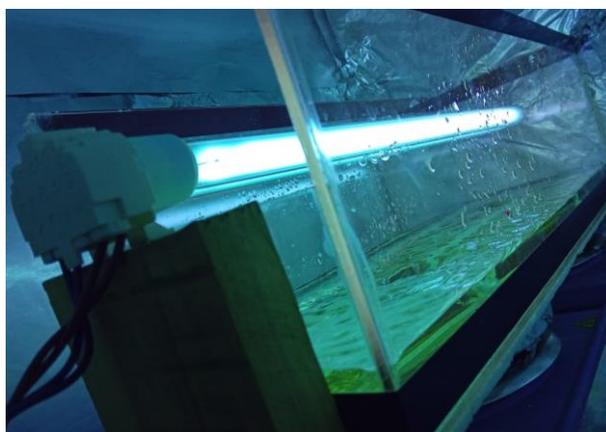


Figura 1 –Reator fotoquímico com lâmpada UV ligada durante a degradação do *p*-nitrofenol em sistema batelada.

2.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.3.1 Delineamento experimental para os ensaios fotoquímicos no sistema Fotólise Direta e UV/H₂O₂

Para os ensaios de fotólise direta fixou-se as variáveis agitação (150 rpm), temperatura ($\approx 25^\circ \text{C}$), irradiação UV, pH inicial da solução próximo a neutralidade ($\text{pH} \approx 7 \pm 1$), baseado

nos estudos de Vilhunen e Sillanpaa (2009), e variou-se da concentração de PNF e a altura da lâmina líquida. Utilizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), seguindo os níveis apresentados na Tabela 1, e as combinações dos níveis totalizando 11 ensaios.

Tabela 1: Definição da matriz aplicada ao planejamento experimental DCCR para os ensaios de fotólise direta.

Ensaio	Nível (1)	Nível (2)	C₆H₅NO₃ (mg. L⁻¹)	Lâmina (cm)
1	-1	-1	15	2
2	-1	1	15	3
3	1	-1	50	2
4	1	1	50	3
5	0	-1,41	30	1,5
6	-1,41	0	10	2,5
7	0	1,41	30	3,5
8	1,41	0	100	2,5
9	0	0	30	2,5
10	0	0	30	2,5
11	0	0	30	2,5

Para o estudo da cinética de degradação foram fixadas as variáveis altura da lâmina do líquido (2,5 cm) com base nos resultados do planejamento experimental de fotólise direta, agitação (150 rpm), temperatura ($\approx 25^\circ \text{C}$), pH inicial da solução próximo a neutralidade ($\text{pH} \cong 7$), irradiação UV, com base nos estudos de Vilhunen e Sillanpaa (2009). Variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio e do PNF. Para tanto foi utilizado um Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com combinação dos níveis de cada variável analisada (Tabela 2), totalizando 11 ensaios.

Tabela 2: Definição da matriz aplicada ao planejamento experimental DCCR para os ensaios de UV/H₂O₂.

Ensaio	Nível (1)	Nível (2)	H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	C ₆ H ₅ NO ₃ (mg.L ⁻¹)
1	-1	-1	30	15
2	-1	1	30	50
3	1	-1	100	15
4	1	1	100	50
5	0	-1,41	50	10
6	-1,41	0	10	30
7	0	1,41	50	100
8	1,41	0	150	30
9	0	0	50	30
10	0	0	50	30
11	0	0	50	30

2.3.2 Ensaios experimentais

Para os ensaios de fotólise direta, com variação da altura da lâmina de líquido, a massa de PNF foi diluída em água deionizada, conferindo à solução aquosa a concentração requerida em um volume que correspondesse com a altura de lâmina líquida para cada ensaio de acordo com o planejamento experimental. Foi realizada a leitura do pH inicial e coletado uma amostra da solução contendo o contaminante antes do tratamento. A seguir, o sistema foi ligado e iniciado o tempo dos experimentos. Em todos os ensaios foram coletadas amostras em tempos igualmente espaçados (0, 60, 120, 180, 300, 360, 420 minutos) ao longo de 7 horas de experimento. Ao término dos ensaios foi realizada a leitura do pH final e coletado uma amostra da solução do reator, correspondente a concentração final de PNF do ensaio.

Para os ensaios de UV/H₂O₂ a altura da lâmina de líquido foi fixada. Uma massa inicial de *p*-nitrofenol foi diluída em um volume de água deionizada de 1430 mL, correspondendo a concentração inicial de contaminante requerida. Após a homogeneização foi realizada a leitura do pH e coletada a amostra inicial da solução contendo o contaminante. Após foi ligado o sistema de agitação e adicionado o volume de solução de H₂O₂ correspondente a concentração de reagente requerido para o ensaio. Imediatamente a lâmpada UV foi ligada e iniciado o tempo de reação. Em todos os ensaios foram coletadas amostras em diferentes tempos de amostragem (5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 minutos) para determinação

da concentração de *p*-nitrofenol e de peróxido de hidrogênio residual. Ao término dos ensaios foi realizada a leitura do pH final e coletado uma amostra final da solução do reator.

As amostras iniciais e finais dos dois processos foram congeladas para posterior análise de carbono orgânico total (COT).

2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Foram coletadas amostras da solução contendo o PNF nos tempos pré estabelecidos, as amostras retiradas do reator foram utilizadas para determinar a concentração do *p*-nitrofenol presente, sendo o método fotométrico direto no comprimento de onda de 400 nm escolhido para quantificação do contaminante em estudo (AL-ASGEH, BANAT & MASSAD, 2004).

Para avaliar a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) foi utilizando um Analisador de Carbono Shimadzu (modelo TOC-5000), com metodologia que consiste em determinar o carbono total (CT) da amostra injetada e carbono inorgânico (CI) após a amostra reagir com ácido fosfórico (H_3PO_4). As concentrações do CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico *versus* concentração) previamente definidas pela injeção do padrão biftalato de potássio. O COT é calculado pelo equipamento utilizando a subtração de CT e CI Método 5310 D do *Standard Methods* (APHA, 1995).

O controle de pH foi realizado antes e após o ensaio de degradação do composto *p*-nitrofenol, utilizando um pHmetro digital MS Tecnoyon - PA210. O método empregado nas leituras de pH é o método potenciométrico descrito pelo *Standard Methods* (APHA, 2005).

A determinação de peróxido de hidrogênio residual nas amostras coletadas durante e após o tratamento fotoquímico foi executada utilizando o reagente MQuant® (Merck) (0 – 100 mgL^{-1} H_2O_2), que baseia-se no método colorimétrico. Sendo as amostras retiradas diluídas e então verificadas as concentrações de peróxido de hidrogênio residual.

Os dados obtidos nos ensaios experimentais foram tratados utilizando o *software* Statistica para estudo sistêmico dos fatores empregados no Planejamento Experimental, através da Metodologia de Superfície de Resposta (SRM), que permite modelar a otimização do processo. A partir do ajuste do modelo é gerada a tabela ANOVA (*Analysis of Variance*), obtendo os pontos críticos de máximos e mínimos do sistema estudado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 DEGRADAÇÃO DO *P*-NITROFENOL NOS DIFERENTES SISTEMAS DE TRATAMENTO FOTÓLISE DIRETA E UV/H₂O₂

A Tabela 3, a seguir, apresenta as concentrações iniciais e finais do contaminante determinadas pelo método espectrofotométrico, para os dois sistemas estudados. E na Figura 2, a seguir, é apresentada as respostas de cada ensaio do planejamento experimental DCCR para a degradação do poluente, ao final dos tratamentos de fotólise direta e UV/H₂O₂.

Tabela 3: Concentração inicial e final do contaminante determinadas nas amostras antes e após o tratamento, pelos processos de fotólise direta e UV/H₂O₂.

Ensaio	Fotólise direta			UV/H ₂ O ₂	
	<i>p</i> -nitrofenol inicial (mg.L ⁻¹)	<i>p</i> -nitrofenol (mg.L ⁻¹)	final	<i>p</i> -nitrofenol inicial (mg.L ⁻¹)	<i>p</i> -nitrofenol final (mg.L ⁻¹)
1	15	5,15		15	0,00
2	15	7,84		50	7,49
3	50	39,74		15	0,00
4	50	39,94		50	0,00
5	30	20,09		10	0,00
6	10	3,74		30	8,82
7	30	20,80		100	46,16
8	100	82,44		30	0,00
9	30	19,85		30	0,31
10	30	16,15		30	0,00
11	30	19,31		30	0,55

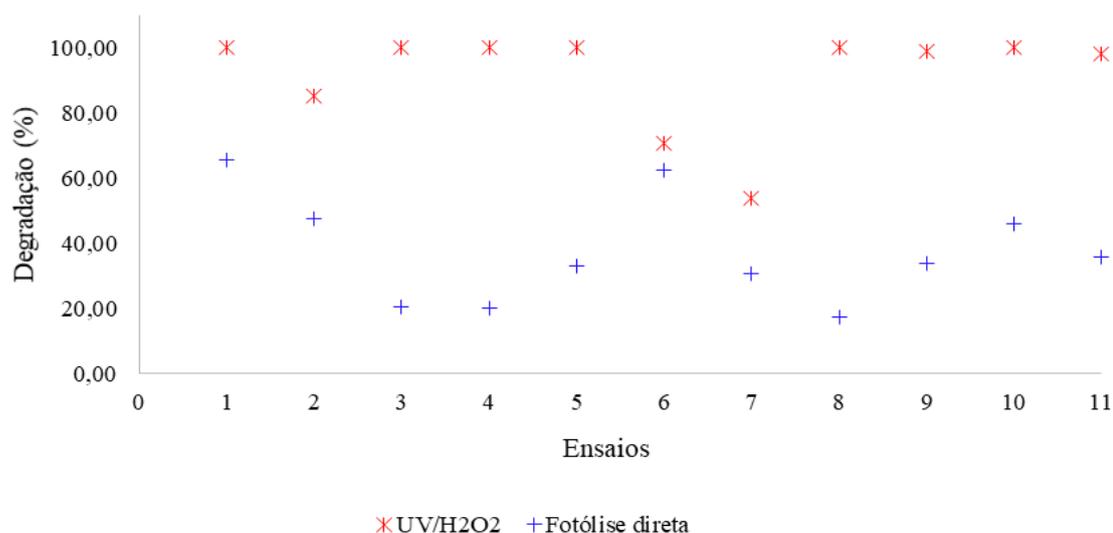


Figura 2 – Degradação do *p*-nitrofenol nos diferentes sistemas de tratamento Fotólise Direta no tempo reacional de 420 minutos e UV/H₂O₂, nos tempos de 30 minutos (ensaio 1 e 8), 150 minutos (ensaios 2, 6 e 7), 10 minutos (ensaio 3 e 5), 120 minutos (ensaio 4) e 70 minutos (ensaios 9, 10 e 11)

Para a reação de fotólise direta, a melhor resposta de degradação ocorreu em baixas concentrações de poluente (15 mg.L⁻¹) e altura da lâmina líquido de 2 cm, chegando a degradar 65,67% do *p*-nitrofenol, nessas condições. No entanto para atingir este resultado de degradação foram necessárias 7 horas de operação do reator, o que mostra-se inviável pelo tempo de residência da solução contendo o contaminante no tratamento em batelada, bem como pelo consumo de energia, que pode resultar no aumento do custo operacional do sistema.

O tratamento utilizando apenas a irradiação UV não se mostra eficaz no tratamento de águas residuais contendo compostos orgânicos, como aponta Datta et al. (2004). Visto que é um processo demorado e degrada o contaminante em taxas significativamente menores (ZHAO et al., 2010). O autor conseguiu degradar cerca de 75% de PNF de uma solução aquosa de 10 mg.L⁻¹, em 12 horas de tratamento com irradiação UV. Os experimentos deste estudo apresentaram resultados similares aos de Zhao et al. (2010) com degradação de cerca de 63% do contaminante do efluente sintético em 7 horas de experimento conduzidos na mesma concentração inicial estudada pelo autor. Como é possível observar a partir dos resultados experimentais que na fotocatalise a degradação ocorre em uma taxa mais rápida, comparada a degradação somente na presença da luz UV.

Para o processo de UV/H₂O₂, os ensaios 1, 3, 4, 5, 8, 9, 10 e 11 (Figura 2) a degradação do contaminante atingiu o valor de 100% ou muito próximo ao máximo de degradação. Estes ensaios que obtiveram melhores repostas para as maiores concentrações de

peróxido de hidrogênio (50, 100 e 150 mg.L⁻¹) e concentrações baixas de *p*-nitrofenol (até 50 mg.L⁻¹).

Ibrahim et al. (2019) estudou um processo fotocatalítico na presença de nanotubo de ferrita de dióxido de titânio (TiO₂) para tratar 10 mg.L⁻¹ de PNF, obtendo 100% de redução fotocatalítica do contaminante em um tempo máximo de 55 minutos. Thinh et al. (2020) após 50 minutos de tratamento fotocatalítico atingiu o rendimento máximo de 94,47% ao tratar 20 mg.L⁻¹ de PNF, evidenciando a importância do peróxido de hidrogênio como método eficaz e ecologicamente viável para aumentar os radicais hidroxila e o rendimento da reação, portanto, melhorar as condições operacionais de tempo de reação e custo do processo. Neste estudo, conseguiu-se degradar 100% do poluente, utilizando concentrações mais altas de *p*-nitrofenol, com concentrações similares de H₂O₂, em melhores condições de tempo reacional, de 10, 30, 70 e 120 minutos.

Datta et al. (2004) utilizou de um sistema UV/H₂O₂ para degradar 15 mg.L⁻¹ de *p*-nitrofenol, degradando 100% do contaminante em 5 horas de ensaio, utilizando uma lâmpada de mercúrio de 8W de potência. De Lima (2016) também utilizou o tratamento conjunto UV/H₂O₂ em um ensaio complementar e reportou a degradação de aproximadamente 85% de PNP em ensaio com 500 mg.L⁻¹ de contaminante em condição otimizada, empregando altas concentrações de H₂O₂ (≈2500 mgL⁻¹). Os ensaios experimentais realizados neste trabalho demonstraram capacidade de degradação em condições de concentrações de poluente e peróxido de hidrogênio em razões muito menores, o que torna interessante esses resultados do ponto de vista econômico, visto o menor consumo energético e de insumos.

A Figura 3 apresenta os ensaios cinéticos, onde se obteve o melhor desempenho para cada um dos sistemas estudados. Como no tratamento de UV/H₂O₂ obteve degradação completa em vários ensaios, considerou-se melhor resultado o ensaio que onde 100% do contaminante foi degradado no tempo médio dos experimentos.

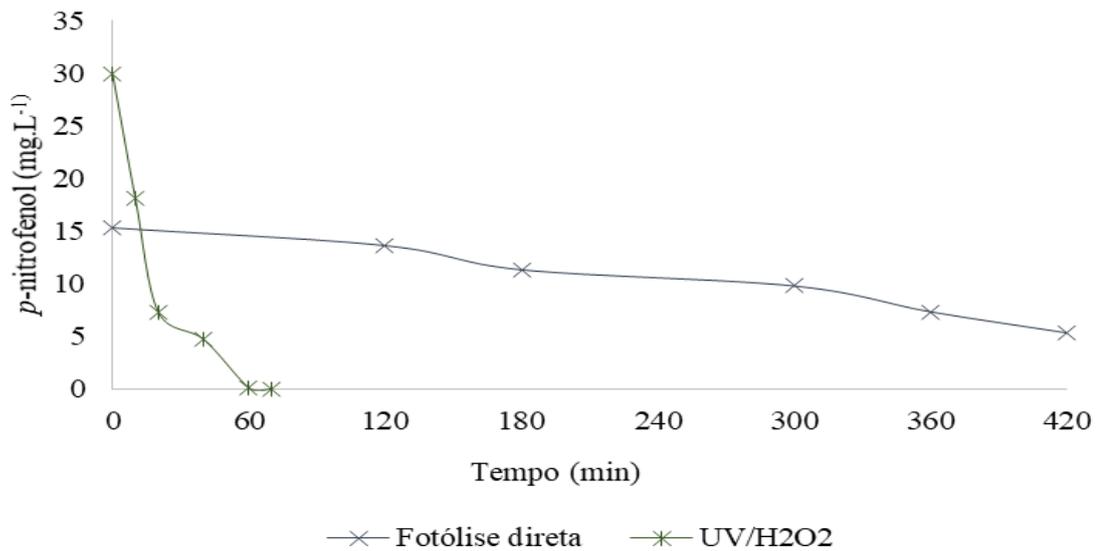


Figura 3 – Cinéticas de degradação do *p*-nitrofenol para o sistema de fotólise direta nas condições de concentração inicial de contaminante de 15 mg.L⁻¹, lâmina de líquido de 2 cm e tempo reacional de 420 minutos e para o sistema de UV/H₂O₂ nas condições de concentração inicial de contaminante de 30 mg.L⁻¹, concentração de H₂O₂ de 50 mg.L⁻¹ e tempo reacional de 70 minutos.

3.1.1 Análise estatística

Os resultados obtidos após a aplicação da ANOVA para o planejamento experimental adotado para os processos de fotólise direta e UV/H₂O₂ estão apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4: ANOVA da Degradação do *p*-nitrofenol para o processo de fotólise direta no intervalo de tempo estudado

Fatores	SS*	df*	MS*	F*	p- valor
(1) <i>p</i> -nitrofenol (mgL ⁻¹) _(L)	1864,679	1	1864,679	61,49011	0,000541
<i>p</i> -nitrofenol (mgL ⁻¹) _(Q)	582,133	1	582,133	19,19655	0,007145
(2) Lâmina (cm) _(L)	27,967	1	27,967	0,92225	0,380991
Lâmina (cm) _(Q)	54,128	1	54,128	1,78493	0,239124
1L x 2L*	63,314	1	63,314	2,08786	0,208092
Erro	151,624	5	30,325		
SS total	2673,61	10			

*SS= Soma dos quadrados; df= Graus de liberdade; MS= Quadrados médios; F= Razão de F calculado, em relação ao valor de Ftabelado 5,050; 1L / 2L= interação linear os fatores *p*-nitrofenol e lâmina.

Tabela 5: ANOVA da variável Degradação para o processo de UV/H₂O₂ no intervalo de tempo estudado.

Fatores	SS*	df*	MS*	F*	p- valor
(1) H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹) (L)	610,210	1	610,210	16,85526	0,009305
H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹) (Q)	302,361	1	302,361	8,35184	0,034189
(2) p-nitrofenol (mgL ⁻¹) (L)	74,607	1	74,607	2,06079	0,210611
p-nitrofenol (mgL ⁻¹) (Q)	133,866	1	133,866	3,69766	0,112505
1L x 2L*	38,799	1	38,799	1,07172	0,348007
Erro	181,015	5	36,2029		
SS total	2431,04	10			

*SS= Soma dos quadrados; df= Graus de liberdade; MS= Quadrados médios; F= Razão de F calculado, em relação ao valor de Ftabelado 5,050; 1L/ 2L= interação linear os fatores *p*-nitrofenol e peróxido de hidrogênio.

Devido a variabilidade do sistema, foram considerados significativos os parâmetros com *p*- valores menores que 5% (*p*< 0,05). Assim foram significativos o termo linear e quadrático da concentração do *p*-nitrofenol nos ensaios conduzidos somente a presença de luz UV, e a não significância do termo linear e quadrático da altura da lâmina do líquido (Tabela 4). Na Tabela 5 observa-se que os termos linear e quadrático da concentração de *p*-nitrofenol não apontam grande influência no sistema estudado. Já a concentração de peróxido de hidrogênio tem influência direta (linear e quadrática) para os ensaios utilizando este agente oxidante primário na presença de luz UV (Tabela 5).

A partir do cálculo de efeitos dos fatores estudados, bem como das possíveis interações, foi ajustado o modelo otimizado para o processo de fotólise direta (Equação 1) e UV/H₂O₂ (Equação 2) e determinado o máximo global do sistema.

$$[\text{PNF}] = 84.155899253211 - (2.8402607201327)x + (0.010841282456312)x^2 + (14.66336505918)y - (6.4870220051243)y^2 + (0.4516241610738)xy + 0 \quad (1)$$

$$[\text{PNF}] = 82,58876718002 + (0.52812420368121)x - (0.0034187171342092)x^2 - (0.17415693341478)y - (0.005372540367989)y^2 + (0.0049220088789069)xy + 0 \quad (2)$$

Os efeitos estimados para a degradação na reação de fotólise direta apresentam influência direta e negativa da concentração do *p*-nitrofenol para o termo linear e influência direta e positiva deste contaminante do termo quadrático do modelo.

Os efeitos da degradação do contaminante pelo processo de UV/H₂O₂ pode-se observar a influência direta e positiva da concentração de peróxido no termo linear, bem como

a influência direta e negativa do catalisador H_2O_2 no termo quadrático do modelo. Os efeitos obtidos a partir do modelo gerado, mostram que o aumento da concentração de peróxido aumenta a eficiência da degradação. Este efeito também foi observado por Wang et al. (2021) ao tratar 10 mg.L^{-1} de PNF através do processo de foto-fenton em fluxo contínuo por aproximadamente 4 horas, observou que a taxa de reação aumenta a medida que é adicionado H_2O_2 no sistema. O autor melhorou de 35,7% para 84,8% a degradação de *p*-nitrofenol aumentando a concentração de peróxido de 68 mg.L^{-1} para 170 mg.L^{-1} . O aumento do desempenho de catálise ao aumentar as concentrações de H_2O_2 também é observado por Khairy et al. (2020).

A porcentagem de variação explicada (R^2) obtida pelo modelo foi, 92,55% e 94,33% para o processo de UV/ H_2O_2 e fotólise direta, respectivamente, pode-se concluir que o modelo se ajustou adequadamente aos dados experimentais.

Na Figura 4 apresenta o Diagrama de Pareto para os efeitos encontrados para a degradação do poluente nos ensaios de fotólise direta (4a) e UV/ H_2O_2 (4b).

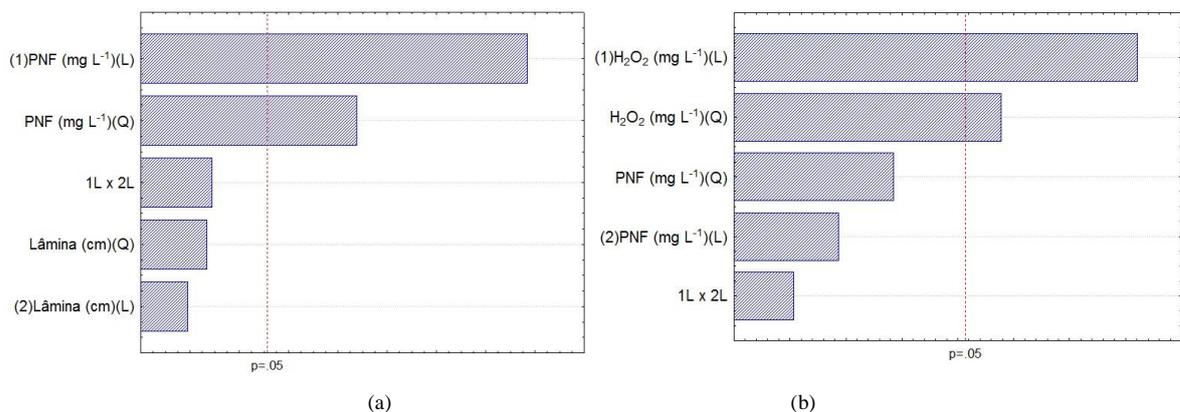


Figura 4 - Diagrama de Pareto para a Degradação de *p*-nitrofenol no processo de fotólise direta (a) e para a degradação do *p*-nitrofenol na reação de UV/ H_2O_2 (b)

Através do Diagrama de Pareto pode-se visualizar a influência apresentada pelas variáveis estudadas nos tratamentos aplicados. A concentração do contaminante apresenta efeito positivo na reação de oxidação do *p*-nitrofenol afetando diretamente sua degradação para o tratamento utilizando somente a luz UV (Figura 4a). Do mesmo modo, o termo linear da degradação apresentou maior influência no processo de UV/ H_2O_2 , ou seja, neste tratamento a degradação é influenciada pela concentração do agente oxidante peróxido de hidrogênio (Figura 4b).

Através das curvas de contorno gerada pelo modelo obtêm-se as condições de concentração de *p*-nitrofenol e altura de lâmina líquida (Figura 5a) e as condições de

concentração de H_2O_2 e *p*-nitrofenol (Figura 5b) que resultam em maior degradação do contaminante em estudo.

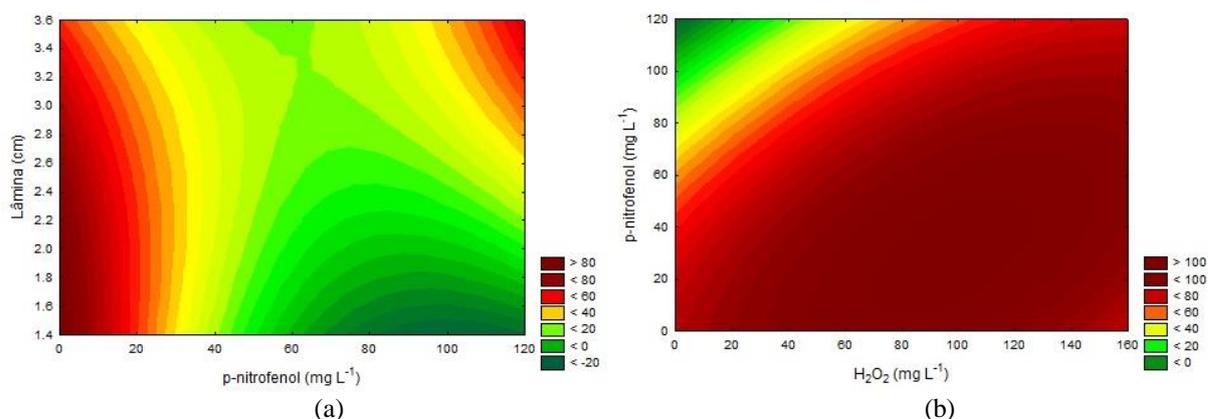


Figura 5 - Curvas de contorno para a interação das variáveis “Lâmina de efluente *versus* concentração de *p*-nitrofenol” para a degradação utilizando o processo de fotólise direta (a) e Curvas de contorno para a interação das variáveis “concentração de *p*-nitrofenol *versus* concentração de H_2O_2 ” para a degradação no processo de UV/ H_2O_2 (b)

É possível verificar através das curvas de contorno da Figura 5(a) que as condições ótimas de degradação somente na presença de luz UV ocorre para concentrações de até 10 mg.L^{-1} de contaminante ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$) e na altura de lâmina de efluente a ser tratado entre 1,4 e 2,5 cm, obtendo nessas condições até 80% de degradação na maximização do processo.

Na Figura 5(b) mostra que a faixa ótima para a concentração de *p*-nitrofenol nas condições avaliadas foi de até 60 mg.L^{-1} e concentração de peróxido de hidrogênio entre 50 e 130 mg.L^{-1} . Além do aumento da eficiência de degradação em concentrações acima de 50 mg.L^{-1} de H_2O_2 , os ensaios experimentais evidenciaram que o aumento da concentração inicial de peróxido contribuiu para a diminuição do tempo reacional, visto que o oxidante primário é responsável pela formação dos radicais hidroxil, o aumento de H_2O_2 aumenta a velocidade de formação desses radicais, e consequentemente diminui o tempo reacional da reação de oxidação do composto contaminante pelos radicais ($\cdot\text{OH}$) (ZYLA et al., 2020).

Quando a razão entre as concentrações do agente oxidante e contaminante foi de 5:1 e 6:1 a cinética foi favorecida. Ou seja, quando a de H_2O_2 foi de 5 e 6 vezes a dose estequiométrica de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ as cinéticas obtiveram o equilíbrio de reação mais rapidamente, em menos de 20 minutos e obtiveram 100% de degradação do PNF. O mesmo não ocorreu nos ensaios que o peróxido correspondeu a 2 e 1,7, 0,6, e 0,5 de H_2O_2 da dose estequiométrica do PNF. Nestes ensaios os tempos de reação foram maiores, variando entre 70 e 150 minutos e obteve-se degradação de 85,03%, 70,59% e 53,84% no maior tempo de reação.

3.2 REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL - COT

A mineralização do poluente foi estudada pela remoção de Carbono Orgânico Total (COT), ou seja que foi oxidado a CO_2 . Sendo um importante indicador de efetividade no processo. Os valores de COT foram relacionados a concentração total de orgânicos na solução. Na Figura 6, a seguir, apresenta-se as respostas ao planejamento experimental DCCR para a mineralização do poluente ou remoção de COT do efluente, nas reações de fotólise direta e UV/ H_2O_2 .

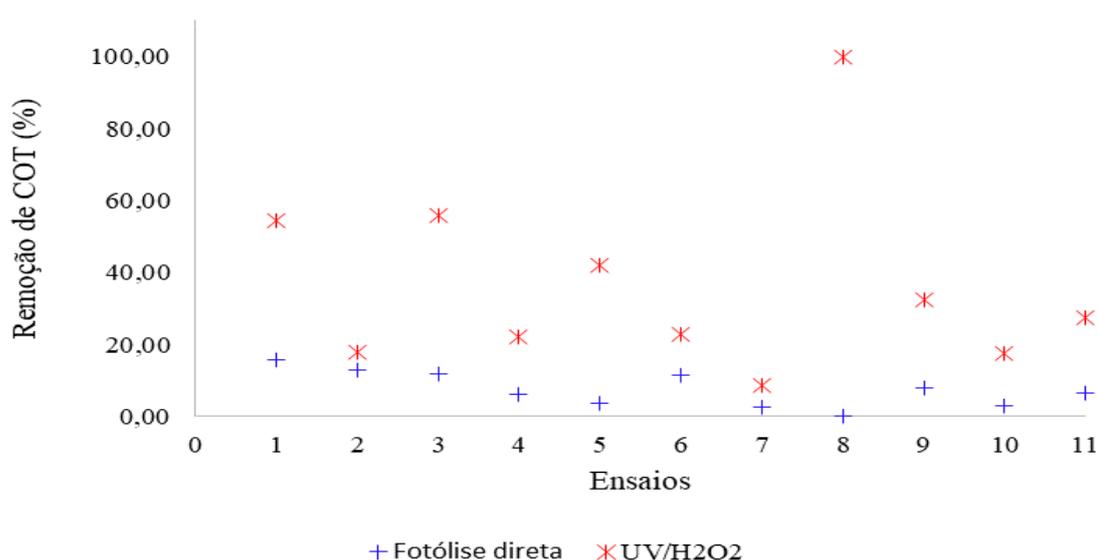


Figura 6 - Remoção de COT nos ensaios do planejamento DCCR nos diferentes sistemas de tratamento Fotólise Direta no tempo reacional de 420 minutos e UV/ H_2O_2 , nos tempos de 30 minutos (ensaio 1 e 8), 150 minutos (ensaios 2, 6 e 7), 10 minutos (ensaio 3 e 5), 120 minutos (ensaio 4) e 70 minutos (ensaios 9, 10 e 11)

De acordo com a Figura 6 acima, no processo de fotólise direta não houve valores significativos de remoção de COT, chegando ao máximo de 15,76% para baixas concentrações do poluente (15 mg.L^{-1}) associadas a menores alturas de lâmina líquida (2 cm). O pH final dos tratamentos utilizando somente a irradiação UV manteve-se levemente ácido, entre 5,26 e 6,12. O comportamento do pH próximo ao natural do *p*-nitrofenol e a baixa remoção de COT mostra que no sistema de fotólise direta, mesmo nos ensaios que atingiram valores acima de 60% de degradação, persiste a presença do contaminante ao final do tratamento, bem como de possíveis intermediários resultantes das alterações moleculares sofridas pelo mesmo durante a fotólise. Os valores de COT mostram as remoções de PNF neste sistema estudado não foram significativas.

A remoção de COT para os ensaios na presença do reagente peróxido de hidrogênio obteve melhores resultados em comparação com o tratamento somente utilizando irradiação UV. Nos resultados apresentados na Figura 6, cerca de 100% do *p*-nitrofenol foi mineralizado no ensaio conduzido com a menor concentração de poluente estudada (10 mg.L⁻¹) na presença de 50 mg.L⁻¹ de H₂O₂. Nos outros ensaios houve a persistência de um nível de COT, dependente da concentração do poluente, ou seja, com a elevação da concentração do PNF a concentração de carbono presente na amostra após tratamento é maior, observando menores taxas de remoção. Ledakowicz et al. (2019) afirma que a persistência de alta concentração de carbono, ou seja, baixos níveis de remoção de COT é uma característica da UV/H₂O₂, comparado a outros processos oxidativo avançados.

A permanência de um nível de COT, mesmo nos ensaios que obtiveram degradação de 100% do *p*-nitrofenol, indica a formação de intermediários resistentes a degradação pelo processo UV/H₂O₂. Isto por que, como aponta Xiong et al. (2019), pode estar ocorrendo a formando compostos cuja toxicidade é menor (WANG et al, 2021). O *p*-nitrofenol pode ter sido decomposto em *p*-aminofenol, de baixa toxicidade, bem como seus subprodutos: benzoquinona, hidroquinona e ácidos carboxílicos moleculares (LI et al., 2017). Xiong et al. (2017) afirma que o 4-NF pode ser diretamente oxidado em hidroquinona e benzoquinona, e posteriormente em ácidos carboxílicos. Quando o 4-nitrofenol em solução aquosa submetido a um processo de oxidação avançada, pode ser formado compostos intermediários em solução, como fenol, catecol e *p*-nitrocatecol, 2,4-DNP, *p*-benzoquinona, ácido oxálico, ácido acético (WANG et al., 2021; RODRIGUES et al., 2018).

Os compostos ácidos formados durante o processo oxidativo explicam a acidez da solução após o tratamento. Anterior ao tratamento o pH inicial da solução coincidia com o pH natural do PNF em solução aquosa, encontrando-se na faixa de 5,5 a 6,6 (LI et al, 2020b), no final do tempo reacional o pH medido manteve na faixa de 3,22 e 4,17, em todos os ensaios. A redução do pH é associada à produção de ânions de ácidos orgânicos e inorgânicos durante o processo fotoquímico, como é citado por Shu & Chang (2005).

A formação de intermediários aumenta a medida que a concentração inicial de PNF é aumentada, e por esses intermediários serem altamente reativos para os radicais hidroxila, podem reduzir a eficiência de remoção (DANESHVAR et al., 2007).

3.2.1 Análise estatística

Os resultados obtidos após a aplicação da ANOVA para o planejamento experimental adotado para a remoção de Carbono Orgânico Total para os tratamentos de fotólise direta e UV/H₂O₂ são apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6: ANOVA da remoção de COT do *p*-nitrofenol para o processo de fotólise direta no intervalo de tempo estudado

Fatores	SS*	df*	MS*	F*	p- valor
(1) <i>p</i> -nitrofenol (mgL ⁻¹) (L)	44,8501	1	44,8501	1,810996	0,236187
<i>p</i> -nitrofenol (mgL ⁻¹) (Q)	1,8363	1	1,8363	0,074148	0,796278
(2) Lâmina (cm)(L)	11,2317	1	11,2317	0,453522	0,530536
Lâmina (cm)(Q)	20,6042	1	20,6042	0,831974	0,403537
1L x 2L	3,6588	1	3,6588	0,147738	0,716510
Erro	121,8271	5	21,76542		
SS total	245,92	10			

*SS= Soma dos quadrados; df= Graus de liberdade; MS= Quadrados médios; F= Razão de F calculado, em relação ao valor de Ftabelado 5,050; 1L/ 2L= interação linear os fatores *p*-nitrofenol e lâmina.

Tabela 7: ANOVA da remoção de COT para o processo de UV/H₂O₂ no intervalo de tempo estudado

Fatores	SS*	df*	MS*	F*	p- valor
(1) H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹) (L)	553,967	1	155,393	5,44380	0,066944
H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹) (Q)	1257,196	1	1257,196	12,35440	0,017012
(2) <i>p</i> -nitrofenol (mgL ⁻¹) (L)	1476,423	1	1476,423	14,50872	0,012512
<i>p</i> -nitrofenol (mgL ⁻¹) (Q)	484,826	1	484,826	4,76436	0,080833
1L x 2L	2,946	1	2,946	0,02895	0,871562
Erro	508,805	5	101,761		
SS total	6725,932	10			

*SS= Soma dos quadrados; df= Graus de liberdade; MS= Quadrados médios; F= Razão de F calculado, em relação ao valor de Ftabelado 5,050; 1L/2L= interação linear os fatores *p*-nitrofenol e peróxido de hidrogênio

Assim como para análise da degradação, foram considerados os parâmetros com p-valores menores que 5% (p<0,05) como significativos. A Tabela 6 apresenta que o ajuste geral do modelo da ANOVA aponta que nenhum dos fatores apresentou influência significativa na mineralização do poluente nos ensaios conduzidos somente a luz UV, e apresentou valor de F menor que o Ftabelado. Já para os ensaios na presença do agente oxidante primário o modelo aponta a influência direta da concentração do *p*-nitrofenol (linear) e do peróxido de hidrogênio (quadrática) para a mineralização.

Os efeitos estimados para a degradação na reação de fotólise direta não apresentam influência significativa para este processo, nas condições estudadas. Para este tratamento o R²

de 51,43% não demonstrou boa percentagem de explicação da variação e conseqüentemente os dados experimentais não apresentam bom ajuste para o modelo matemático da mineralização gerado pelo *software Statistica*. Entretanto, foi possível gerar o gráfico de Pareto, afim de observar as variáveis que influenciaram no processo (Figura 7a).

Nos efeitos da remoção de COT do efluente tratado pelo processo de UV/H₂O₂ há influência direta e negativa da concentração de *p*-nitrofenol para o termo linear da equação de ajuste calculada, e a influência direta e positiva do oxidante primário no termo quadrático, conforme pode observar na Equação 3. A percentagem de variação explicada pelo modelo foi de 92,44%.

$$[\text{COT}] = 75.552682214717 - (0.63000805159882)x + (0.0069711050688132)x^2 - (1.4814422918512)y + (0.010224387894828)y^2 - (0.0013562970843279)xy + 0 \quad (3)$$

As Figuras 7(a) e 7(b) apresentam o diagrama de Pareto para os efeitos encontrados para a remoção de COT do efluente tratado com os processos de fotólise direta e UV/H₂O₂, respectivamente.

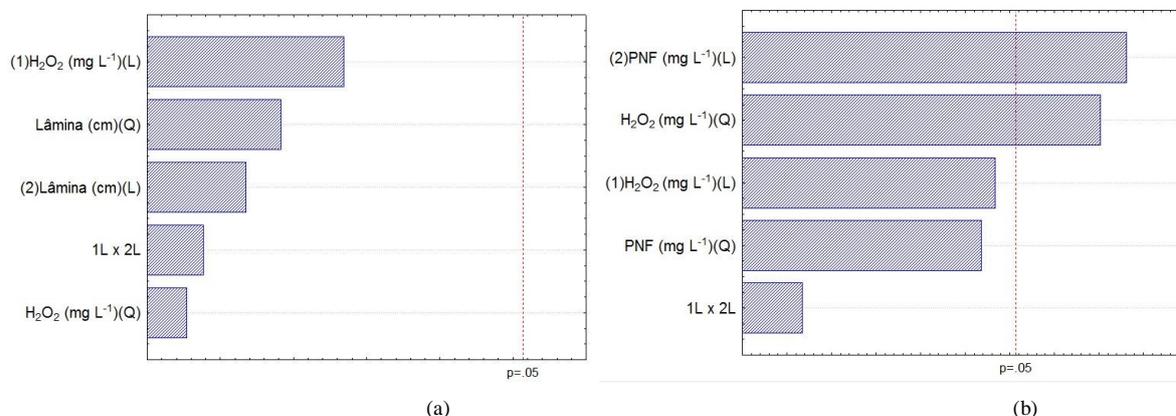


Figura 7 - Diagrama de Pareto para a remoção de COT no processo de fotólise direta (a) e para a Remoção de COT no processo de UV/H₂O₂ (b)

No Diagrama de Pareto pode-se visualizar a influência apresentada pelos efeitos das variáveis nos diferentes sistemas de tratamento. Como não houve remoções de COT significativas para o processo de fotólise direta, o Diagrama de Pareto (Figura 7a) mostra que nenhum dos fatores é determinante para a mineralização do composto, nestas condições. Já o tratamento UV/H₂O₂ (Figura 7b) é influenciado pela concentração de *p*-nitrofenol como também de peróxido de hidrogênio.

Na Figura 8 é apresentado as curvas de contorno para a remoção de COT para a reação de degradação nos ensaios de UV/H₂O₂.

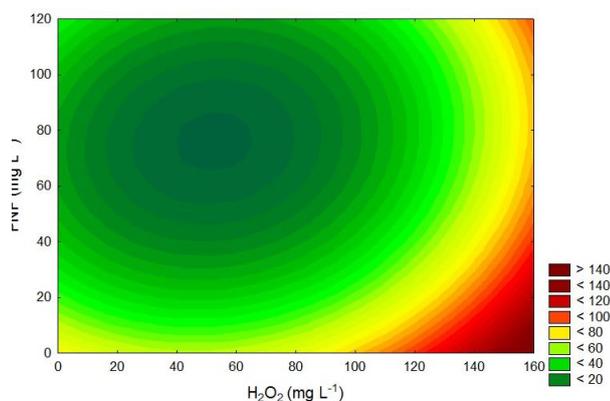


Figura 8 - Curvas de contorno para a interação das variáveis “concentração de *p*-nitrofenol *versus* concentração de H₂O₂” para a remoção de COT no processo de UV/H₂O₂

A remoção de carbono orgânico total (COT) apresenta a maximização de remoção (Figura 8) em baixas concentrações do poluente (<10 mg.L⁻¹) e nas concentrações de peróxido de hidrogênio, acima de 150 mg.L⁻¹.

3.3 ANÁLISE DO PERÓXIDO RESIDUAL

Em um processo fotocatalítico que tem o peróxido de hidrogênio como agente oxidante primário é importante otimizar a dose do oxidante. O excesso de H₂O₂ aumenta o custo do processo, bem como potencializa a ocorrência de eliminação dos radicais hidroxila formados. Não sendo desejável que haja eliminação destes radicais visto que implica diretamente na redução da capacidade oxidativa, e conseqüentemente de degradação do poluente (RODRIGUES et al., 2018).

Dessa forma, avaliou-se a concentração residual de peróxido ao término do tempo de degradação nos ensaios experimentais. Na Figura 9 a seguir pode-se visualizar um gráfico da concentração inicial de peróxido em relação a concentração residual do oxidante no final do tratamento, em cada ensaio do planejamento de UV/H₂O₂.

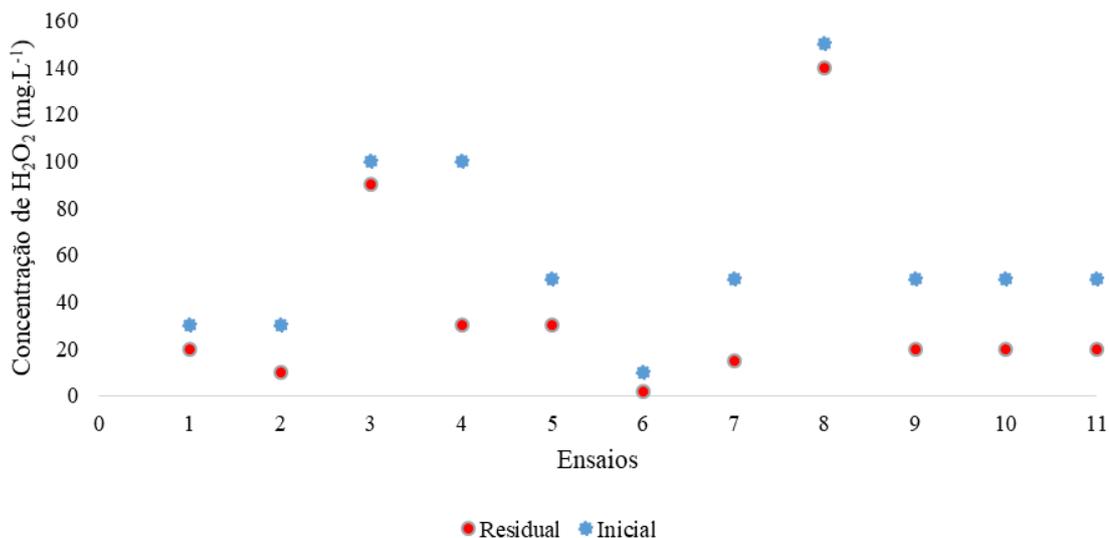


Figura 9: Concentração inicial e residual do peróxido de hidrogênio nos ensaios segundo planejamento experimental utilizando o processo de UV/H₂O₂

Como podemos ver na Figura 9, em todos os ensaios foi quantificado peróxido residual no final do processo de UV/H₂O₂. Quanto maior a concentração do contaminante, maior o consumo de H₂O₂ no sistema. Nos ensaios conduzidos com concentrações de *p*-nitrofenol superior a 30 mg.L⁻¹ o consumo do oxidante foi superior a 60% em todos os ensaios, chegando a 80% quando teve-se a interação desta concentração de PNF com uma baixa concentração de peróxido no ensaio 6. Os ensaios com concentração do poluente de 50 e 100 mg.L⁻¹ obtiveram consumo de 70% H₂O₂, e conseqüentemente um residual de 30%.

O residual do agente oxidante quantificado ao final do tratamento não interfere na capacidade de oxidativa, visto que nos ensaios 3 e 8, há presença de um residual de 90 e 140 mg.L⁻¹, respectivamente, e obteve-se nestas condições 100% da degradação do composto nitrofenólico. Assim, o excesso de peróxido presente nos ensaios experimentais deste estudo não implica na eliminação dos radicais hidroxila que Rodrigues et al. (2018) aponta como uma desvantagem da superdosagem do agente oxidativo.

A desvantagem da dosagem em excesso se aplica ao desperdício de oxidante, visto que houve ótima degradação de 50 e 30 mg.L⁻¹ do contaminante com menores residuais, 30 e 20 mg.L⁻¹, respectivamente no ensaio 4 e na triplicata do ponto central (ensaios 9,10 e 11), embora que nesses ensaios a degradação foi conduzida de maneira mais lenta que nos ensaios 3 e 8, em que foi detectado grandes concentrações residuais.

A presença de peróxido residual nos ensaios experimentais mostra que para estas concentrações de contaminante é possível trabalhar otimizando a quantidade do agente oxidante primário utilizada na reação, reduzindo assim custos no processo.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por ser um processo demorado, o tratamento utilizando apenas a irradiação UV não se mostrou eficaz no tratamento de águas residuais contendo *p*-nitrofenol, devido ao alto tempo de residência do contaminante no reator e a baixa remoção do composto nitrofenólico estudado.

A utilização de H₂O₂ em baixas concentrações, aliada a radiação ultravioleta por meio de uma lâmpada de baixa potência, mostrou-se promissora para o tratamento de águas residuárias contendo PNP em baixas concentrações, obtendo a degradabilidade do contaminante em tempos de média velocidade, podendo vir a resultar em uma diminuição dos custos do processo, ao visar a aplicação em larga escala.

Sabe-se que os compostos intermediários formados no processo de degradação do *p*-nitrofenol são de toxicidade reduzida, comparado ao composto prioritário estudado neste trabalho. No entanto, sugere-se para trabalhos futuros a quantificação desses intermediários. Além de análise da toxicidade do efluente tratado, a fim de comprovar que a degradação completa do contaminante observada nos ensaios experimentais é suficiente para o descarte do efluente tratado no corpo receptor.

REFERÊNCIAS

- ABAZARI, R.; MAHJOUB, A.R.; SALEHI, G. Preparation of amine functionalized g-C₃N₄@^{H/s}MOF NCs with visible light photocatalytic characteristic for 4-nitrophenol degradation from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.365, p. 921-931, 2019.
- AL-ASGEH, S.; BANAT, F.; MASAD, A. Kinetics and Equilibrium Sorption Studies of 4-Nitrophenol on pyrolyzed and activated oil shale residue. **Environmental Geology**, v. 45, 2004.
- APHA – AWWA – WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. ed. 21, Washington D.C. American Public Health Association. 2005.
- APHA. **Standard methods for the Examination of Water and Wastewater**, ed. 19, Washington D.C. American Public Health Association. 1995.
- ATHANASEKOU, C.P.; LIKODIMOS, V.; FALARAS, P. Recent developments of TiO₂ photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.6, p. 386-394, 2018.

BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. 2011.

CHEN, J.; SOL, X.; LIN, L.; DONG, X.; ELE, Y.; Adsorption removal of o-nitrophenol and p-nitrophenol from wastewater by metal-organic framework Cr-BDC. **Chemical Engineering Journal**, v. 25, p. 775-781, 2017.

DANESHVAR, N., BEHNAJADY, M.A., ASGHAR, Y.Z. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v.139, p. 275-279, 2010.

DATTA, C., NAIDU, R., YENKIE, M.K.N. Photo-oxidative degradation of synthetic organic pollutant p-nitrophenol. **Journal of scientific and industrial research**, v. 63, p. 518-521, 2004.

DE LIMA VN. **Estudo da degradação/mineralização de p-nitrofenol via processos fenton e foto-fenton**, 2016. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; I. POULIOS, I; RODRIGO, M A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93 – 99, 2017.

FERNANDES, A.; GAGOL, M.; MAKÓS, P.; ALI KHAN, J.; BOCZKAJ, G. 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.

GARCIA, C. A. & HODAIFA, G. Real olive mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 743-753, 2017.

HU, L.; WANG, P.; LIU, G.; ZHENG, Q.; ZHANG, G. Catalytic degradation of p-nitrophenol by magnetically recoverable Fe₃O₄ as a persulfate activator under microwave irradiation. **Chemosphere**, v. 240, [s.n.], 2020.

IBRAHIM, I. ATHANASEKOU, C.; MANOLIS, G.; KALTZOGLU, A.; NASIKAS, K.N.; KATSAROS, F.; DEVLIN, E.; KONTOS, A.G. Photocatalysis as an advanced reduction process (ARP): The reduction of 4-nitrophenol using titania nanotubes-ferrite nanocomposites Polycarpos Falarasa. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 37-44, 2019.

JIANG, W.; YANG, J.; WANG, X.; HAN, H.; YANG, Y.; TANG, J.; LI, Q. Phenol degradation catalyzed by a peroxidase mimic constructed through the grafting of heme onto metal-organic frameworks. **Bioresource Technology**, v.247, p. 246-248, 2018.

KHAIRY, M., NAGUIB, E., MOHAMED, M.M. Enhancement of photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of 4-nitrophenol by ZnO/graphene oxide and ZnO/carbon

nanotube nanocomposites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 396, [s.n.], 2020.

LEDAKOWICZ, S., STOLAREK, P., MALINOWSKI, A., LEPEZ, Thermochemical treatment of sewage sludge by integration of drying and pyrolysis/ autogasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 104, p. 319-327, 2019.

LI, J, LIU, Q., JI, Q.Q., LAI, B. Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by Fe⁰-PM-PS system through response surface methodology (RSM), **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 633-646, 2017.

LI, X., LI, C., GAO, G., LV, B., XU, L., LU, L., ZHANG, G. In-situ self-assembly of robust Fe (III)-carboxyl functionalized polyacrylonitrile polymeric bead catalyst for efficient photo-Fenton oxidation of p-nitrophenol. **Science of the total environment**, v. 702, [s.n.], 2020a.

LI, Z.; SELLAOUI, L.; DOTTO, G.L; BONILLA- PETRICIOLET, A.; LAMINE, A. B. Understanding the adsorption mechanism of phenol and 2-nitrophenol on a biopolymer-based biochar in single and binary systems via advanced modeling analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p. 1-6, 2020b.

LIANG, Y.; WANG, X.; DONG, S.; LIU, Z. MU, J.; LU, C.; ZHANG, J.; LI, M.; XUE, L.; WANG, W. Size distributions of nitrated phenols in winter at a coastal site in north China and the impacts from primary sources and secondary formation. **Chemosphere**, v. 250, [s.n.], 2020.

LIU, S.; HUANG, B.; ZHENG, G.; ZHANG, P.; LI, J.; YANG, B.; CHEN, Y.; LIANG, L. Nanocapsulation of horseradish peroxidase (HRP) enhances enzymatic performance in removing phenolic compounds, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 814-822, 2020.

MUKHERJEE, A; MULLICK, A.; TEJA, R.; VADTHYA, P.; ROY, A.; MOULIK, S. Performance and Energetic Analysis of Hydrodynamic Cavitation and Potential Integration with Existing Advanced Oxidation Processes: A Case Study for Real Life Greywater Treatment. **Journal Pre-proofs**, v.66, [s.n.], 2020.

REN, L.; CHEN, R.; ZHANG, X.; SHAO, J.; HE, Y. Phenol biodegradation and microbial community dynamics in extractive membrane bioreactor (EMBR) for phenol-laden saline wastewater. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 121-128, 2017.

RODRIGUES, C. S. D.; BORGES, R. A. C.; LIMA, V. N.; MADEIRA, L.M. p-Nitrophenol degradation by Fenton's oxidation in a bubble column reactor, **Journal of Environmental Management**, v. 206, p.774-785, 2018.

SAKA, E. T. e TEKINTAS, K. Light driven photodegradation of 4-nitrophenol with Co and Cu phthalocyanine in aqueous media. **Journal of Molecular Structure**, v. 1215, [s.n.], 2020.

SHU, H., CHANG, M. Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using uv/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 25, p. 96-101, 2005.

THINH, D.B, TIEN, N.T., DAT, N.M., PHONG, H.H.T., GIANG, N.T.H., TAI, L.T., OANH, D.T.Y., NAM, H.M., PHONG, M.T., HIIEU, N.H. Improved photodegradation of p-nitrophenol from water using ternary MgFe₂O₄ doped TiO₂/ reduced graphene oxide. **Synthetic Metals**, v. 270, [s.n.], 2020.

VILHUNEN, S. H.; SILLANPAA, M. E. T. Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 530-534, 2009.

WANG, J.; SUI, Q.; LYU, S.; HUANG, Y.; HUANG, S.; WANG, B.; XY, D.; ZHAO, W.; KONG, M.; ZHANG, Y.; HOU, S.; YU, G. Source apportionment of phenolic compounds based on a simultaneous monitoring of surface water and emission sources: A case study in a typical region adjacent to Taihu Lake watershed. **Science of the Total Environment**, v. 722, [s.n.], 2020.

WANG, N., LV, G., HE, L., SUN, X. New insight into photodegradation mechanisms, kinetics and health effects of p-nitrophenol by ozonation in polluted water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, 2021.

WANG, Q., WANG, P., XU, P., HU, L., WANG, X., QU, J., ZHANG, G. Submerged membrane photocatalytic reactor for advanced treatment of p-nitrophenol wastewater through visible-light-driven photo-Fenton reactions. **Separation and Purification Technology**, v. 256, [s.n.], 2021.

XIONG, Z., ZHANG, H., ZHANG, W., LAI, B., YAO, G. Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 13-31, 2019.

XIONG, Z., LAI, B., YANG, P. Enhancing the efficiency of zero valent iron by electrolysis: performance and reaction mechanism. **Chemosphere**, v. 194, p. 189-199, 2017.

YASSUMOTO, L; MONEZI, N. M.; TAKASHIMA, K. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂/UV. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 30, p. 117-124, 2009.

ZHANG, S.; SUN, F.; ZHU, G. Porous aromatic framework as an efficient adsorbent in removing phenol from water. **Inorganic Chemistry Communications**, v.85, p. 110-112, 2017.

ZHAO, S., MA, H., WANG, M., CAO, C., XIONG, J., XU, Y., YAO, S. Study on the mecanismo od photodegradation of p-nitrophenol exposed to 254 nm UV light nm UV light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 86-90, 2010.

ZYLA, R.; BORUTA, T.; GMUREK, M.; MILAL, R.; LEDAKOWICZ, S. Photocatalysis as an advanced reduction process (ARP): The reduction of 4-nitrophenol using titania nanotubes-ferrite nanocomposites. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 130, p. 67-76, 2020.