

Aplicação de carepa de aço para degradação de 2,4-dinitrofenol por meio de sistema de oxidação avançada do tipo Fenton

Application of steel waste for 2,4-dinitrophenol degradation through Fenton type advanced oxidation system

Marcio Adriano Moresco¹ , Paloma Patricia Falchi¹ , Edilson da Silva Ferreira¹ ,
Davi Costa Silva¹ , Marcio Barreto-Rodrigues^{1*} 

RESUMO

Considerado um poluente prioritário de reconhecida toxicidade e recalcitrância, o 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF) presente em águas residuárias dificulta tratamentos convencionais, especialmente os de princípio biológico, como lagoas aeradas e sistema de lodos ativados. Em função de sua potencialidade de transformar a estrutura de poluentes em elementos de capacidade poluidora reduzida, os processos oxidativos avançados (POAs) representam atualmente uma alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com compostos dessa natureza. A presente pesquisa teve como objetivo realizar estudos de degradação de 2,4-DNF em solução aquosa por meio de processos de oxidação avançada do tipo Fenton utilizando uma fonte não convencional de ferro na forma de um resíduo siderúrgico (carepa de aço). A condução de um delineamento experimental fundamentado em planejamento fatorial de experimentos revelou que as variáveis quantidade de peróxido de hidrogênio e de carepa influenciaram significativamente a degradação de 2,4-DNF, proporcionando, em condições otimizadas (20 g de carepa, 0,5 mL de H₂O₂ em pH 3), elevada eficiência na degradação tanto do composto modelo quanto de seus intermediários reacionais, tendo reduzido também a toxicidade aguda medida na forma de inibição de crescimento de *E. coli*. Ensaios adicionais sugeriram que os mecanismos reacionais pelos quais ocorre a degradação do 2,4-DNF são mediados tanto pela superfície das partículas de carepa quanto pelo ferro lixiviado, caracterizando o processo como uma combinação de oxidação homogênea e heterogênea. Finalmente, ensaios de reusabilidade e operação em reator de fluxo contínuo sugeriram significativa potencialidade do sistema carepa/H₂O₂.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados; carepas de aço; 2,4-dinitrofenol; radicais hidroxila.

ABSTRACT

Considered a priority pollutant of recognized toxicity and recalcitrance, 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) present in wastewater hinders conventional treatments such as filtration, chemical coagulation, activated sludge system and activated carbon adsorption. Due to the potential of advanced oxidation processes (AOP) to transform the structure of pollutants into elements of reduced pollutant capacity, they presently represent an alternative for the treatment of effluents contaminated with these compounds. The present research aimed to study the degradation of 2,4-DNP in aqueous solution through advanced Fenton-type oxidation processes, using an unconventional source of iron in the form of a steel residue (steel waste). The conduction of an experimental design based on the factorial planning of experiments revealed that the variables hydrogen peroxide quantity and scale significantly influenced 2,4-DNP degradation, providing, under optimized conditions (20 g of steel waste, 0.5 mL of H₂O₂ at pH 3) high degradation efficiency of both the model compound and its reaction intermediates, as well as reducing acute toxicity, measured as *E. coli* growth inhibition. Further trials have suggested that the reaction mechanisms by which 2,4-DNP degradation occurs are mediated by both the surface of steel waste particles and the leached iron, characterizing the process as a combination of homogeneous and heterogeneous oxidation. Finally, reusability and continuous flow reactor operation tests suggested the significant potential of the steel waste/ H₂O₂ system.

Keywords: advanced oxidative process; steel industry waste; 2,4-dinitrophenol; hydroxyl radical.

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Pato Branco (PR), Brasil.

*Autor correspondente: marcirodrigues@utfpr.edu.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflito de interesses.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 21/08/2019 - Aceito: 01/12/2019 - Reg. ABES: 20190251

INTRODUÇÃO

Compostos nitroaromáticos e fenólicos são amplamente aplicados nas indústrias e, conseqüentemente, são encontrados com facilidade em diversas águas residuárias (SHUKLA; DORRIS; CHIKKAVEERIAIAH, 2009; YOU *et al.*, 2019). Considerado um poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), o 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF) pertence à classe dos alquil dinitrofenóis, conhecida por apresentar compostos orgânicos persistentes (BAGAL; LELE; GOGATE, 2013). É amplamente utilizado na fabricação de intermediários de corantes, pesticidas e explosivos (KHABAROV *et al.*, 2012); devido a sua elevada toxicidade e ao seu potencial carcinogênico, torna-se necessária a sua eficiente remoção das águas residuárias. Porém, a utilização de tratamentos convencionais não tem apresentado resultados satisfatórios, principalmente em função da natureza recalcitrante do composto (XIONG *et al.*, 2019; SWARNALATHA; ANJANEYULU, 2003).

Atualmente existem métodos de tratamentos de efluentes considerados emergentes que aliam maior eficiência e minimizam o impacto. Esses métodos se baseiam na degradação dos poluentes, pela mudança de sua estrutura química, tornando-a inofensiva ou inerte, tais como dióxido de carbono e água (BANKSA *et al.*, 2020; ÁLVAREZ *et al.*, 2020). Dentre esses métodos, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), que são baseados na geração de radicais livres, em especial radicais $\cdot\text{OH}$. Esses radicais têm alto poder oxidante capaz de promover a degradação de vários compostos poluentes curtos intervalos de tempo (HE *et al.*, 2020; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SOUZA-CHAVES; DEZOTTI; VECITIS, 2020).

O sistema Fenton é um dos POAs mais comuns e de relativa simplicidade: faz-se uso de uma mistura de sais de ferro (II) e peróxido de hidrogênio para a geração de radicais hidroxila úteis, para a efetiva degradação de substratos-alvo. No entanto, a ação eficaz dos reagentes de Fenton está condicionada a vários fatores, como pH e temperatura, além das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} (BAUTISTA *et al.*, 2008; MINGUA; MEHMET; IGNASI, 2017), sendo o mecanismo da reação de Fenton demonstrado na Equação 1.



A Equação 2 compõe o início de um sistema denominado Fenton-like e coopera indiretamente para o surgimento de radicais hidroperoxila (HO_2^\cdot). As Equações 3 e 4 retratam a regeneração do Fe^{2+} no ciclo catalítico, o que dá sustentabilidade ao processo. Durante o tempo em que existir peróxido de hidrogênio no sistema, as espécies de ferro farão ciclos contínuos entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , a não ser que reações suplementares derivem no desenvolvimento de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro. A Equação 5 corresponde ao sequestro de radicais hidroxila pelo peróxido de hidrogênio, em geral quando há concentrações excessivas, o que causa implicação inibitória na degradação dos poluentes (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).



Estudos de utilização de ferro valência zero (FVZ) em substituição a fontes comerciais de sais ferrosos têm sido realizados, particularmente em função de algumas vantagens, como capacidade de promover degradação redox dos poluentes em substâncias inertes, baixo custo e fácil aquisição, apresentando baixa ou nula toxicidade, com elevado potencial de redução ($E^\circ \text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+} = -0,440\text{V}$). No entanto, tais atributos são intrinsecamente dependentes da natureza física do FVZ, especialmente de seu tamanho de partícula.

As nanopartículas de ferro zero valente (nFZV), por exemplo, com tamanho menor que 100 nm ($\approx 0,1 \mu\text{m}$), representam uma alternativa eficaz, pois têm área de superfície maior, alta densidade de sítios reativos em sua superfície e facilidade de dispersão (BARRETO-RODRIGUES *et al.*, 2017). No entanto, um grave percalço no uso de nFZV é a sua aglomeração rápida (AMBIKA; DEVASENA; NAMBI, 2016), pois diminui a área de superfície específica que leva à redução da reatividade (NURMI *et al.*, 2005). As nFZV ainda são tendentes à passivação mesmo antes da utilização. Nesse contexto, já foi reportado que o transporte de nFZV não modificadas é restrito a apenas alguns metros (BEZBARUAH *et al.*, 2009). A adição de estabilizadores à suspensão nFZV é indispensável para limitar as forças de atração (Vander Waals), responsáveis pela aglomeração, e para alcançar a dispersão das partículas (QUINN *et al.*, 2005; BEZBARUAH *et al.*, 2009). Contudo, estabilizadores podem atribuir toxicidade e o processo deixa de ser ecológico. Outro fator limitante é sua produção convencional que usa boro-hidreto de sódio e outros agentes redutores perigosos, incorrendo em grandes custos, aumentando a preocupação com a segurança, gerando gases tóxicos e fluxos de resíduos. Com isso, torna-se imprescindível buscar outras alternativas para a produção em grande escala de partículas proporcionalmente eficientes como as nFZV (LI; LU; ZHU, 2006).

A literatura recente tem revelado que mesopartículas de ferro zero valente (mZVI) com tamanhos de partícula médio da ordem de 20 a 100 μm , que permeiam entre as FZV brutas e nFZV (diâmetros entre 2.000 nm e 5 nm, respectivamente), podem superar as adversidades encontradas nas nFZV nas aplicações de campo, pois têm características vantajosas, como tamanho, mobilidade, reatividade e estabilidade contra aglomeração (AMBIKA; DEVASENA; NAMBI, 2018; COSTA *et al.*, 2019; XIONG *et al.*, 2016). Nesse contexto, pode-se prever que a eficácia da tecnologia de FZV pode ser maximizada e tornada sustentável com o uso de mFZV produzidas por meios mecânicos de moagem. Esses meios podem superar as relevantes desvantagens da síntese de nFZV pelo produto químico habitual e, simultaneamente, fornecer um tamanho de partícula em um diâmetro de mesoescala, que não teria os inconvenientes das partículas FVZ brutas. Assim, é possível assegurar que as mFZV são convenientes para serem usadas, sobretudo em condições nas quais o procedimento de degradação se faz necessário.

Um componente adicional que poderia melhorar a relação custo/benefício do processo poderia ser representado pela valoração de subprodutos ou resíduos de indústrias metalúrgicas/siderúrgicas, já tendo sido reportado na literatura que diversos materiais dessa natureza se apresentaram como fonte bastante promissora para a obtenção de Fe^0 , Fe^{2+} e Fe^{3+} , de grande utilidade para a aplicação em POAs (COSTA *et al.*, 2019). Nesse contexto, a carepa de laminação de aço é um dos resíduos que melhor traduz essa condição. Composta fundamentalmente de uma mistura complexa de óxidos de ferro formada na superfície do metal durante processo de laminação a quente formando-se em perfis, tubos, vergalhões e chapas, na faixa de temperatura entre 1.250 e 450°C (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003), não tem os efeitos deletérios, como o SO_4^{2-} residual, que podem ser esperados quando utilizado o FeSO_4 (LOFRANO;

LIBRALATO, 2005) e pode ser facilmente processada com o intuito de obter-se diferentes tamanhos de partícula, incluindo aquelas pertencentes à escala meso (AMBIKA; DEVASENSA; NAMBI, 2016). Outra vantagem da carepa é que seu aproveitamento não envolveria custos significativos, uma vez que é classificada como resíduo sólido, sendo tipicamente enquadrada na classe II-A (não inerte). Nesse contexto, a presente pesquisa teve como objetivo a caracterização da carepa e o estudo de seu potencial catalítico em mediar reações do tipo Fenton aplicáveis à degradação do substrato modelo 2,4-DNF.

METODOLOGIA

Coleta e tratamento de amostra

A carepa foi coletada na empresa AESA Automolas Equipamentos Ltda., na cidade de Cambé, Paraná. O material é oriundo da laminação de aço para a fabricação de molas de suspensão de caminhões e descartado para recolhimento e posterior tratamento por empresa especializada. Após recebido, o material foi quartado manualmente até que a amostra inicial de 10 kg ficasse reduzida a 500 g, desgordurada, e armazenado para posterior caracterização e uso.

Caracterização da carepa

Após tratamento, o material foi submetido a análise de distribuição granulométrica por peneiramento. Foi utilizada a série Tyler de peneiras com as seguintes aberturas: 150, 106, 75, 53 e 38 µm acopladas a um agitador eletromagnético de peneiras com frequência de 4,5 Hz. Ao final do peneiramento, a massa retida obtida em cada peneira foi pesada, sendo as partículas de menor granulometria submetidas aos seguintes ensaios de caracterização:

- Difração de raios X (DRX): as amostras foram analisadas por DRX, para identificar as fases cristalinas e o tamanho do cristalito, bem como determinar os parâmetros cristalográficos. Foi utilizado um difratômetro Rigaku (modelo Mini Flex 600), com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e corrente de 15 mA, intervalo de 2θ de 10 a 90°, com passo de 0,02° e velocidade de 2° min⁻¹. A identificação das fases foi realizada por meio da comparação dos difratogramas obtidos com os padrões de difração disponíveis no banco de dado cristalográfico International Center for Diffraction Data (ICDD);
- Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS): análises de MEV-EDS foram realizadas com o intuito de se verificar a distribuição espacial de ferro e oxigênio na superfície da carepa. Para tanto, foram empregados detectores de elétrons retroespalhados, tensão 15 kV. Além da composição superficial, a técnica também forneceu informações acerca da morfologia do material. As análises foram conduzidas em equipamento MEV-FEG Tescan VEGA3 LMU com EDS (Oxford);
- Espectroscopia de absorção atômica: para quantificar os teores de ferro e outros metais lixiviados em solução, utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica (marca Perkin Elmer modelo Pinaacle 900T).

Composto modelo e controle analítico

O 2,4-dinitrofenol (sigma-aldrich) na forma de solução aquosa 20 mg.L⁻¹ em pH = 3 foi utilizado como composto modelo, para avaliação da potencialidade de uso da carepa de aço em processos de oxidação avançada. Após os ensaios, todas as amostras tiveram seu pH ajustado para a faixa de 7 a 7,6 e filtrados

em membrana Milipore 0.45 µm. As metodologias utilizadas como controle analítico foram:

- Espectrofotometria Ultravioleta-Visível: as análises foram conduzidas em equipamento Perkin Elmer Lambda 45. A aquisição dos espectros se deu no intervalo de comprimento de onda de 200 a 600 nm, passo 2 nm, compreendendo, assim, as regiões do visível e do ultravioleta do espectro eletromagnético;
- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência: para a quantificação de 2,4-DNF, foram realizadas análises utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa em equipamento Varian, modelo 920-LC (Walnut Creek, CA, EUA). A fase móvel foi composta por metanol e água na proporção volumétrica de 70:30, com fluxo isocrático de 0,8 mL min⁻¹, detector com arranjo de diodo (PDA) com varredura de 190 a 700 nm em canais simultâneos de 254 e 275 nm a 25°C. A coluna foi do tipo Coluna Zorbax Extend-C18 150X4.6Mm 5 µm. Os compostos foram identificados por comparação de tempos de retenção e dados espectrais obtidos a partir de padrões autênticos sigma-aldrich;
- Ecotoxicidade aguda: a estimativa da toxicidade aguda das amostras submetidas aos ensaios de degradação foi verificada empregando-se a bactéria *Escherichia coli* como bioindicador, sendo avaliada a redução ou a inibição do seu crescimento pelo agente estressante (efluente bruto e tratado). O sinal analítico medido e considerado proporcional à concentração celular bacteriana foi a absorbância em 600 nm, conforme metodologia modificada de Botelho, Froes e Santos (2012).

Ensaio de degradação de 2,4-dinitrofenol

Os ensaios foram realizados em plataforma de agitação orbital (*shaker*) a 200 rpm, empregando-se carepa e H₂O₂ 30% (100 volumes), segundo condições estabelecidas por delineamento experimental, utilizando-se 100 mL de solução com concentração de 20 mg L⁻¹ de 2,4-DNF em pH = 3.0 a 25 ± 2°C. Alíquotas foram coletadas para avaliação da eficiência de degradação de 2,4-DNF, conforme indicado pela Equação 6.

$$\% \text{Degradação } 2,4 - \text{DNF} = \frac{\text{ABS}_f - \text{ABS}_0}{\text{ABS}_0} * 100\% \quad (6)$$

Em que:

ABS₀ = absorbância inicial de 2,4-DNF 20 mg/L;

ABS_f = a absorbância final.

Delineamento experimental

Foi realizado um estudo multivariado por meio de planejamento fatorial de experimentos avaliado a influência de duas variáveis (X₁ e X₂), em que X₁ representa a dose de H₂O₂ e X₂ a massa de carepa, o desenho experimental no qual constam os níveis avaliados para cada fator experimental está ilustrado na Tabela 1, sendo que a resposta avaliada foi o percentual de redução da absorbância de 2,4-DNF medido no seu comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$).

Tabela 1 - Variáveis independentes para o planejamento experimental.

Variáveis	Código	-1	0	1
Dose de H ₂ O ₂ (mL)	x1	0,5	0,75	1,0
Massa de Carepa (g)	x2	10	12,5	20

Além dos quatro experimentos principais (dois níveis e duas variáveis), realizaram-se três pontos centrais, configurando um delineamento completo (*full factorial*) totalizando sete experimentos. Um modelo estatístico, Equação 7, foi determinado e as respostas deste foram estudadas pela metodologia de superfície de resposta (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995). As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio de um *software* estatístico e de análise de dados.

$$Y_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (7)$$

Em que:

Y = resposta das variáveis (redução percentual da concentração de 2,4-DNF);

b₀, b_i... = coeficiente de regressão;

X_i, X_j... = variáveis em estudo (volume de H₂O₂ 30% e quantidade de carepa).

Os níveis das variáveis experimentais constantes na Tabela 1 foram selecionados com base em ensaios de lixiviação do material catalítico e antecedentes bibliográficos de relevância que reportaram aplicações de carepa de aço ou materiais similares em processos de oxidação avançada de espécies químicas de relevância ambiental (COSTA *et al.*, 2019). Sob as melhores condições definidas pelo delineamento experimental, foram caracterizados os mecanismos pelos quais ocorre a degradação do composto modelo considerando-se as contribuições relacionadas aos processos de adsorção, oxidação direta com H₂O₂, Fenton homogêneo e heterogêneo.

Reator de fluxo contínuo

Foram utilizados um reator de geometria cilíndrica com capacidade volumétrica de 150 cm³ (30 × 250 mm) com placa de vidro sinterizado G2, para fixação de leito de carepa e permeação de fluxo ascendente operado por bomba peristáltica; e sensor, para controle de nível com válvulas do tipo agulha para retiradas de aliquotas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da carepa de aço

A partir da análise de distribuição granulométrica, constatou-se que o material apresenta variedade de tamanhos. No entanto, tal característica acontece com aproximadamente 85% do material inserido no intervalo entre 1,2 e 0,300 mm, sendo 47% pertencente à malha de 28 mesh Tyler (0,600 mm). Sequencialmente, foi realizada moagem da carepa retida entre as malhas 0,300 e 0,125 mm em moinho de bolas por 12 horas, tendo sido possível atingir tamanho médio de partícula da ordem de 0,75 mm, a qual foi utilizada para os ensaios de caracterização e aplicação descritos a seguir.

As micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura ilustradas na Figura 1 revelaram partículas disformes, macroporosas e de relativa complexidade microestrutural. Observam-se também regiões que apresentam diferentes tonalidades que estão relacionadas, principalmente, às variedades de compostos e suas densidades existentes na amostra. De acordo com o mapeamento químico obtido por meio da técnica de Espectroscopia de

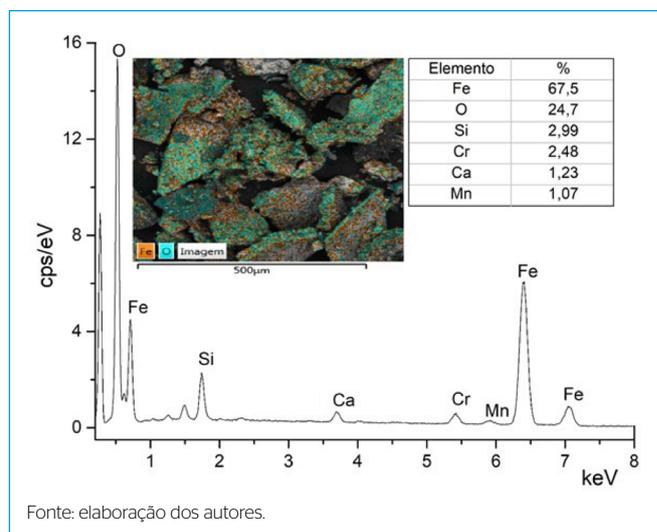


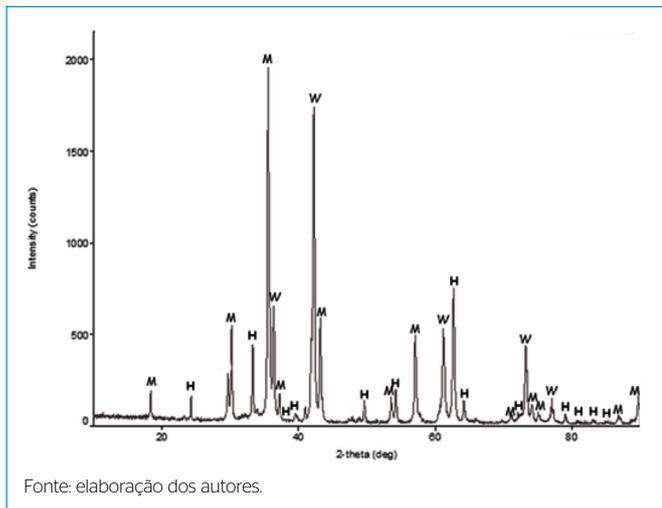
Figura 1 - Espectro de energia dispersiva, mapeamento químico e imagem em camadas de carepa de aço.

Energia Dispersiva (EDS), elementos como ferro (Fe), oxigênio (O), silício (Si), cromo (Cr), manganês (Mn) e cálcio (Ca) constituem a base da carepa de aço, sendo que ferro e oxigênio apresentaram as maiores porcentagens, 67,5 e 24,7%, respectivamente. A partir da imagem em camadas EDS, é possível observar a distribuição espacial dos elementos preponderantes ferro e oxigênio, o que confirma a indicação de intensa presença de óxidos de ferro. Esses resultados são coerentes com os dados de composição de fases cristalinas características da carepa identificadas no difratograma da Figura 2 por três tipos de óxido, a wustita (W) — FeO, hematita (H) — Fe₂O₃ e magnetita (M) — Fe₃O₄, havendo predominância de magnetita e wustita, não tendo sido possível a identificação de fases cristalinas de ferro valência zero. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Ali, Gad-Allah e Badawy (2013).

Os resultados obtidos com os ensaios de lixiviação dos metais após 2 horas de contato em condições ácidas (pH = 3) mostraram lixiviação de aproximadamente 4 mg.L⁻¹ de ferro em 1 hora, estabilizando-se em 5 mg.L⁻¹ a partir de 120 minutos de tratamento. Assim como o ferro, outros metais, como cromo e cálcio, se apresentaram no lixiviado em teores abaixo dos limites estabelecidos na legislação brasileira, conforme a Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), para o lançamento de efluentes. O conhecimento sobre os níveis de ferro lixiviados foi útil para o planejamento e a condução de ensaios de oxidação avançada do tipo Fenton, pois a proporção Fe:H₂O₂ é um dos principais parâmetros de otimização do processo.

Delineamento experimental

Buscando estabelecer as melhores condições de degradação do 2,4-DNF, foi realizado um estudo seguindo um planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central considerando-se as variáveis independentes: dose de peróxido de hidrogênio (mL) e quantidade (g) de carepa. A Tabela 2 ilustra os valores reais, codificados, e as respostas, a partir das quais notou-se que as duas variáveis utilizadas influenciam diretamente a resposta. As condições foram o tempo reacional: 120 min; a temperatura de 25°C; e a velocidade de agitação de 200 rpm.



Fonte: elaboração dos autores.

Figura 2 - Difratograma de raios X de carepa de aço.

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial e resultados obtidos.

Ensaio	Níveis codificados		Valores reais		Redução de Absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$ 542 nm)
	X ₁	X ₂	Dose de H ₂ O ₂ (X ₁)	Massa de Carepa (X ₂)	Degradação de 2,4-DNF (%)
1	-1	-1	0,5 mL	10 g	95,2 89,4 95,5 98,5 94,7 95 94
2	+1	-1	1 mL	10 g	
3	-1	+1	0,5 mL	20 g	
4	+1	+1	1 mL	20 g	
5	0	0	0,75 mL	12,5 g	
6	0	0	0,75 mL	12,5 g	
7	0	0	0,75 mL	12,5 g	

Fonte: elaboração dos autores.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o ensaio 4 (1 mL de H₂O₂ e 20 g de carepa) apresentou a melhor eficiência de degradação de 2,4-DNF. Porém, outros ensaios apresentaram resultados aparentemente equivalentes, exigindo uma análise mais profunda. Dessa forma, uma análise estatística foi realizada no sentido de estimar a significância dos efeitos observados das variáveis em estudo.

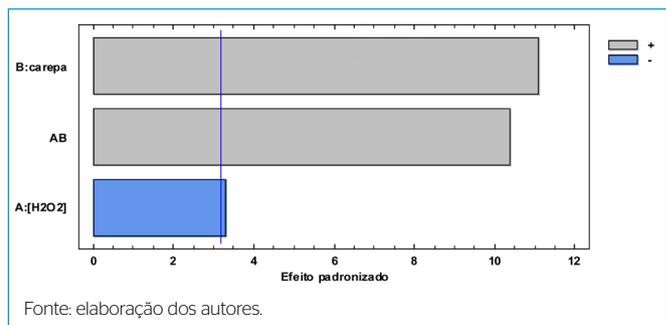
A Tabela 3 apresenta os valores dos efeitos estimados, os coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos, além do erro associado aos efeitos/coeficientes e o nível de significância atribuído a cada parâmetro. Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre a degradação do 2,4-DNF foram considerados mais significativos, para o intervalo de confiança de 95% (p < 0,05), os fatores em negrito e marcados com asterisco.

A partir da inspeção dos dados da Tabela 3, verificou-se que, ao nível de confiança de 95% (p < 0,05), todos os efeitos principais se apresentaram estatisticamente significativos, assim como a interação entre eles (dose de H₂O₂ e massa de carepa). Os dados relativos ao parâmetro t_{calc} foram utilizados para a construção do gráfico de pareto ilustrado na Figura 3, a partir do qual também

Tabela 3 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável descoloração.

Fatores	Efeitos	Erro efeitos	t _{calc}	Valor p	Coefficientes	Erro coeficiente
Média*	94,61	± 0,16	591,3	0,0001*	94,61	± 0,08
X ₁ : H ₂ O ₂ *	-1,4	± 0,42	-3,33	0,0456*	-0,7	± 0,21
X ₂ : Carepa*	+4,7	± 0,42	11,2	0,0016*	2,35	± 0,21
X ₁ X ₂ *	+4,4	± 0,42	10,5	0,0019*	2,20	± 0,21

*Fatores estatisticamente significativos (p < 0,05); t_{tab} 0,05; 3 = 3,182.
Fonte: elaboração dos autores.



Fonte: elaboração dos autores.

Figura 3 - Gráfico de pareto aplicado ao estudo de degradação de DNF com carepa/H₂O₂. Variáveis que ultrapassam a linha vertical apresentam significância estatística ao nível de 95 % de confiança.

foi possível constatar a significância das variáveis, visto que todos os efeitos ultrapassam a linha vertical que delimita o erro experimental admitido pelo conjunto de ensaios. O gráfico de pareto também foi útil para a interpretação dos graus de influência dos efeitos. De maneira geral, os valores para os efeitos da variável H₂O₂ (negativo) e de carepa (positivo e de maior magnitude) indicam que quanto menor for a dose de H₂O₂ e maior for a massa de carepa, mais significativa será a degradação de 2,4-DNF.

Ainda com base nos coeficientes constantes na Tabela 3, foi gerada a Equação 8, que explica matematicamente como cada variável afeta a degradação do 2,4-DNF.

$$\text{Degradação (\%)} = 94,61 - (0,7 \times X_1) + (2,35 \times X_2) + 2,2X_1X_2 \quad (8)$$

Como foi de interesse a utilização da equação como modelo para fins preditivos e interpretativos, ela foi avaliada quanto ao indicador falta de ajuste e à capacidade explicativa (R²) com o auxílio da análise de variância (ANOVA) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995), estando os resultados apresentados na Tabela 4.

Verificou-se, com 95% de confiança, que o modelo é satisfatório, pois aproximadamente 98% (R²) da variação em torno da média pode ser explicada. De outro modo, uma inspeção dos valores obtidos de F_{calc} para o modelo e para o termo “falta de ajuste” indicou que uma regressão envolvendo as variáveis do estudo pode ser considerada significativa e adequada para ser utilizada para fins preditivos (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978). Atendidos tais requisitos,

Tabela 4 - Análise de variância para a descoloração.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F _{calc}
Modelo	3	43,40	14,46	26,3
Resíduos	1	0,55	0,55	
Falta de ajuste	1	0,012	0,012	0,045
Erro puro	2	0,526	0,263	
Total	6	43,95		

R²: 98,77; F_{tab}: 0,05; 3; 2: 19,16; GL: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio; F_{calc}: F calculado.

Fonte: elaboração dos autores.

um *software* estatístico foi utilizado para gerar a superfície de resposta ilustrada pela Figura 4, útil para a interpretação relativa do modelo. Nesta, observa-se inclinação acentuada e positiva ao longo do eixo atribuído à variável massa de carepa (X_2) e negativa em relação ao eixo da variável peróxido de hidrogênio, com ápice da superfície coincidindo com o indicado pela significativa interação dos fatores X_1, X_2 (H_2O_2 -Carepa), conforme pode ser constatado na Tabela 3 e no gráfico de pareto.

Um aspecto que merece destaque é o efeito do peróxido de hidrogênio, pois embora a condição que apresentou melhor eficiência (ensaio 4, Tabela 2) o tenha utilizado em sua maior dose, tal comportamento parece estar condicionado a um proporcional aumento da massa de carepa, caso contrário, verifica-se redução no rendimento reacional, como observado no ensaio 2, que em relação ao ensaio 1, uma elevação da dose de H_2O_2 de 0,5 para 1 mL, promoveu redução de seis pontos percentuais em eficiência, justificando o efeito negativo de -1,4 para esse fator experimental. Isso pode ter relação com as vias reacionais improdutivas evidenciadas para o excesso de peróxido, o qual pode reagir com o próprio radical hidroxila, reduzindo a eficiência global do sistema (ver Equação 5).

Considerando-se que o efeito para a variável peróxido de hidrogênio se aproxima do limite de significância, chegando a se traduzir em diferença de apenas 3% ao se utilizar 0,5 ou 1 mL de H_2O_2 (ensaios 3 e 4), poderia ser considerada, dependendo da situação, a escolha da menor dose de peróxido, especialmente quando o excedente do oxidante pode comprometer ecossistemas ou elevar custos do processo.

Ensaios de degradação de 2,4-dinitrofenol

Considerando-se os resultados obtidos no delineamento experimental, foram conduzidos estudos mais aprofundados com o intuito de melhor compreender a degradação de 2,4-DNF mediada por carepa de aço. Nesse contexto, os resultados ilustrados por meio da Figura 5 foram obtidos a partir do tratamento do composto modelo segundo as condições: solução de 2,4-DNF pH = 3 com 20 g de carepa e 0,5 mL de H_2O_2 (Carepa/ H_2O_2) em sistema de agitação orbital (*shaker*) a 200 rpm e 25°C.

Ensaios adicionais para caracterizar a natureza do processo de oxidação avançada foram realizados, como, por exemplo, a adsorção sobre a superfície da Carepa, a oxidação devida à ação direta do peróxido de hidrogênio e a oxidação Fenton simulada (Fenton homogêneo) baseada nas doses de ferro total estimadas em ensaios de lixiviação de carepa.

De maneira geral, os mecanismos paralelos de degradação via oxidação direta com peróxido de hidrogênio ou pela adsorção/degradação redox na

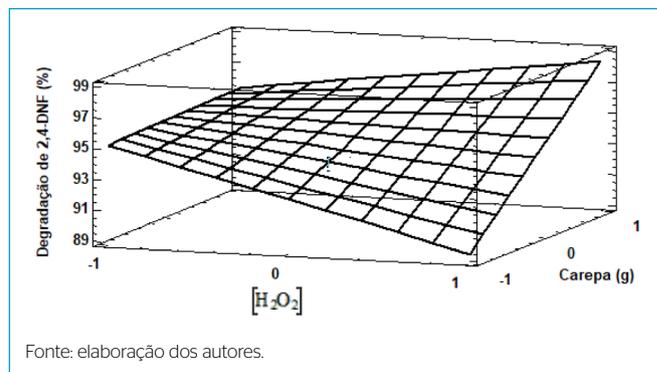


Figura 4 - Superfície de resposta gerada para avaliar o efeito das variáveis H_2O_2 e massa de carepa sobre a degradação de 2,4-DNF.

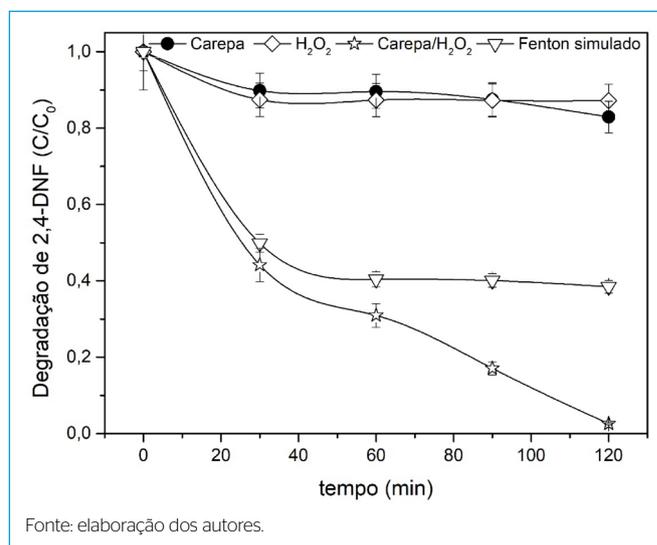


Figura 5 - Degradação de 2,4-DNF através de carepa de aço/ H_2O_2 , adsorção/redox e processo Fenton simulado.

superfície da carepa promovem cerca de 10% de degradação em 60 minutos, com estabilização de 20% em duas horas de tratamento. O processo global Carepa/ H_2O_2 , por outro lado, alcança níveis de degradação de 2,4-DNF da ordem de 70 e 99% em 60 e 120 minutos, respectivamente. Para avaliar a contribuição do processo Fenton homogêneo, foi realizado um ensaio equivalente ao global, no entanto, com substituição do conteúdo de carepa pelo seu equivalente em ferro total lixiviado na forma de Fe^{II} ($\approx 5 \text{ mg.L}^{-1}$), o qual obteve níveis de eficiência de degradação da ordem de 60% em tempos reacionais de 60, estabilizando com rendimento similar em 120 minutos, sugerindo que o processo global de degradação de 2,4-DNF mediado pela carepa de aço na presença de peróxido de hidrogênio combine mecanismos de degradação heterogêneos e homogêneos. Nesse contexto, Ali, Gad-Allah e Badawy (2013), ao estudarem a aplicação de um material catalítico ferroso similar a carepa para a degradação de alaranjado de metila, observaram um padrão diferenciado, evidenciando protagonismo do processo heterogêneo, o qual promoveu 99% de descoloração, muito superior aos 10% alcançados pelo

sistema homogêneo $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Salienta-se que os motivos da superioridade do sistema carepa/ H_2O_2 em relação ao processo Fenton convencional homogêneo ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) podem estar relacionados à ocorrência de reações REDOX na superfície do material, além da contínua produção de Fe^{2+} . Outro aspecto relevante é que o perfil de degradação de 2,4-DNF via sistema carepa/ H_2O_2 apresenta dois distintos perfis de degradação (0–30 min e 30–60 min), com maior inclinação para o primeiro, sendo uma possível explicação o consumo do H_2O_2 nos primeiros 30 minutos de degradação, sugerindo que uma eventual adição de doses complementares do oxidante após esse período poderia elevar ainda mais a eficiência do processo.

Para avaliação em maior profundidade da efetividade do processo Carepa/ H_2O_2 na degradação de 2,4-DNF, as amostras sem e com tratamentos em tempos de 60 e 120 minutos, segundo as condições otimizadas, foram submetidas a análise via cromatográfica líquida de alta eficiência (CLAE) e espectrofotometria de varredura ultravioleta-visível (faixa de 200 a 500 nm). Os cromatogramas ilustrados na Figura 6A concordam com o perfil de degradação medido por meio da absorbância relativa ao $\lambda_{\text{máx}}$ em 360 e 260 nm, respectivamente, conforme indicado na Figura 6B, que relaciona, respectivamente, transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de compostos nitroaromáticos e conjugação dos cromóforos ($-\text{NO}_2$) com anel aromático. De maneira geral, a redução da banda em 360 nm com concomitante aumento do ombro em 260 sugere produção de intermediários de natureza fenólica com maior e menor polaridade que o 2,4-DNF ($t_r = 2,1$ e 3 min), mas que são significativamente degradados após 2 horas de ensaio.

Wahid, Asiri e Rahman (2019) reportaram que a oxidação avançada de 2,4-DNF pode envolver intermediários reacionais típicos de adição radical de $\cdot\text{OH}$ a anéis aromáticos, como hidroquinonas e catecóis. Portanto, mesmo que todo o 2,4-DNF tenha sido degradado, a ocorrência de intermediários reacionais de

natureza fenólica pode agregar algum nível de toxicidade às amostras pós-tratamento (GRUNDLINGH *et al.*, 2011). Por essa razão, ensaios de Ecotoxicidade utilizando o micro-organismo indicador *E. coli* foram realizados (Figura 7), sendo observado que a inibição de crescimento da bactéria diminuiu de 28 para 4% após o tratamento, aproximando-se do controle e sugerindo expressiva redução de ecotoxicidade aguda.

Reúso e potencialidade de aplicação em sistema reacional de fluxo contínuo

Com o objetivo de avaliar a potencialidade de reúso, a carepa resultante dos ensaios de tratabilidade realizados sob as melhores condições indicadas pelo planejamento fatorial foi reinserida em um novo ciclo de tratamento, para verificação do seu efeito sob as características da carepa e para avaliação da reprodutibilidade da eficiência de degradação, a qual se confirmou por meio de 120 minutos de tratamento.

As pequenas diferenças visíveis nos difratogramas de raios X e nos espectros de infravermelho com transformada de Fourier ilustradas pelas Figuras 8A e 8B, que compararam efeitos de aplicação da carepa em POAs, sugerem a possibilidade de reúso, pois os picos característicos das principais fases cristalinas (wustita, hematita e magnetita) não foram significativamente reduzidos. O mesmo cenário foi verificado com bandas em 667, 560 e 464 cm^{-1} , características de vibrações de óxidos de ferro no espectro FTIR, sendo a diferença mais perceptível representada pelas duas bandas próximas de 2.900 cm^{-1} atribuídas a vibrações de deformação axial de C-H de matéria orgânica, provavelmente decorrente de resíduos de óleos remanescentes, os quais são removidos com a aplicação do tratamento. Outro aspecto relevante quanto à potencialidade de aplicação da carepa está relacionado à reduzida lixiviação de ferro, o que diminui as dificuldades operacionais de remoção de lodo ou precipitados ferrosos, típico de sistemas Fenton convencionais.

Os parâmetros experimentais selecionados no planejamento experimental e reportados em literatura (20 g carepa, 0,5 mL de H_2O_2 , 120 minutos de tratamento e pH = 3) como adequados à oxidação avançada foram ajustados a um sistema reacional operando em fluxo contínuo ascendente utilizando carepa na forma de leito fixo. Nesses termos, a variação dos fluxos de 0,5, 1 e 2 mL/min gera os espectros ultravioleta-visível ilustrados na Figura 9, na qual

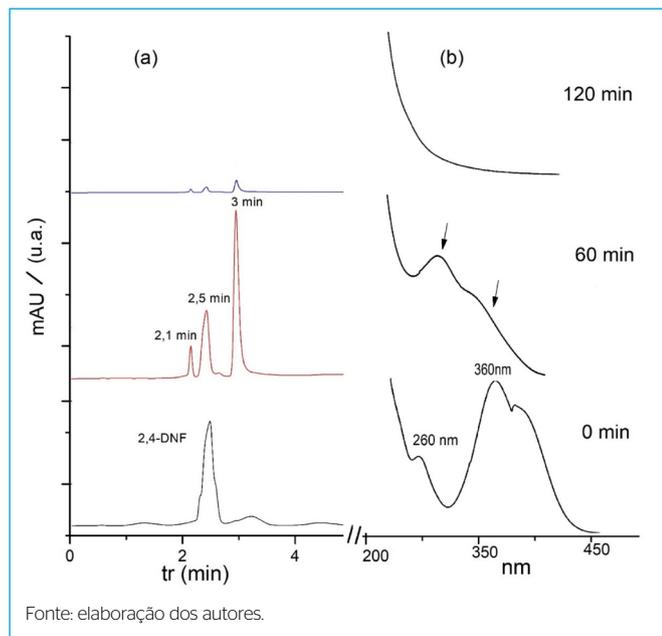


Figura 6 - Cromatogramas e espectros ultravioleta-visível de amostras de 2,4-DNF sem tratamento (0 min) e após 60 e 120 minutos de tratamento realizado com Carepa e H_2O_2

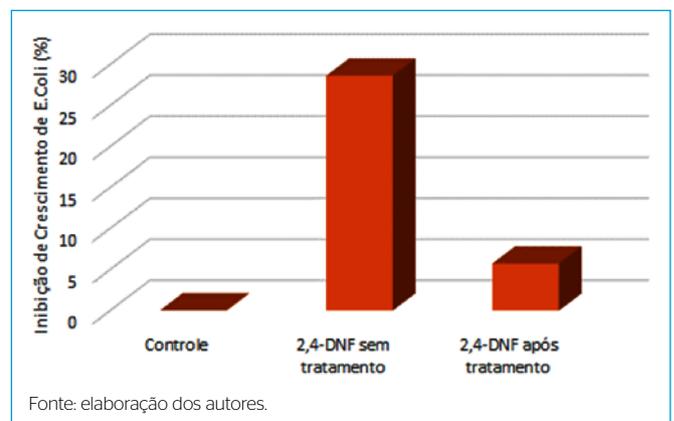


Figura 7 - Inibição de crescimento de *Escherichia coli* como indicador de Ecotoxicidade de 2,4-DNF submetido ao tratamento com carepa/ H_2O_2

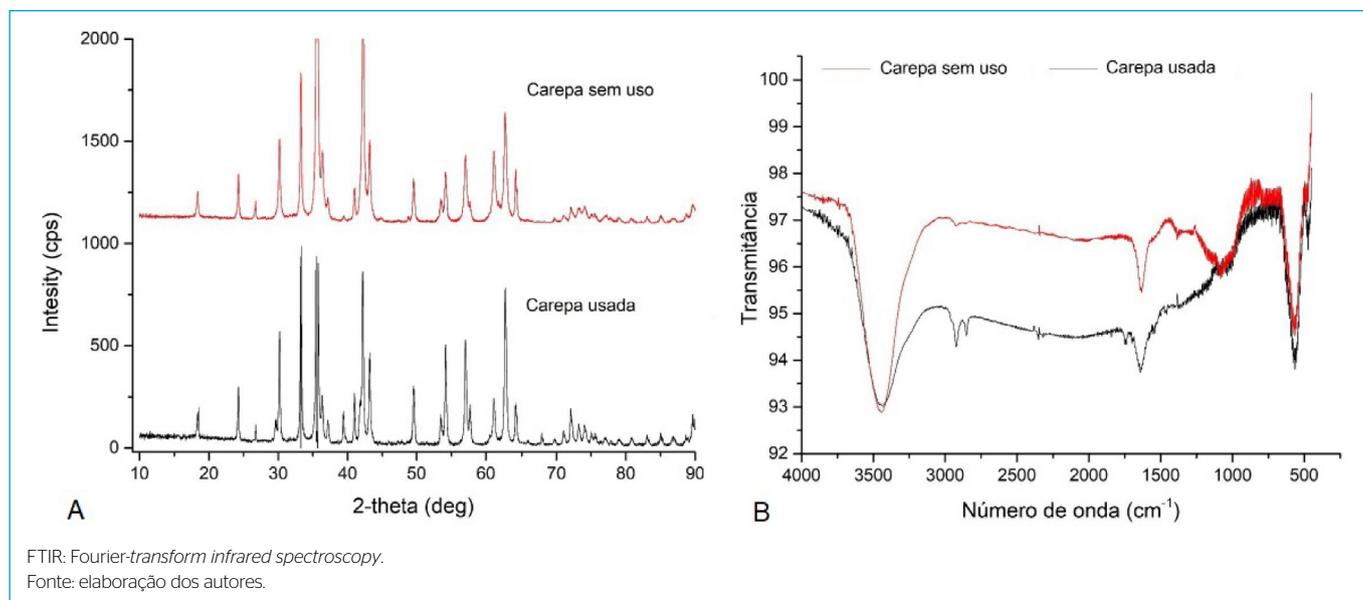


Figura 8 - (A) Difratoograma de raios X e (B) espectro FTIR de carepa processada e sem uso.

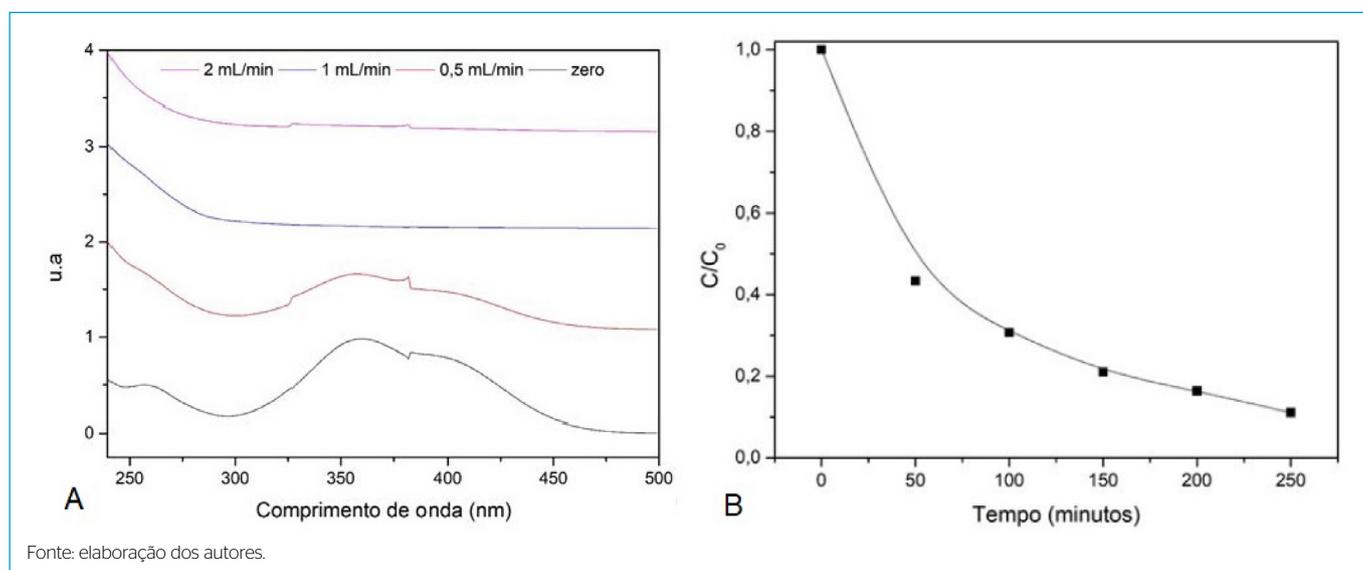


Figura 9 - (A) Efeito da variação de fluxo de alimentação na degradação de 2,4-DNF através do sistema carepa/H₂O₂ em reator de fluxo contínuo e leito fixo; (B) degradação de 2,4-DNF monitorada ao longo de 250 minutos (f = 1 mL/min, 20 g de carepa, pH = 3).

fica evidente que a partir do fluxo intermediário de 1 mL/min já há completa remoção da banda e do ombro típicos do 2,4-DNF.

A Figura 9B ilustra o tratamento de 250 mL de 2,4-DNF em reator contendo carepa na forma de leito fixo operando em fluxo de 1 mL/min. De maneira geral, *performance* similar à observada no modo batelada em frascos agitados (*shaker*) foi observada, no entanto, com a exigência de maiores tempos de degradação. Vale lembrar que nesse tipo de tratamento não houve controle de temperatura da mistura reacional. Ambika, Devasena e Nambi (2018), utilizando ferro

valência zero microparticulado (mZVI) em sistema com configuração similar, foram capazes de degradar de forma consistente o fenol em 45–68%, com produção de lodo da ordem de 1,44% em tempo de retenção hidráulica (TRH) de 4 horas. No presente estudo, em TRH de 2,5 horas (Figura 9B), os níveis de degradação foram superiores a 98%, resultando em concentração residual de aproximadamente 0,4 mg/L de 2,4-DNF, portanto inferior aos limites de lançamento em referência ao indicador de Fenóis totais (0,5 mg/L) estabelecidos pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos em termos de caracterização e estudos de aplicação de carepa de aços sugerem significativa potencialidade como material catalítico para uso em processos de oxidação avançada do tipo Fenton. Embora os processos de adsorção de 2,4-dinitrofenol sobre a carepa não tenham se apresentado significativos, os mecanismos reacionais pelos quais ocorre a degradação do substrato são mediados tanto pela superfície das partículas do material quanto pelo ferro lixiviado, caracterizando o processo como uma combinação de oxidação homogênea e heterogênea. A eficiência em termos de degradação total do composto modelo em duas horas de tratamento com concomitante remoção de intermediários e toxicidade aguda consolidada a potencialidade do material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus Pato Branco*, e ao Laboratório Multiusuário Central de Análises, a disponibilização para uso dos laboratórios e as análises realizadas.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Moresco, M. A.: Conceituação, Investigação, Metodologia, Escrita — Primeira Redação. Falchi, P. P.: Investigação, Metodologia. Ferreira, E. S.: Metodologia, Escrita — Edição e Revisão. Silva, D. C.: Metodologia, Escrita — Edição e Revisão. Barreto-Rodrigues, M.: Conceituação, Análise Formal, Supervisão, Validação, Escrita — Edição e Revisão.

REFERÊNCIAS

- ALI, M.E.M.; GAD-ALLAH, T.A.; BADAWY, M.I. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. *Applied Water Science*, v. 3, n. 1, p. 263-270, 2013. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0078-1>
- ÁLVAREZ, M.; RUIDÍAZ-MARTÍNEZ, M.; CRUZ-QUESADA, G.; LÓPEZ-RAMÓN, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; MOTA, J. Removal of parabens from water by UV-driven advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 379, 122334, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122334>
- AMBIKA, S.; DEVASENA, M.; NAMBI, M. Assessment of meso scale zero valent iron catalyzed Fenton reaction in continuous-flow porous media for sustainable groundwater remediation. *Chemical Engineering Journal*, v. 334, p. 264-272, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.046>
- AMBIKA, S.; DEVASENA, M.; NAMBI, M. Synthesis, characterization and performance of high energy ball milled meso-scale zero valent iron in Fenton reaction. *Journal of Environmental Management*, v. 181, p. 847-855, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.054>
- BAGAL, M.V.; LELE, B.J.; GOGATE, P.R. Removal of 2,4-dinitrophenol using hybrid methods based on ultrasound at an operating capacity of 7 L. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n. 5, p. 1217-1225, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jultsonch.2013.01.015>
- BANKS, D.; JUN, B.; HEO, J.; HER, N.; PARK, C.; YOON, Y. Selected advanced water treatment technologies for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 231, 115929, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115929>
- BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVEIRA, J.; ZAZO, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Synthesis, characterization and application of nanoscale zero-valent iron in the degradation of the azo dye Disperse Red. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 1, p. 628-634, 2017.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: Unicamp, 1995.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A.F.; CASAS, J.A.; ZAZO, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 83, n. 10, p. 1323-1338, 2008. <https://doi.org/10.1002/jctb.1988>
- BEZBARUAH, A.N.; KRAJANGPAN, S.; CHISHOLM, B.J.; KHAN, E.; BERMUDEZ, J.J. Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2, p. 1339-1343, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.054>
- BOTELHO, R.G.; FROES, C.M.; SANTOS, J.B. Toxicity of Herbicides on *Escherichia coli* Growth. *Brazilian Journal of Biology*, v. 72, n. 1, p. 141-146, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842012000100016>
- BOX, G.E.P.; HUNTER, J.S.; HUNTER, W.G. *Statistics For Experimenters*. Nova York: John Wiley & Sons, 1978.
- BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Brasil, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 15 jul. 2019.
- COSTA, T.; SOARES, A.; CAMPOS, M.; SOUZA, U.; DOLIC, B.; VILAR, P.; SOUZA, S.M.A.G.U. Industrial steel waste as an iron source to promote heterogeneous and homogeneous oxidation/reduction reactions. *Journal of Cleaner Production*, v. 211, p. 804-817, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.201>
- GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. Tratamento de superfície e pintura. Rio de Janeiro: IBS/SBCA, 2003. (Série Manual de Construção em Aço)
- GRUNDLINGH, J.; DARGAN, P.I.; EL-ZANFALY, M.; WOOD, D.M. 2,4-Dinitrophenol (DNP): a weight loss agent with significant acute toxicity and risk of death. *Journal of Medical Toxicology*, v. 7, n. 3, p. 205-212, 2011. <https://doi.org/10.1007%2Fs13181-011-0162-6>
- HE, D.; ZHANG, Y.; PEI, D.; HUANG, D.; LIU, C.; LI, J.; YU, H. Degradation of benzoic acid in an advanced oxidation process: The effects of reducing agents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 382, 121090, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121090>
- KHABAROV, Y.G.; LAKHMANOV, D.E.; KOSYAKOV, D.S.; UL'YANOVSKII, N.V. Synthesis of 2,4-dinitrophenol. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 85, n. 10, p. 1577-1580, 2012. <https://doi.org/10.1134/S1070427212100163>

- LI, Y.; LU, Y.; ZHU, X. Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. *Journal of Hazardous Materials*, v. 132, n. 2-3, p. 196-201, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.090>
- LOFRANO, G.; LIBRALATO, G.; BROWN, J. *Nanotechnologies for Environmental Remediation: applications and implications*. Basel: Springer Nature, 2005.
- MINGUA, Z.; MEHMET, A.O.; IGNASI, S. Electro-fenton process: new trends and scale-up. In: BARCELÒ, D.; KOSTIANOY, A.G. (org.). *The Handbook of Environmental Chemistry*. Cingapura: Springer Nature, 2017. v. 61. p. 58-81.
- MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. *Química Nova*, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800014>
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>
- NURMI, J.T.; TRATNYEK, P.G.; SARATHY, V.; BAER, D.R.; AMONETTE, J.E.; PECHER, K.; WANG, C.; LINEHAN, J.C.; MATSON, D.W.; PEEN, R.L.; DRIESSEN, M.D. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy. *Electrochemistry and Kinetics*, v. 39, n. 5, p. 1221-1230, 2005. <https://doi.org/10.1021/es049190u>
- QUINN, J.; GEIGER, C.; CLAUSEN, C.; BROOKS, K.; COON, C.; O'HARA, S.; KRUG, T.; MAJOR, D.; YOON, W.-S.; GAVASKAR, A.; HOLDSWORTH, T. Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 5, p. 1309-1318, 2005. <https://doi.org/10.1021/es0490018>
- SHUKLA, S.S.; DORRIS, K.L.; CHIKKAVEERIAH, B.V. Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 1, p. 310-314, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.047>
- SOUZA-CHAVES, B.; DEZOTTI, M.; VECITIS, C. Synergism of ozonation and electrochemical filtration during advanced organic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 382, 121085, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121085>
- SWARNALATHA, B.; ANJANEYULU, Y. Photocatalytic oxidation of 2,4-dinitrophenol in aqueous titanium dioxide slurries. *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 62, n. 9, p. 909-915, 2003.
- WAHID, A.; ASIRI, A.M.; RAHMAN, M.M. One-step facile synthesis of Nd₂O₃/ZnO nanostructures for an efficient selective 2, 4-dinitrophenol sensor probe. *Applied Surface Science*, v. 487, p. 1253-1261, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.107>
- XIONG, Z.; LAI, B.; YUAN, Y.; CAO, J.; YANG P.; ZHOU, Y. Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size FeO/O₃ process (mFeO/O₃): Optimization, kinetic, performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 137-145, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.052>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.111>
- YOU, N.; LI, J.; FAN, H.; SHEN, H. In-situ sampling of nitrophenols in industrial wastewaters using diffusive gradients in thin films based on lignocellulose-derived activated carbons. *Journal of Advanced Research*, v. 15, p. 77-86, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jjare.2018.09.005>