

# APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E QUITOSANA PARA A REMOÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Palavras-Chave: POA, FENOL, OG/QUITOSANA

Autores(as):

LHARISSA GOMES, FEQ – UNICAMP

MSc. MARINA BARBOSA DE FARIAS (co-orientadora), FEQ – UNICAMP

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA (orientadora), FEQ - UNICAMP

## 1. INTRODUÇÃO:

No processo de extração de petróleo e gás, a água dos reservatórios subterrâneos é trazida à superfície, sendo denominada água produzida (AP). Este efluente, rico em compostos como fenol e seus derivados, constitui a maior fração de resíduos da indústria petrolífera (AL GHOUTI et al., 2019). Desde a década de 1970, a detecção de fenol em efluentes ganhou relevância devido à sua toxicidade e persistência, com efeitos como carcinogenicidade e impactos ecológicos (AHMARUZZAMAN et al., 2024; RAMOS et al., 2024). Assim, a remoção do fenol é essencial para o reuso da água ou descarte ambiental adequado. Dentre os métodos de remediação desenvolvidos, os processos oxidativos avançados (POAs) destacam-se como uma alternativa barata, sustentável e eficaz (SWAMINATHAN; MURUGANANDHAM; SILLANPAA, 2013). Esses processos utilizam radicais reativos como a hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) — gerados por UV, ozônio, peróxidos, ultrassom ou oxidação eletroquímica — para degradar compostos orgânicos (AGRAWAL; VERMA, 2020; VIEIRA et al, 2021). Os POAs podem ocorrer em fase homogênea ou heterogênea, com catalisadores semicondutores (TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013).

Dentre os POAs, a reação de Fenton utiliza a interação entre ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e peróxido de hidrogênio para gerar radicais hidroxila (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009), enquanto a ozonização baseia-se na decomposição do ozônio para formar espécies altamente reativas (BELTRÁN; GARCÍA-ARAYA; ACEDO, 1994), sendo de baixo custo e operando em condições ambientais. O uso de suportes catalíticos amplia a faixa de pH no processo Fenton, reduz a formação de lodo e facilita a recuperação do catalisador. Na ozonização, eles contribuem para a otimização do processo e a mitigação de impactos ambientais (DE FARIAS; PREDIGER; VIEIRA, 2022). Nanomateriais, como óxidos de grafeno reduzido (rGO) e seus derivados, destacam-se como suportes por sua alta área superficial, estabilidade e baixo custo (DE BENI et al., 2022). Além de favorecer a separação do par elétron-buraco e gerar mais radicais, o rGO apresenta alta capacidade de adsorção, promovendo maior contato entre contaminante e catalisador e, assim, maior eficiência na degradação (BISTRITZER; MACDONALD, 2008).

Dessa forma, este estudo visou sintetizar compósitos baseados em óxidos de grafeno reduzido, quitosana e nanopartículas de ferro, avaliando sua aplicação como catalisadores na degradação do fenol por meio de processos de Fenton-modificado e ozonização catalítica.

## 2. METODOLOGIA:

### a. Síntese dos compósitos

Inicialmente, a quitosana foi dissolvida em ácido acético 2% sob agitação magnética por 2 horas e submetida a ultrassom por 10 minutos. Em seguida, adicionaram-se ferro e rGO, mantendo a agitação por mais 1 hora. A solução foi gotejada em uma solução de hidróxido de sódio  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (em água e etanol, 1:1 v/v), sob agitação a 350 rpm. Os compósitos formados foram lavados com água e etanol até pH neutro. Após dispersão em 50 mL de água destilada, adicionou-se 0,1 mL de glutaraldeído 25% sob agitação por 4 horas, promovendo a reticulação da

quitosana com Fe/rGO. As esferas finais foram lavadas e secas à temperatura ambiente. A Figura 1 apresenta imagens do compósito sintetizado.

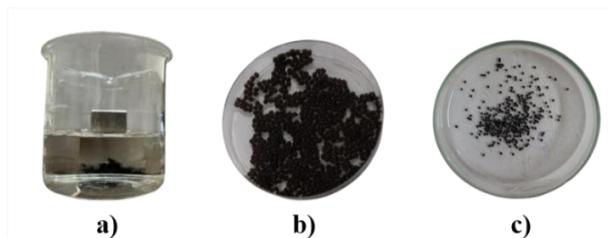


Figura 1. Compósito de óxido de grafeno reduzido e quitosana sendo em (a) esferas magnetizadas, em (b) esferas hidratadas e em (c) esferas secas após o processo de secagem em temperatura ambiente.

### b. Testes de degradação por Fenton-modificado e ultrassom

Os testes de degradação do fenol foram realizados em sistemas heterogêneos de oxidação, empregando os compósitos sintetizados como catalisadores. As soluções de fenol, preparadas em Erlenmeyers, receberam simultaneamente o peróxido de hidrogênio e o catalisador, sendo as reações conduzidas sob agitação controlada. A degradação foi conduzida em duas condições distintas: sem e com a aplicação de ultrassom em frequência constante de 20 kHz. Para a condução dos experimentos, foram estabelecidos tempos pré-determinados para a coleta de alíquotas. Após a coleta, as amostras tiveram seu pH ajustado, com o objetivo de interromper a reação. A concentração residual de fenol foi analisada por espectrofotometria UV-Vis e a eficiência de remoção foi calculada pela Equação 1. Os dados obtidos foram aplicados a modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudossegunda ordem, descritos pelas Equações 2 e 3, respectivamente, onde %D é a porcentagem de degradação do fenol e  $C_0$ ,  $C_f$  e  $C_t$  correspondem às concentrações inicial, residual e em um tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Por fim,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes cinéticas de pseudo-primeira ( $\text{min}^{-1}$ ) e pseudossegunda ordem ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ), respectivamente.

$$\%D = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (1) \quad \frac{C_t}{C_0} = e^{-k_1 t} \quad (2) \quad \frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1 + C_0 k_2 t)} \quad (3)$$

### c. Testes de degradação por ozonização

A ozonização foi conduzida de modo a promover a degradação do fenol utilizando um sistema composto por gerador de ozônio e concentrador de gás oxigênio. Dessa forma, o ozônio foi introduzido por meio de uma pedra porosa em uma solução aquosa de fenol previamente preparada contendo os compósitos catalisadores. Durante os ensaios catalíticos, alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Essas amostras foram submetidas à análise espectrofotométrica em UV-vis para determinação da concentração residual de fenol na solução. Os resultados foram analisados com o auxílio das Equações 1-3.

### d. Testes de fitotoxicidade

Para avaliar a toxicidade ambiental das soluções de fenol antes e após o tratamento por processos oxidativos avançados, foram conduzidos testes de fitotoxicidade empregando sementes de alface. Neles as sementes foram expostas por 120 horas em condições controladas ( $22 \pm 2$  °C, escuro), e os efeitos foram avaliados pela inibição da germinação e pelo crescimento da radícula e do hipocótilo, que são indicadores sensíveis de toxicidade subletal. Foram utilizadas amostras dos efluentes das reações de ozonização para medir os efeitos de fitotoxicidade, seguindo a metodologia descrita por Sobrero e Ronco (SOBRERO; RONCO, 2004).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### a. Testes de degradação por Fenton-modificado e ultrassom

O estudo cinético foi conduzido com concentrações iniciais de fenol de 35, 55 e 70  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , selecionadas a partir de testes preliminares, além de um teste controle sem o compósito na maior concentração. As reações foram realizadas com pH inicial ajustado para 4,95 e razão molar de 25:1 entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e fenol. As curvas de degradação, apresentadas na Figura 2, e os parâmetros cinéticos, descritos na Tabela 1, indicam que a razão  $C/C_0$  se manteve próxima de 1 no início do processo, refletindo a elevada concentração inicial do contaminante. Com o avanço do tempo, observou-se aumento na atividade dos radicais livres, promovendo degradação mais eficiente, principalmente nos primeiros minutos, como evidenciado pela acentuada queda da curva. Após esse período inicial, a concentração se estabilizou, sugerindo a finalização da reação e ausência de degradação significativa adicional.

Os dados experimentais aplicados aos modelos de pseudo-primeira e pseudossegunda ordem apresentaram valores de constante cinética na ordem de  $10^{-3}$  e  $10^{-5}$ , respectivamente. Ademais, as constantes cinéticas apresentaram maiores valores em concentrações elevadas, evidenciando que a reação ocorre de forma mais rápida nessa condição. No processo de Fenton-modificado, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) revelaram que o modelo

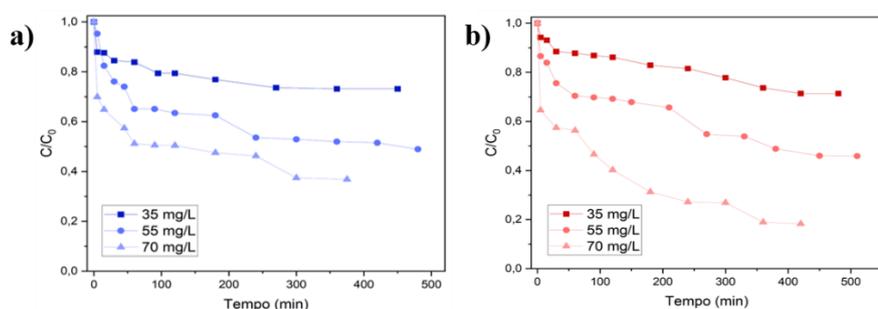


Figura 2. Curvas de degradação do estudo cinético variando a concentração inicial de fenol utilizando as técnicas de (a) Fenton-modificado e (b) Fenton-modificado com ultrassom.

cinético de pseudossegunda ordem descreve melhor o comportamento do sistema para concentrações mais altas do contaminante. Em termos gerais, ambos os modelos mostraram boa aderência aos dados experimentais, com  $R^2$  superiores a 0,75. Além disso, os valores de degradação máxima alcançados nos ensaios foram de 26,8%, 51,1% e 63,15% da menor para a maior concentração testada, respectivamente. Esses resultados indicam que a eficiência do processo

é favorecida em condições de maior concentração inicial do contaminante, possivelmente devido à maior disponibilidade de moléculas-alvo para interagir com os radicais gerados durante o processo.

Adicionalmente, a aplicação do ultrassom como técnica auxiliar obteve resultados mais promissores. De forma análoga, o modelo cinético de pseudossegunda ordem mostrou um ajuste sutilmente melhor aos dados experimentais, como indicado pelos valores mais elevados de  $R^2$ . Além disso, o incremento da concentração inicial do fenol resultou em maiores constantes cinéticas, refletindo taxas de reação mais elevadas.

**Tabela 1.** Parâmetros cinéticos da modelagem do estudo de degradação por Fenton-modificado.

	Pseudo-primeira ordem			Pseudossegunda ordem	
	$C_0$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$k_1$ ( $10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<b>Fenton-modificado</b>	35	0,05	0,854	1,18	0,748
	55	1,25	0,812	5,48	0,855
	70	1,91	0,881	5,09	0,912
<b>Fenton-modificado + Ultrassom</b>	35	0,58	0,971	2,04	0,974
	55	1,23	0,953	3,71	0,967
	70	3,13	0,969	13,93	0,969

Quando comparadas as técnicas de Fenton-modificado sem e com ultrassom, os resultados demonstraram uma superioridade significativa do processo combinado na degradação do fenol, especialmente para concentrações mais altas, como é evidenciado pelas taxas de degradação mais elevadas de 28,64%, 54,14% e 81,7%, da menor para maior concentração, respectivamente. Esses resultados evidenciam que a adição do ultrassom promoveu maior eficiência de degradação ao processo. Além disso, as constantes cinéticas obtidas com o uso do ultrassom, para ambos os modelos, apresentaram valores mais altos, indicando que a reação ocorreu de forma mais rápida nesse contexto. Esse comportamento pode ser atribuído à cavitação das bolhas que aumenta a pressão e quebra as moléculas de água e de peróxido, gerando mais radicais hidroxilas (SINGH; YANG; CHANG, 2016). Os coeficientes de determinação de ajuste de modelos aos dados cinéticos de oxidação com ultrassom foram superiores a 0,95, destacando a maior precisão no ajuste dos modelos e consistência dessa técnica em comparação ao Fenton-modificado.

Por fim, o teste controle realizado com a concentração inicial de  $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de fenol, no qual se empregou apenas peróxido de hidrogênio, sem a adição do catalisador sintetizado apresentou uma degradação máxima de apenas 15%, corroborando a importância da adição do composto para a eficácia do processo de remoção do contaminante.

### b. Testes de degradação por ozonização

As curvas obtidas no estudo cinético da degradação por ozonização estão representadas na Figura 3 e os parâmetros cinéticos e de eficiência estão descritos na Tabela 2. A curva de  $C/C_0$  em função do tempo evidenciou uma acentuada redução da concentração do contaminante nos minutos iniciais do processo de ozonização, indicando uma degradação rápida e eficaz. Para todas as concentrações avaliadas ( $35, 55$  e  $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), a degradação de mais de 99% do poluente foi observada em até 30 minutos de reação. A presença do catalisador sintetizado influenciou significativamente na cinética do processo, promovendo uma aceleração da reação, conforme verificado pela maior inclinação inicial das curvas, quando comparadas à ozonização não catalisada. Evidenciado pelos valores de degradação superiores a 98% nos casos catalisados já nos primeiros 20 minutos, enquanto o processo sem catalisador atingiu aproximadamente 80% no mesmo intervalo, evidenciando o papel catalítico na intensificação da reação.

Ao comparar os perfis de degradação para diferentes concentrações de fenol, observou-se que a solução com concentração inicial de 35 mg/L apresentou a curva mais acentuada, com tempo de degradação semelhante ao da concentração intermediária (55 mg·L<sup>-1</sup>). Já para a maior concentração avaliada (70 mg·L<sup>-1</sup>) alcançou-se degradação completa em 75 minutos.

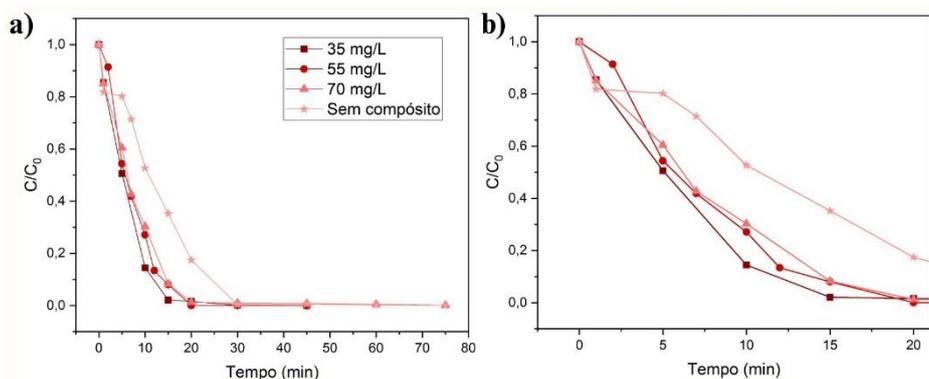


Figura 3. Curvas de degradação do estudo cinético variando a concentração inicial de fenol utilizando a técnica de ozonização (a) e (b) ampliação dos pontos até 20 min.

**Tabela 2.** Parâmetros cinéticos da modelagem do estudo de degradação por ozonização.

C <sub>0</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	Pseudo-primeira ordem		Pseudosegunda ordem	
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (L·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
35	0,23	0,98	0,81	0,61
55	2,76	0,90	3,59	0,69
70	9,66	0,87	5,26	0,68
70*	8,34	0,91	2,25	0,65

A análise cinética demonstrou que o modelo de pseudo-primeira ordem foi mais adequado para descrever o comportamento da ozonização, apresentando coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) superiores a 0,87 para todas as concentrações testadas. Em contrapartida, o modelo de pseudosegunda ordem exibiu ajustes inferiores (R<sup>2</sup> < 0,7), indicando uma menor representatividade para o sistema em estudo. As constantes cinéticas ajustadas pelo modelo de primeira ordem apresentaram incremento proporcional à concentração inicial de fenol, evidenciando

que o aumento na disponibilidade do contaminante favorece uma maior taxa de reação.

A eficiência da ozonização foi também comparada com os resultados obtidos no processo de Fenton-modificado, com e sem a aplicação de ultrassom. Enquanto a ozonização permitiu a completa degradação do fenol em todos os ensaios, o processo de Fenton, mesmo com a utilização do ultrassom como técnica auxiliar, não atingiu remoção total do contaminante, apresentando valores máximos de degradação de 28,64%, 54,14% e 81,7% para as concentrações de 35, 55 e 70 mg·L<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, no processo Fenton sem ultrassom, os percentuais de degradação foram ainda mais baixos, destacando a limitação do método convencional frente à eficiência da ozonização. Do ponto de vista cinético, o modelo de pseudosegunda ordem foi mais representativo para os dados obtidos no processo de Fenton (com e sem ultrassom), especialmente em maiores concentrações de fenol, com valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,75, e atingindo até 0,95 nos ensaios com ultrassom. Por outro lado, a ozonização foi consistentemente melhor descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem, o que sugere diferenças nos mecanismos de degradação entre os dois processos. Os resultados reforçam a superioridade da ozonização tanto em termos de eficiência de remoção quanto na velocidade de reação, sendo potencialmente mais eficaz para aplicações práticas no tratamento de águas contaminadas por compostos fenólicos.

### c. Testes de fitotoxicidade

A avaliação da fitotoxicidade dos efluentes tratados foi realizada por meio da determinação de parâmetros biológicos, incluindo o comprimento médio do caule (CC), o comprimento médio da raiz (CR), o efeito sobre a germinação (EG%), a inibição do crescimento radicular (ICR%), a inibição do crescimento do caule (ICC%) e o índice de germinação (IG%). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros do teste de fitotoxicidade.

Soluções	Parâmetros					
	CC (cm)	CR (cm)	EG%	ICR%	ICC%	IG%
Água deionizada	2,81	2,55	100	0	0	100
Solução de fenol	2,48	1,98	93,3	22,02	11,69	72,77
Ozonização catalítica	2,38	1,37	100	46,07	15,20	53,92
Ozonização	1,35	0,80	93,3	68,86	51,90	39,93

De acordo com os critérios estabelecidos por Manas e de las Heras (2018), efluentes com IG% acima de 80% são considerados não fitotóxicos; entre 50% e 80% indicam fitotoxicidade moderada e abaixo de 50%, alta toxicidade. A solução de fenol a 70 mg·L<sup>-1</sup> apresentou

fitotoxicidade moderada para sementes de alface, padrão também observado no efluente da ozonização catalítica. No entanto, ambos tratamentos aplicados resultaram em aumento da toxicidade em comparação à solução original. Entre eles, a ozonização catalítica apresentou o menor impacto negativo sobre o desenvolvimento vegetal, com germinação completa das sementes e menores percentuais de inibição radicular e do caule.

A ligeira superioridade da ozonização catalítica em relação à ozonização simples pode ser atribuída à atuação dos materiais catalíticos heterogêneos, que favorecem reações mais seletivas e eficientes, reduzindo a formação de subprodutos tóxicos. Por outro lado, o aumento da fitotoxicidade em alguns tratamentos pode estar relacionado à geração de subprodutos intermediários recalcitrantes durante a degradação do fenol, os quais podem apresentar maior toxicidade que o composto original.

#### 4. CONCLUSÕES:

Os ensaios de degradação demonstraram que tanto o processo de Fenton-modificado quanto a ozonização foram eficazes na remoção do fenol em solução aquosa, com destaque para a ozonização, que promoveu a degradação completa do contaminante em todas as concentrações avaliadas. A aplicação do ultrassom como técnica auxiliar ao Fenton-modificado resultou em ganho significativo de eficiência, com maiores percentuais de remoção e melhores ajustes cinéticos. A cinética dos processos de Fenton foi mais bem descrita pelo modelo de pseudosegunda ordem, enquanto a ozonização ajustou-se preferencialmente ao modelo de pseudo-primeira ordem, sugerindo mecanismos reacionais distintos. A ozonização apresentou superioridade tanto em termos de taxa de reação quanto de eficiência de remoção. Entretanto, quanto à avaliação da fitotoxicidade dos efluentes tratados, verificou-se que ela aumentou a toxicidade em relação à solução de fenol não tratada. Contudo, a ozonização catalítica apresentou menor impacto negativo sobre os parâmetros de germinação e crescimento vegetal em comparação com a ozonização. Este desempenho pode ser atribuído à maior seletividade promovida pelo catalisador, reduzindo a formação de subprodutos tóxicos. Esses resultados indicam que, embora a ozonização seja mais eficiente na degradação do fenol, o controle da toxicidade dos subprodutos deve ser cuidadosamente considerado, especialmente em aplicações voltadas ao reuso da água ou à liberação em ambientes sensíveis. A combinação entre alta eficiência oxidativa e menor geração de subprodutos tóxicos torna a ozonização catalítica uma estratégia particularmente atrativa para o tratamento avançado de águas contaminadas com fenol.

#### BIBLIOGRAFIA

- AGRAWAL, K.; VERMA, P. Advanced oxidative processes: An overview of their role in treating various wastewaters. **Elsevier eBooks**, p. 87–102, 25 set. 2020.
- AHMARUZZAMAN et al. Phenolic Compounds in Water: From Toxicity and Source to Sustainable Solutions - An Integrated Review of Removal Methods, Advanced Technologies, Cost Analysis, and Future Prospects. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 12, n. 3, p. 112964–112964, 1 jun. 2024.
- AL-GHOUTI, M. A. et al. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222–239, abr. 2019.
- BISTRITZER, R.; MACDONALD, A. H. Influence of Disorder on Electron-Hole Pair Condensation in Graphene Bilayers. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 25, 19 dez. 2008.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 9 dez. 2009.
- DE BENI, E. et al. Graphene-based nanomaterials in the electroplating industry: A suitable choice for heavy metal removal from wastewater. **Chemosphere**, v. 292, p. 133448, abr. 2022.
- DE FARIAS, M. B.; PREDIGER, P.; VIEIRA, M. G. A. Conventional and green-synthesized nanomaterials applied for the adsorption and/or degradation of phenol: A recent overview. **Journal of Cleaner production**, v. 367, p. 132980–132980, 1 set. 2022.
- MAÑAS, P.; DE LAS HERAS, J. Phytotoxicity test applied to sewage sludge using *Lactuca sativa* L. and *Lepidium sativum* L. seeds. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], vol. 15, no. 2, p. 273–280, 1 Feb. 2018.
- RAMOS, R. L.; MOREIRA, V. R.; AMARAL, M. C. S. Phenolic compounds in water: Review of occurrence, risk, and retention by membrane technology. **Journal of Environmental Management**, v. 351, p. 119772–119772, 1 fev. 2024.
- SINGH, J.; YANG, J. K.; CHANG, Y. Y. Rapid degradation of phenol by ultrasound-dispersed nano-metallic particles (NMPs) in the presence of hydrogen peroxide: A possible mechanism for phenol degradation in water. **Journal of Environmental Management**, v. 175, p. 60–66, 2016.
- SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayos de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). Em: **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. [s.l.: s.n.].
- SWAMINATHAN, M.; MURUGANANDHAM, M.; SILLANPAA, M. Advanced oxidation processes for wastewater treatment. **International Journal of photoenergy**, v. 2013, p. 1–3, 2013.
- TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; PETRIK, L. F. A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 11, 23 out. 2013.
- VIEIRA, W. T. et al. Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media – A critical report. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105748, ago. 2021.