

ADRIANA CORREIA DE VELOSA

**Uso de nanopartículas de ferro zero na remediação ambiental
de águas contaminadas por compostos organoclorados**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de doutora em Química

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

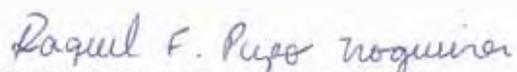
Araraquara/SP
2012

ADRIANA CORREIA DE VELOSA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 18 de julho de 2012.

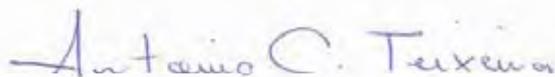
BANCA EXAMINADORA



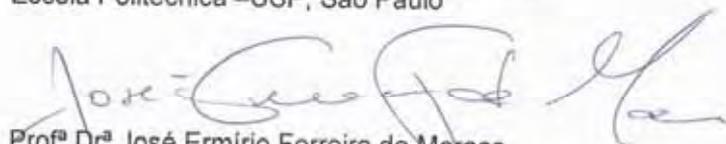
Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



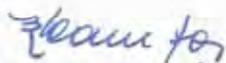
Prof. Dr. Renato Sanches Freire
Instituto de Química – USP, São Paulo



Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira
Escola Politécnica – USP, São Paulo



Profª Drª José Ermírio Ferreira de Moraes
Escola Paulista de Engenharia Química – UNIFESP, Diadema



Profª Drª Valquíria de Campos
Campus Experimental de Sorocaba – UNESP, Sorocaba

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Adriana Correia de Velosa

Nome em citações bibliográficas: VELOSA, A. C.

Sexo: Feminino

E-mail: acvelosa@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO, UNESP, BRASIL.

2008 a 2012

Doutorado em Química.

Título: Uso de nanopartículas de ferro zero na remediação ambiental de águas contaminadas por compostos organoclorados

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira.

Bolsista: CNPq

CARNEGIE MELLON UNIVERSITY

05/2011 a 10/2011

Estágio de doutorando no exterior

Department of Civil and Environmental Engineering.

Título: Comparação da reatividade frente à redução de TCE e longevidade de diferentes nanopartículas de Fe⁰ usadas na remediação de solos contaminados

Orientador: Prof. Dr. Gregory Victor Lowry

Bolsista: CAPES - Programa de Doutorando no Brasil com Estágio no Exterior.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, USP, BRASIL.

2000 a 2003

Mestrado em Química

Título: Estudo de Sondas Supressoras de Quimiluminescência Biológica

Orientador: Prof. Dr. Etelvino J. H. Bechara

Bolsista: FAPESP

2003 a 2006

Graduação em Geologia – incompleta

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE

1996 a 2000

Graduação em Química – Licenciatura e Bacharelado

3. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

INSTITUTO FEDERAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO SUL DE MINAS GERAIS

Docente efetiva

01/ 2012 a 05/2012 – exonerada a pedido

UNIVERSIDADE BRAZ CUBAS

Professora das disciplinas de Química Inorgânica e Físico-Química para o curso de Farmácia

08/ 2007 a 02/ 2008

SISPRODENT COMÉRCIO DE MATERIAIS DENTÁRIOS LTDA

Responsável técnica

05/ 2007 a 02/ 2008

PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO PAULO/ SMS/ COVISA/ SAÚDE AMBIENTAL

Química Cat 1A

08/ 2006 – 03/ 2007 - exonerada a pedido

ASA- ASSESSORIA E SERVIÇOS AMBIENTAIS

Estagiária da área técnica (geologia)

12/ 2005 a 08/ 2006

FACULDADES INTEGRADAS VALE DO RIBEIRA/ SCELISUL

Professora responsável pelas disciplinas de Prática de Ensino em Biologia e Química Analítica Qualitativa

08/ 2004 a 02/ 2005

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – INSTITUTO DE QUÍMICA

Monitora do curso de graduação em Química na disciplina Reatividade de Compostos Orgânicos

1º sem 2002 e 1º sem 2003

BRISTOL MYERS SQUIBB DO BRASIL S.A.

Estagiária do depto de Garantia da Qualidade, setor de Controle Químico

03/ 1999 a 05/ 2000

IPEN - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Iniciação Científica – Produção de radioisótopos

01/1998 a 02/ 1999

Bolsista FAPESP

4. ARTIGOS PUBLICADOS

BAUTITZ, I.R., VELOSA, A. C. e NOGUEIRA, R. F. P. (2012) Degradation of the Pharmaceutical Diazepam in the $Fe^0/EDTA/O_2$ System. *Chemosphere*, **88**, 688 – 692.

VELOSA, A.C., BAADER, J.W. e BECHARA, E.J.H. (2007) 1,3-Diene Probes for Detection of Triplet Carbonyls in Biological Systems. *Chemical Research in Toxicology*, **20**, 1162-1169.

MACARI, P. A. T., SOUSA, R. R., CRESPO, M. L., MARTINS, P.A., VIEIRA, J.D.D., VELOSA, A. C., FAVERO, O. e GOMES, E. P. C. (2002) Comparação entre os metais presentes em *Cróton floribundus* Spreng e *Baccharis dracunculifolia* DC.. *Revista brasileira de farmacognosia*, **12**, 76-77.

5. APRESENTAÇÕES DE TRABALHO

VELOSA, A. C. ; NOGUEIRA, R. F. P. . 2,4-D Degradation Promoted by $Fe^0/ DTPA/ O_2$ System: Effect of pH, Iron Concentration, Particle Size and Some Common Groundwater Anions. In: **International Conference on Environmental Pollution and Remediation**, 2011, Ottawa.

VELOSA, A. C. ; NOGUEIRA, R. F. P. . Influência do pH e da presença de ânions na degradação do herbicida 2,4-D proporcionada pelo sistema $Fe^0/DTPA/O_2$. In: **IX Latin American Symposium in Environmental and Sanitary Analytical Chemistry**, 2011, Salvador.

MORELI, N. M. ; VELOSA, A. C. ; NOGUEIRA, R. F. P. . Geração de H₂O₂ a partir de peróxidos inorgânicos e degradação de 2,4-D em meio alcalino. In: **XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2010, Araraquara.

VELOSA, A. C., NOGUEIRA, R.F.P.; Degradação do herbicida 2,4-D via reações do tipo Fenton usando o sistema Fe⁰/ O₂: influência de agentes complexantes In: **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010, Águas de Lindóia.

VELOSA, A. C., NOGUEIRA, R.F.P; Uso de ferro metálico (Fe⁰) na redução de 2-clorofenol In: **17º Encontro da SBQ Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti**, 2009, Araraquara.

VELOSA, A. C., NOGUEIRA, R.F.P; Redução do 2-clorofenol a partir da reação com o ferro metálico In: **V EPOA**, 2009, São Paulo.

BAUTITZ, I.R., VELOSA, A. C., NOGUEIRA, R.F.P; Degradação do fármaco Diazepam por processo Fe⁰/ EDTA/ O₂ In: **V EPOA**, 2009, São Paulo.

VELOSA, A. C., BAADER, J. W. e BECHARA, E. J. H. ; Estudo de Sondas Supressoras de Quimiluminescência Biológica In: **VI Congresso do Departamento de Bioquímica da USP**, 2003, São Paulo

VELOSA, A. C., BAADER, J. W. e BECHARA, E. J. H. ; Desenvolvimento de Sondas Supressoras de Quimiluminescência Biológica In: **25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2002, Poços de Caldas. **Premiado como melhor painel apresentado na seção de Fotoquímica.**

VELOSA, A. C., MACARI, P. A. T., MARTINS, P., CRESPO, M. L., SOUSA, R. R., DUARTE, J. D., FAVERO, O.; Comparação entre os metais presentes em *Baccharis dracunculifolia* e *Croton floribundus* In: **XVI Simpósio de plantas medicinais do Brasil**, 2000, Recife.

VELOSA, A. C. e MACARI, P. A. T.; Estudo químico da planta *Baccharis dracunculifolia* In: **I Encontro de Iniciação Científica da Universidade Presbiteriana Mackenzie**, 2000, São Paulo.

VELOSA, A. C., MACARI, P. A. T., MARTINS, P., CRESPO, M. L., DUARTE, J. D., FAVERO, O., SOUSA, R. R.; Variação química de *Baccharis dracunculifolia* In: **XVI Simpósio de plantas medicinais do Brasil**, 2000, Recife.

OSSO JUNIOR, J. A., VELOSA, A. C., LIMA, A. L. V., SILVA, N. C., NIETO, R. C.; Preparação do gel de molibdato de zircônio para uso nos geradores de ^{99m}Tc : Definição do método de preparação a nível de laboratório In: **VII Congresso Geral de Energia Nuclear**, 1999, Belo Horizonte.

OSSO JUNIOR, J. A., VELOSA, A. C., LIMA, A. L. V., SILVA, N. C., NIETO, R. C.; Preparation of a gel of zirconium molybdate for use in the generators of ^{99}Mo - ^{99m}Tc prepared with ^{99}Mo produced by the $^{98}\text{Mo}(n,g)^{99}\text{Mo}$ reaction In: **21st International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR)**, 1998, São Paulo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Fábio pelo apoio, amor, compreensão e momentos de alegria.

Agradeço por existirem bichinhos tão fofos quanto os meus “bebês” (Pituco, Biju, Teca, Lili, Belinha, Brunet e Pretinho), que tornam minha vida muito mais feliz!

Agradeço à minha amiga e colega de laboratório Ana Paula por me ouvir e compartilhar, tanto aqui como nos EUA, momentos de desilusão, frustração, empolgação, dúvidas e alegrias.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Thiago e Nicole pelos favores e pelos vários momentos de descontração e risadas dadas durante a elaboração deste trabalho.

Agradeço ao doutor Peter Hammer, do departamento de físico-química, pela realização das análises de XPS.

I would like to thank Professor Greg Lowry that was my advisor at Carnegie Mellon University for the hospitality. Also, thank you for helping me to become myself a better scientist, asking me “Which is your question? What do you wanna answer?”, and to reinforce my considerations about what Science means.

Agradeço à professora Raquel F. P. Nogueira pela orientação.

Agradeço ao CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente me ajudaram na elaboração deste trabalho.

“...Vamos celebrar a aberração
De toda a nossa falta
De bom senso
Nosso descaso por educação
Vamos celebrar o horror
De tudo isto
Com festa, velório e caixão
Tá tudo morto e enterrado agora
Já que também podemos celebrar
A estupidez de quem cantou
Esta canção...”

Perfeição – Legião Urbana

RESUMO

Avaliou-se neste trabalho a degradação oxidativa do contaminante modelo 2,4-D, um herbicida, pelo sistema Fe^0/O_2 . Para isto foram estudados diversos parâmetros como: concentração de Fe^0 , variação de pH, concentração de 2,4-D, presença de ligantes, variação de pH na presença de ligantes, efeito da concentração dos ligantes EDTA e DTPA, variação da velocidade de agitação e borbulhamento de ar, efeito do tamanho de partícula de Fe^0 e da presença de ânions comumente encontrados em efluentes ou águas subterrâneas contaminadas. Os resultados obtidos mostram que a degradação de 2,4-D, na ausência de ligantes, alcança *ca.* de 50% para concentrações de 1 ou 2% (m/V) de Fe^0 em 60 ou 150 minutos, respectivamente, sendo a velocidade de degradação inversa ao aumento da concentração de Fe^0 para reações com ajuste de pH inicial em 3. Nas reações com pH ajustado ao longo de todo o período observou-se um aumento da velocidade de reação com a diminuição do pH. A presença de EDTA e DTPA aumentou a velocidade de degradação de 2,4-D em todos os valores de pH estudados e expandiu a faixa de aplicação do sistema para pHs neutros. O aumento da concentração de EDTA resulta no aumento da velocidade de degradação de 2,4-D. A degradação de EDTA também foi observada durante a reação. A diminuição da velocidade de agitação, assim como a retirada do borbulhamento de ar do sistema, diminuem a velocidade de degradação de 2,4-D. O Fe^0 microparticulado apresentou uma cinética de degradação bimodal e bem mais lenta em relação ao nanoparticulado. A presença de cloreto, sulfato, bicarbonato ou hidrogenofosfato não alterou a velocidade de degradação de 2,4-D no sistema com DTPA, entretanto o nitrato exibiu uma leve inibição do processo. Foram avaliados também a reatividade e o tempo de vida de diferentes nanopartículas de Fe^0 comercial (Nanofer 25, Nanofer 25S e Zloy) na redução de TCE. A redução de TCE por diferentes nanopartículas mostrou que há uma redução de *k*obs para todos os materiais avaliados em água subterrânea sintética em comparação com água Mili Q. A presença de uma camada polimérica estabilizando a superfície da nanopartícula no material Nanofer 25S mostrou exercer atividade protetora contra a corrosão causada pela água e ao mesmo tempo impediu o efeito inibidor da presença de ânions na redução de TCE. A nanopartícula Zloy é a que apresentou maiores velocidades de redução de TCE, sendo também muito reativa com a água, tendo portanto menor tempo de vida em água Milli Q (5 dias). Entretanto a presença do íon hidrogenofosfato, presente em água subterrânea sintética, inibe a corrosão pela água estendendo o tempo de vida de Zloy para *ca.* de 50 dias, sendo a reatividade com o TCE também diminuída.

Palavras-chave: Ácido 2,4-diclorofenóxiacético. Tricloroeteno. Ferro zero. Degradação. Nanopartículas. Ânions.

ABSTRACT

The oxidative degradation of the herbicide 2,4-D promoted by Fe^0/O_2 system has been evaluated. Several parameters have been studied like: Fe^0 and 2,4-D concentrations, pH, effect of different ligands, EDTA and DTPA concentrations, speed rate and air bubbling, Fe^0 particle size and presence of anions usually found in wastewater or contaminated groundwater. The results show that, in absence of ligands, 2,4-D degradation reaches up to 50% in 150 minutes for 2% Fe^0 and that the degradation rate decreased as the Fe^0 concentration increased. In stabilized pH reactions the degradation rate increased as the pH decreased. The presence of EDTA or DTPA enhanced 2,4-D degradation for all pH values evaluated and enlarged the reactive zone to neutral pH. Increasing EDTA concentration resulted in an increase of 2,4-D degradation rate. EDTA degradation is also observed during the reaction. Decreasing speed rate, as well as turning the air bubbling off, resulted in lower 2,4-D degradation. The use of microparticulated Fe^0 turned the 2,4-D degradation kinetics in a bimodal process besides slowing it down. Sulfate, chloride, bicarbonate and phosphate didn't change 2,4-D degradation rate, however nitrate slightly inhibited the process in presence of DTPA. The reactivity and lifetime of some commercial Fe^0 nanoparticles (Nanofer 25, Nanofer 25S and Zloy) were also evaluated for TCE reduction. The TCE reduction by different materials showed that kobs has decreased in synthetic groundwater in comparison to deionized water. The stabilizing polymer shell on the surface of Nanofer 25S protected the metallic iron from water corrosion and prevented the inhibition action of anions on TCE reduction. Zloy showed the highest reduction rate for TCE and for water as well, having a very short lifetime (5 days) in deionized water. However the phosphate anion decreased the iron corrosion promoted by water as well as the TCE reduction rate, increasing the Zloy particle lifetime to 50 days.

Keywords: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Trichloroethylene. Zerovalent iron. Degradation. Nanoparticles. Anions.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Evolução do número de áreas contaminadas no estado de São Paulo..... | 20 |
| Figura 2. Comportamento de um contaminante orgânico imiscível e menos denso que a água (LNAPL) após um vazamento em subsuperfície..... | 23 |
| Figura 3. Comportamento de um contaminante orgânico imiscível e mais denso que a água (DNAPL) após um vazamento em subsuperfície..... | 24 |
| Figura 4. Desenho esquemático do funcionamento de uma barreira reativa contendo, por exemplo, ferro metálico..... | 32 |
| Figura 5. Representação esquemática de um sistema de introdução de nanopartículas de Fe^0 para remediação de uma área contaminada..... | 34 |
| Figura 6. Projeção da quantidade de partículas de ferro metálico (Fe^0) em suspensão num sistema aquoso em função do tamanho das partículas segundo MacKAY e HENRY, 2009..... | 35 |
| Figura 7. Estrutura química do ácido 2,4-diclorofenoxiacético..... | 43 |
| Figura 8. Estrutura química do tricloroetileno..... | 43 |
| Figura 9. Imagem das nanopartículas de ferro metálico obtida por microscopia eletrônica de varredura..... | 51 |
| Figura 10 – Espectros de XPS em varredura completa (A) e para o pico $Fe\ 2p_{3/2}$ (B) para nanopartículas armazenadas em água por 15 dias..... | 53 |
| Figura 11 – Espectros de XPS em varredura completa (A) e para o pico $Fe\ 2p_{3/2}$ (B) para nanopartículas recém preparadas..... | 54 |
| Figura 12 – Sobreposição dos espectros de XPS para o pico $Fe\ 2p_{3/2}$ para as amostras recém preparada e armazenada por 15 dias..... | 55 |

| | |
|---|----|
| Figura 13. Efeito da concentração de Fe^0 na degradação de 2,4-D (A) e no perfil de pH da reação (B). Condições experimentais: pH inicial 3, 1 mM 2,4-D, borbulhamento de ar e agitação magnética..... | 58 |
| Figura 14. Efeito do pH na degradação de 2,4-D pelo sistema Fe^0/O_2 . Condições experimentais: 0,5% Fe^0 e 1 mM 2,4-D..... | 59 |
| Figura 15. Efeito do procedimento de dissolução do Fe^0 residual e óxidos/ hidróxidos de ferro resultantes do processo de degradação pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{EDTA}/\text{O}_2$ na porcentagem de degradação (A) e mineralização de 2,4-D (B)..... | 63 |
| Figura 16. Efeito de diferentes ligantes na degradação de 2,4-D. Condições experimentais: borbulhamento de ar, pH inicial 3, 0,5% Fe^0 e 1 mM do ligante..... | 65 |
| Figura 17. Efeito do pH na degradação de 2,4-D na presença de EDTA (A) e DTPA (B). Condições experimentais: 0,5 % Fe^0 , 1mM 2,4-D, 1mM EDTA ou DTPA..... | 68 |
| Figura 18. Efeito da concentração de Fe^0 na degradação de 2,4D de acordo com o pH da suspensão. Condições experimentais: 1mM 2,4-D; 1mM EDTA e 1 % Fe^0 (A), e 2% Fe^0 (B)..... | 72 |
| Figura 19. Variação das constantes de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) em função da concentração de EDTA para diferentes concentrações de Fe^0 (A) e do pH (B) para diferentes concentrações de Fe^0 com 1mM EDTA..... | 73 |
| Figura 20. Degradação de EDTA de acordo com o pH do sistema para diferentes concentrações de Fe^0 . (A) 1% Fe^0 e (B) 2% Fe^0 | 75 |
| Figura 21. Efeito do pH na concentração de 2,4-DCF na presença de EDTA. Condições experimentais: 1% Fe^0 , 1mM 2,4-D e 1mM EDTA..... | 76 |
| Figura 22. Degradação de 2,4-diclorofenol e de EDTA pelo sistema Fe^0/O_2 . Condições: 1% Fe^0 , 1mM 2,4-DCF e 1mM EDTA. $\text{pH}_i = 3$ | 77 |
| Figura 23. Efeito da variação da concentração de 2,4-D em sua própria degradação (A), na degradação de EDTA (B) e no comportamento do pH (C) no sistema $\text{Fe}^0/\text{EDTA}/\text{O}_2$. Condições experimentais: pH_i 3. Fe^0 (1% m/ V), EDTA (1 mM) e 2,4-D (mM): 0,5; 1 ou 2..... | 78 |

- Figura 24.** Influência das concentrações de Fe^0 e de EDTA na degradação de 2,4-D. (A) 0,1% Fe^0 , (B) 0,25% Fe^0 , (C) 0,5 % Fe^0 , (D) 1 % Fe^0 e (E) 2 % Fe^0 . Concentrações de EDTA (mM): -♦- (0.0); -■- (0.25); -▲- (0.5) e -●- (1.0). pH inicial 3.....81
- Figura 25.** Efeito da variação da concentração de EDTA e de Fe^0 no pH do sistema ao longo do tempo de reação. (A) 0,1% Fe^0 , (B) 0,25% Fe^0 , (C) 0,5% Fe^0 , (D) 1% Fe^0 e (E) 2% Fe^0 83
- Figura 26.** Efeito da concentração de Fe^0 na degradação de 2,4-D (A) e no pH (B) para o sistema Fe^0 / DTPA/ O_285
- Figura 27.** Efeito da concentração de Fe^0 microparticulado na degradação de 2,4-D (A) e no perfil de pH (B) pelo sistema Fe^0 / EDTA/ O_2 . Condições experimentais: 1mM 2,4-D, 1mM DTPA, pHi 3.....86
- Figura 28.** Perfil cromatográfico obtido em 230 nm para as amostras retiradas em 2 horas das reações de degradação realizadas com Fe^0 microparticulado na presença de 1mM de DTPA para diferentes concentrações do metal.....87
- Figura 29.** Efeito da presença de alguns ânions comumente presentes em água subterrânea e/ou efluentes na degradação de 2,4-D pelo sistema Fe^0 / DTPA/ O_2 . Condições experimentais: 0,25% Fe^0 , 1mM 2,4-D, 1mM DTPA, reação disparada pela adição de 100 uL de HClO_489
- Figura 30.** Cromatogramas obtidos em 230 nm para amostras de 20 minutos da reação de degradação do 2,4-D na presença de diferentes ânions. (A) controle, (B) nitrato, (C) fosfato e (D) bicarbonato. Sistema de eluição em gradiente. Condições de reação: 1mM de 2,4-D, 1mM de DTPA, 0,25% Fe^0 e pHi 3 com HClO_492
- Figura 31.** Efeito do borbulhamento de ar e da velocidade de agitação na degradação de 2,4-D (A) de EDTA (B), no pH do sistema(C) e na geração e consumo de 2,4-DCF. Condições experimentais: 1% Fe^0 , 1mM EDTA, 1mM 2,4-D, pHi 3, 530 rpm or 930 rpm. Legenda: (-♦-) borbulhando ar; (-■-) sem borbulhamento de ar; (-▲-) sem borbulhamento de ar e 930 rpm.....94
- Figura 32.** Estrutura química do monômero constituinte do poliacrilato (A) e representação do poliânion que está adsorvido à superfície da partícula Nanofer 25S.....98

Figura 33. Diagrama esquemático mostrando as vias reacionais para descloração do TCE por Fe^0 99

Figura 34. Cromatograma típico (CG-FID) observado para a redução de TCE por Fe^0 100

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Relação das constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a degradação de 2,4-D na presença de 1mM de diferentes ligantes e diferentes concentrações de Fe⁰ em pH 3.....84
- Tabela 2.** Nanopartículas estudadas e suas respectivas características.....96
- Tabela 3.** Constantes de pseudo-primeira ordem observadas na redução de 5 ppm de TCE em água deionizada e em ASS para diferentes materiais e em diferentes concentrações.....97
- Tabela 4.** Taxas de geração de H₂ a partir de Fe⁰ para diferentes nanopartículas na concentração de 0,76g.L⁻¹ em água deionizada.....102
- Tabela 5.** Taxas de geração de H₂ a partir de Fe⁰ para diferentes nanopartículas na concentração de 0,76g.L⁻¹ em ASS contendo 0.5 mM of HPO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ e 2.5 mM of HCO₃⁻.....102

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| RESUMO | 10 |
| ABSTRACT | 11 |
| LISTA DE FIGURAS..... | 12 |
| LISTA DE TABELAS | 16 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 20 |
| 1.1. O comportamento de contaminantes orgânicos em subsuperfície..... | 22 |
| 1.2. Técnicas de remediação de áreas contaminadas..... | 26 |
| 1.2.1. Biorremediação..... | 29 |
| 1.2.2. Fitorremediação..... | 30 |
| 1.2.3. Processos de Oxidação Avançados..... | 31 |
| 1.3. Propriedades físico-químicas e comportamento em solução aquosa de nanopartículas de ferro metálico..... | 36 |
| 1.4. O uso de ferro metálico na degradação de compostos orgânicos..... | 39 |
| 1.4.1. Redução..... | 39 |
| 1.4.2. Oxidação..... | 42 |
| 1.5. Contaminantes degradados..... | 43 |
| 1.5.1. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)..... | 43 |
| 1.5.2. Tricloroetileno (TCE)..... | 44 |
| 1.6. Contribuições do presente trabalho..... | 45 |
| 2. OBJETIVOS..... | 46 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 47 |

| | |
|---|----|
| 3.1. Estudo da degradação de 2,4-D..... | 47 |
| 3.1.1. Reagentes..... | 47 |
| 3.1.2. Preparação e caracterização das nanopartículas de Fe ⁰ | 47 |
| 3.1.3. Condições reacionais e de determinação dos analítos..... | 48 |
| 3.2. Estudo da degradação de TCE..... | 49 |
| 3.2.1. Reagentes..... | 49 |
| 3.2.2. Condições reacionais e de determinação dos analítos..... | 50 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 52 |
| 4.1. Estudo da degradação de 2,4-D..... | 52 |
| 4.1.1. Caracterização do Fe ⁰ preparado em laboratório..... | 52 |
| 4.1.2. Influência da concentração de Fe ⁰ e do pH do meio na degradação de 2,4-D..... | 56 |
| 4.1.3. Avaliação do efeito da dissolução do ferro metálico e óxidos/ hidróxidos de ferro residuais do processo de amostragem na porcentagem de degradação e mineralização do 2,4-D..... | 61 |
| 4.1.4. Efeito combinado da adição de ligantes e da variação do pH na degradação de 2,4-D..... | 64 |
| 4.1.5. Efeito da variação da concentração de 2,4-D..... | 78 |
| 4.1.6. Efeito da variação da concentração de Fe ⁰ e de EDTA na degradação de 2,4-D..... | 79 |
| 4.1.7. Efeito da variação da concentração de Fe ⁰ na degradação de 2,4-D no sistema com DTPA..... | 84 |
| 4.1.8. Efeito da adição de diferentes ânions na degradação de 2,4-D promovida por Fe ⁰ / DTPA..... | 88 |
| 4.1.9. Influência do borbulhamento de ar e da velocidade de agitação..... | 93 |
| 4.2. Estudo da reatividade de diferentes nanopartículas de Fe ⁰ | 95 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.1. Degradação de TCE..... | 96 |
| 4.2.2. Geração de H ₂ a partir da reação com a água..... | 100 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 103 |
| 6. REFERÊNCIAS..... | 106 |

INTRODUÇÃO

A questão da contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas últimas décadas em países industrializados, principalmente nos Estados Unidos e na Europa.

No Brasil a realidade não é diferente e esse problema ambiental torna-se ainda mais grave em regiões industrializadas, como é o caso dos Aterros Mantovani e Cetrin no município de Santo Antônio da Posse em São Paulo onde estima-se que foram depositados, durante os anos de 1974 a 1987, cerca de 320 mil toneladas de resíduos sólidos e semi-sólidos de todos os tipos, incluindo borras ácidas, óleos solúveis, solventes, terra diatomácea, soda exausta, lodos de anodização e de galvanoplastias, resíduos químicos, lixo industrial, metais pesados, arsênio e produtos fora de especificação (fraldas e cotonetes, fibras sintéticas e resíduos químicos diversos) pertencentes às cerca de 72 indústrias de vários gêneros de atividades (60 no aterro Mantovani e 12 no aterro Cetrin) que dispunham seus resíduos lá (CETESB, 2012).

Fatos como este, aliados ao aumento considerável do uso de águas subterrâneas em todo o Brasil (21.874 outorgas de direito de uso em dezembro de 2004 *versus* 75.678 em julho de 2010, ANA, 2011), têm levado ao estabelecimento de leis de proteção ambiental cada vez mais rígidas e ao gerenciamento e fiscalização das áreas contaminadas por parte dos órgãos ambientais.

Na vanguarda da fiscalização de áreas contaminadas no Brasil encontra-se a Cetesb, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, que desde 2002 vem disponibilizando a relação de áreas contaminadas em seu site. Como pode-se notar pela figura 1 esta relação tem aumentado paulatinamente ao longo dos anos e mostra um cenário de preocupação uma vez que cada uma destas áreas implica num dano ambiental ou, em caso de exposição humana à contaminação, num risco à saúde pública.

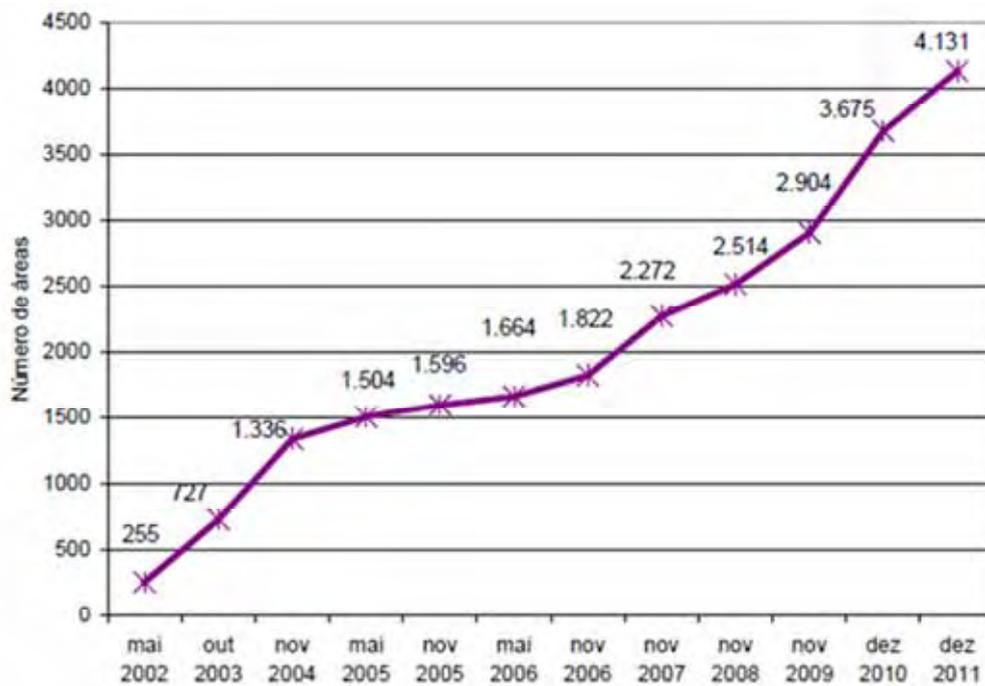


Figura 1 – Evolução do número de áreas contaminadas no estado de São Paulo. Fonte: CETESB, 2012

Uma área contaminada pode ser definida como “uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, como por exemplo, no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções” (CETESB, 2012).

Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e

superficiais, alterando suas características naturais de qualidade e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores (CETESB, 2012).

A maior parte destes contaminantes é biodegradada muito lentamente, permanecendo no ambiente por longos períodos e levando à contaminação do homem, plantas e animais. Isto faz com que haja uma procura por técnicas mais eficazes de remediação ambiental, as quais proporcionem a degradação de tais contaminantes mais rapidamente e de maneiras pouco dispendiosas. Porém, são inúmeras as variáveis envolvidas nos processos de recuperação, a começar pela multiplicidade de produtos químicos e matérias primas manipuladas pela indústria.

1.1. O comportamento de contaminantes orgânicos em subsuperfície

O solo pode ser definido como sendo o material mineral e orgânico não consolidado na superfície imediata da Terra que serve como meio natural para o crescimento das plantas terrestres e pode ser considerado como sendo um sistema cromatográfico multifásico e de múltiplos componentes, em contato com uma fase móvel altamente polar, a água.

Existem diversos critérios de classificação de solos, sendo que o mais genérico deles é o que os diferencia segundo a proporção entre areia, silte e argila presente em sua composição.

Devido à grande diversidade de tipos de solos encontrados em climas tropicais como os existentes no Brasil, em uma mesma região podem ocorrer variações de pH, composição mineral, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica e outros, fazendo com que os solos sejam considerados matrizes extremamente complexas (GHISELLE, 2001).

O comportamento dos contaminantes orgânicos em subsuperfície depende tanto de suas características físico-químicas quanto das características dos principais constituintes do meio. Assim, baseado na densidade relativa de tais contaminantes em relação à água, o grupo de compostos líquidos não miscíveis em água e denominados NAPLs (*nonaqueous phase liquids*), pode ser dividido em LNAPLs (*light nonaqueous phase liquids*), os menos densos, e DNAPLs (*dense nonaqueous phase liquids*), os mais densos que a água. Combustíveis fósseis derivados do petróleo podem ser citados como exemplos de LNAPLs, enquanto que solventes halogenados, creosoto, PCBs e alguns pesticidas são exemplos de DNAPLs (ALLARD et al., 1997; NEWEL et al., 1995).

O tamanho e espessura dos poros, a proporção entre água e ar nos poros e a quantidade de matéria orgânica presente, são exemplos de fatores específicos que afetam a mobilidade do contaminante no solo. Além disso, a solubilidade em água e a volatilidade do composto vão ditar a probabilidade de particionamento deste para a fase gasosa, dissolvida ou livre (composto puro), no solo.

Considerando-se apenas a densidade do poluente, pode-se afirmar que os LNAPLs migram verticalmente através do solo, a partir de uma fonte superficial e por gravidade, através da zona não saturada. Ao atingir o lençol freático essa fase livre do LNAPL permanece sobre a franja capilar ou flutuando sobre a coluna d'água, gerando uma pluma de contaminação. Parte dessa pluma acaba se dissolvendo pelo contato permanente com a água e gerando uma pluma de fase dissolvida na água subterrânea (figura 2) (NEWELL et al., 1995).

Quando a quantidade de NAPL é muito pequena, todo o contaminante pode ficar retido nos poros como fase residual (saturação). Porém, se a quantidade for grande, os LNAPLs podem acabar se estendendo à zona saturada, ficando retidos na forma de gânglios que são formados pelo processo de aprisionamento destes fluidos pelos poros e

gerados a partir da variação sazonal do nível d'água local. Esses gânglios permanecem no interior do solo como fase residual, de difícil remoção e localização, mantendo-se como uma fonte contínua de contaminação ao se dissolverem na água subterrânea (FERREIRA et al., 2004).

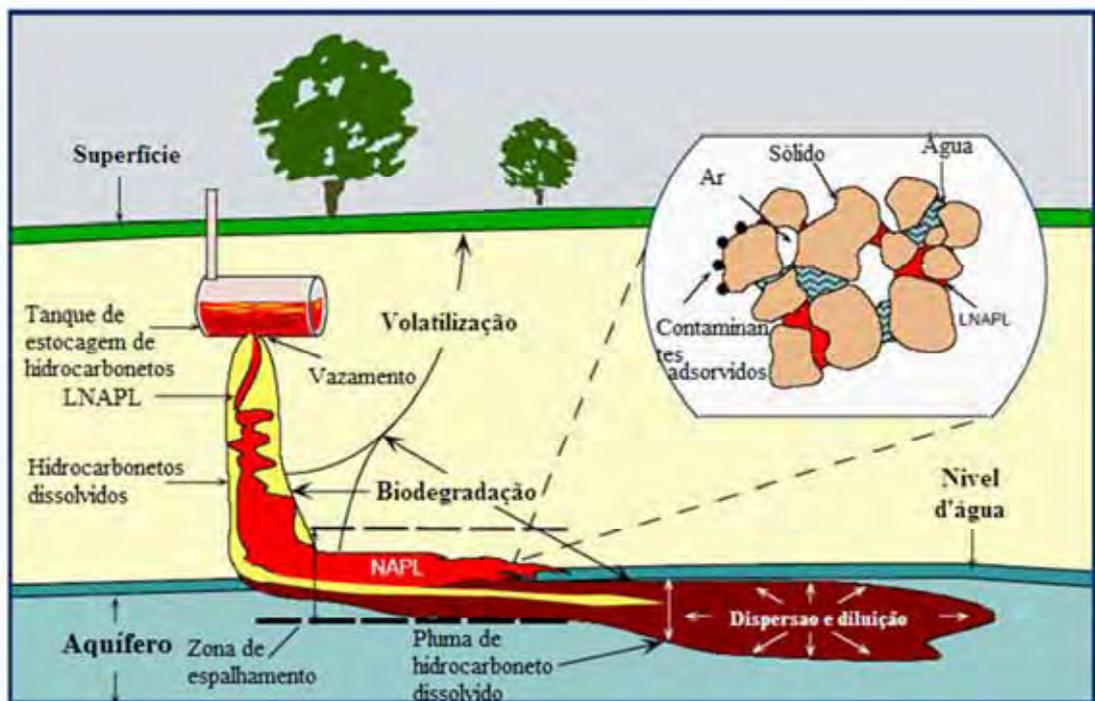


Figura 2 – Comportamento de um contaminante orgânico imiscível e menos denso que a água (LNAPL) após um vazamento em subsuperfície. Adaptada de: <http://oceanworld.tamu.edu/resources/environment-book/groundwaterremediation.html>

Para os DNAPLs, quando a saturação residual não os esgota, estes continuam a migrar verticalmente pelo aquífero até encontrar uma ou várias camadas de baixa permeabilidade. Se tais camadas são descontínuas e formam bacias, os DNAPLs tendem a se acumular formando reservatórios suspensos e continuam a migrar lateralmente até que uma depressão impermeável os imobilize ou sejam esgotados pela saturação residual. Os componentes solúveis irão se particionar da saturação residual e dos reservatórios,

mostrando que a migração vertical de tais compostos resulta na liberação da fase solúvel e contaminação da água subterrânea através de toda a espessura do aquífero. Os DNAPLs podem ainda romper a estrutura da camada de baixa permeabilidade e penetrar através de fissuras ou fraturas de aquíferos fraturados, atingindo grandes profundidades, o que torna sua remediação muito mais difícil (figura 3)(HULING e WEAVER, 1991; KRAM et al., 2001).

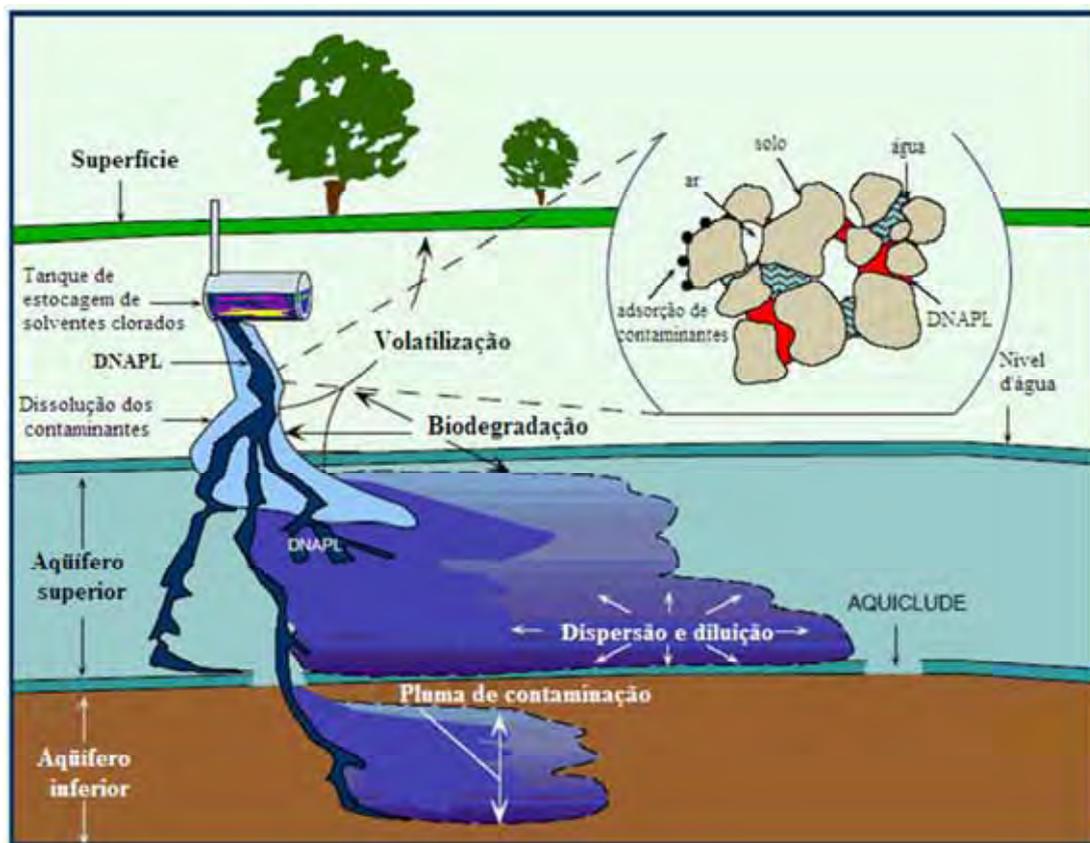


Figura 3 - Comportamento de um contaminante orgânico imiscível e mais denso que a água (DNAPL) após um vazamento em subsuperfície. Adaptada de: <http://oceanworld.tamu.edu/resources/environment-book/groundwaterremediation.html>

De uma maneira geral, os NAPLs podem ser retidos, transformados ou transportados através de processos como a adsorção e a absorção, que estão relacionadas com o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) do contaminante e com a quantidade de matéria orgânica presente no solo (SEMPLE et al., 2001). De fato, vários trabalhos já

demonstraram que a matéria orgânica presente no solo tem papel fundamental na retenção dos poluentes (CHIOU et al., 1998; JOHNSEN et al., 2005). Tanto os ácidos húmicos quanto os fúlvicos são considerados como os constituintes responsáveis pela solubilização de poluentes hidrofóbicos em água, pois estes ficam associados à região apolar dos ácidos, que passam a funcionar como surfactantes (CHIOU et al., 1986; CHIOU et al., 1987).

1.2. Técnicas de remediação de áreas contaminadas

Em geral, as tecnologias para tratamento de solos contaminados com compostos orgânicos recaem em três categorias: imobilização do contaminante, separação e destruição deste.

As tecnologias de imobilização consistem na criação de barreiras físicas (envelopamento geotécnico) para evitar a migração dos contaminantes e são bastante utilizadas no mundo devido à sua grande praticidade e baixo custo. Porém, este método simplesmente isola o contaminante evitando que o mesmo possa se espalhar e causar maiores danos ao meio ambiente e à saúde humana, atingindo cursos d'água superficiais ou subterrâneos. Além disso, geralmente existe um limite de espaço físico destinado ao armazenamento dos resíduos e o aumento descontrolado na produção destes pode se tornar um grande transtorno. Vide por exemplo o problema dos lixões e aterros sanitários na cidade de São Paulo.

A separação consiste em se extrair o contaminante para uma fase de gerenciamento mais fácil (líquida ou gasosa) ou para uma fase mais concentrada, reduzindo o volume do material a ser remediado ou disposto (KOUSTAS e FISCHER, 1998). Dentro da categoria de separação existem a lavagem do solo, extração com solvente, dessorção térmica e extração com fluido supercrítico.

Nos processos de lavagem do solo e extração com solvente, a remoção da porção afetada deste e sua lavagem são feitas com solventes adequados para cada tipo de contaminante, como por exemplo, com detergentes para óleos e derivados de petróleo ou quelantes para metais pesados. A principal desvantagem desse tipo de processo é que, embora hajam equipamentos adequados para tal finalidade, eles são muito grandes, exigem grande número de pessoal especializado e, principalmente, geram quantidades enormes de resíduos líquidos contaminados.

Já na dessorção térmica o processo mais utilizado é a injeção de vapor d'água no solo através de tubulações. Neste caso, o vapor a alta temperatura arrasta os contaminantes, extraíndo-os do solo e sendo em seguida sugados por pontos de vácuo e enviados para filtros ou condensadores para receber, posteriormente, o tratamento adequado (USEPA, 2012).

Na extração com fluído supercrítico é passado, através do solo contaminado, um gás à alta pressão (400 bar) e temperatura (150° C) que arrasta consigo os contaminantes e que é então recolhido da mesma forma que o vapor d'água. Geralmente o fluído escolhido é o CO₂ devido à sua baixa toxicidade (YU et al., 1990).

Apesar destas diferentes formas de extração, a mais utilizada (~ 24% dos casos de remediação) no estado de São Paulo é a conhecida por “pump-and-treat”, onde tanto o LNAPL quanto o DNAPL são bombeados para fora do aquífero sendo armazenados em material absorvedor (carvão, por exemplo) e enviados para incineração ou aterro controlado. Nesta técnica consegue-se recuperar somente a fase livre, ficando para trás, na fase dissolvida e residual, parte do contaminante orgânico que geralmente se encontra em concentrações muito acima das permitidas por legislação. Um bombeamento por tempos mais longos promoveria uma melhora na remediação do local pois permitiria a retirada da

fase dissolvida, entretanto a eficiência deste processo depende da taxa de dessorção e solubilização dos contaminantes em água, o que implica em períodos de tempo extremamente longos e custos altíssimos com o monitoramento e bombeamento da área, tornando inviável a remediação total da área.

As técnicas de tratamento destrutivas são aquelas que visam a total mineralização dos contaminantes, convertendo-os em água, gás carbônico e íons inorgânicos. Porém, nem sempre este resultado é alcançado e assim compostos intermediários podem ser formados, cuja toxicidade seja maior que a do composto original, daí a necessidade da identificação dos metabólitos ou produtos de degradação.

No caso da incineração, por exemplo, observou-se a formação de dioxinas e furanos, altamente tóxicos e cancerígenos, quando da combustão de PCBs em temperaturas moderadas. Para evitar isso, alguns requisitos devem ser cumpridos para o uso de incineradores tais como a instalação de filtros e melhor controle da temperatura e concentração de oxigênio, o que encarece muito o sistema tornando-o menos vantajoso (RAHUMAN et al., 2000; SAKAI et al., 2001).

Dentre as técnicas de tratamento destrutivas tem-se os processos biológicos e os processos de oxidação avançados.

1.2.1 Biorremediação

A biorremediação consiste na destruição ou transformação de poluentes ambientais do solo, efluentes e resíduos, utilizando para isso certos organismos vivos, em geral microrganismos tais como bactérias e fungos (ATLAS, 1995).

A biodegradação dos contaminantes pode ocorrer de duas formas: a mineralização e a biotransformação, sendo que esta última consiste na degradação incompleta com a geração de subprodutos estáveis que podem ou não ser tóxicos.

Diversas bactérias são capazes de utilizar compostos tóxicos como única fonte de carbono e energia como, por exemplo, os gêneros *Pseudomonas*, *Flavobacterium* e *Mycobacterium sp* no tratamento de hidrocarbonetos polinucleares (PAHs). Isto é possível devido à grande capacidade de mudança e adaptação das bactérias frente a situações de estresse. Entretanto, para que elas desenvolvam esta capacidade é necessário um período de adaptação que pode variar de horas até anos. Este período é necessário para que haja a indução de novas enzimas que serão responsáveis pela degradação (WILSON e JONES, 1993).

Para se tentar contornar esse problema, tem-se utilizado bactérias inoculadas provenientes de regiões com histórico de contaminação com os mesmos compostos a serem degradados ou ainda, bactérias comercialmente disponíveis que tenham sido desenvolvidas para a degradação de contaminantes específicos. Tais microrganismos já estão adaptados às áreas contaminadas e, portanto podem diminuir o tempo de tratamento (ASGARI et al., 1994; COMEAU et al., 1993). O uso deste recurso porém é limitado pelos órgãos ambientais uma vez que tais microrganismos adaptados irão competir com e alterar a flora microbiana local.

Além disso, a adição de nutrientes tais como nitrogênio e fósforo podem aumentar bastante a eficiência da remediação, como pôde ser observado em San Jacinto River, sudeste do Texas (USA), onde até 95% dos hidrocarbonetos provenientes de um vazamento de petróleo foram biodegradados pela flora natural devido à sua adaptação e à grande quantidade de nutrientes (MILLS et al., 2003).

Na verdade, a complexidade dos processos metabólicos necessários à degradação leva à formação de consórcios com bactérias de diferentes gêneros e espécies, cada uma especializada em degradar uma ou várias frações do contaminante derramado e em condições de oxidação diferentes. Porém, a degradação do contaminante não significa um bom resultado, pois há casos em que o metabólito formado é muito mais tóxico e móvel do que o contaminante inicial. É o caso, por exemplo, da degradação anaeróbia de TCE e PCE por microorganismos que leva ao acúmulo de cloreto de vinila, mais tóxico e mais volátil que os compostos originais. Neste caso, geralmente, há uma alteração do processo de remediação para estimular a degradação aeróbia do cloreto de vinila, pois esta é muito mais eficiente (USEPA, 2000).

1.2.2. Fitorremediação

A fitorremediação é uma técnica que objetiva a descontaminação do solo e da água utilizando-se como agente de descontaminação as plantas. É uma alternativa aos métodos convencionais de bombeamento e tratamento da água ou remoção física da camada contaminada de solo, sendo vantajosa principalmente por apresentar potencial para tratamento *in situ* e ser economicamente viável. Além disso, após extrair o contaminante do solo, a planta armazena-o para metabolização subsequente, podendo em alguns casos transformá-lo em produtos menos tóxicos ou inócuos (USEPA, 2001). A fitorremediação pode ser empregada em solos contaminados por substâncias inorgânicas e/ou orgânicas. Resultados promissores já foram obtidos para contaminação por metais pesados (CHANEY et al., 1997), hidrocarbonetos de petróleo, agrotóxicos, explosivos, solventes clorados e resíduos industriais (USEPA, 2001; WILLIAMS, 2002).

O uso da fitorremediação é baseado na seletividade, natural ou desenvolvida, que algumas espécies exibem a determinados tipos de compostos ou mecanismos de ação. Esse fato é de ocorrência comum em espécies agrícolas e daninhas, tolerantes a certos herbicidas. Uma vez na planta, os compostos orgânicos podem ser volatilizados e/ou sofrer algum grau de transformação nas células das plantas antes de serem isolados em vacúolos ou ligarem-se a estruturas celulares insolúveis como a lignina, onde são então acumulados.

Entretanto, como no caso da biorremediação, o tratamento pelo uso de plantas também requer um tempo longo para um resultado eficiente, geralmente mais de uma estação de crescimento, além de ser restrita à área de contaminação que está dentro da zona de alcance do sistema radicular da planta, entre outros (PIRES et al., 2003).

Embora ainda incipiente no Brasil, já existem estudos sobre algumas espécies agrícolas cultivadas e espécies silvestres ou nativas da própria área contaminada, com o objetivo de selecionar espécies eficientes na fitorremediação do solo.

O atual interesse nesta área, além de, é claro, a busca de novas espécies, é o uso da super-expressão de genes provenientes de plantas e bactérias resistentes em plantas transgênicas, de forma a aumentar a capacidade de remediação (MEAGHER, 2000).

1.2.4. Processos de Oxidação Avançados

Os processos de oxidação avançados (POA) têm como principal característica a geração de radicais hidroxila (HO^\bullet), que são fortemente oxidantes e reagem rápida (reações controladas por difusão, $10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, seja pela adição eletrofílica a alcenos ou anéis aromáticos, ou por abstração de um átomo de hidrogênio de compostos saturados (RAVIKUMAR e GUROL, 1994; WATTS, 2000). Como resultado, tem-se a formação de radicais orgânicos que reagem com

o oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem levar à formação de espécies inócuas, tipicamente CO₂ e H₂O.

Vários processos de produção de radicais hidroxila têm sido utilizados para o tratamento de efluentes industriais e remediação de solos contaminados por compostos orgânicos.

O uso de peróxido de hidrogênio na presença de radiação UV, que gera dois radicais hidroxil por molécula de H₂O₂, levou à completa degradação de compostos tais como 1,4-dioxano, pentaclorofenol, 2-clorobifenil e fenol (TIBURTIUS *et al.* 2004).

A decomposição de H₂O₂ na presença de íons Fe²⁺ também leva à formação de HO[•] pela conhecida reação de Fenton. Seu uso foi feito para a degradação de pentaclorofenol e tricloroetileno, com liberação estequiométrica de íons cloreto, em areia contendo ferro (RAVIKUMAR e GUROL, 1994). Em um outro experimento utilizou-se a reação de Fenton para se verificar a degradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo em um solo arenoso (85,6% de areia). Neste caso, porém, observou-se que tal método é eficiente para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) com degradação de mais de 99%, mas muito menos eficiente para hidrocarbonetos alifáticos e de cadeia longa, como o dodecano (20% de degradação), também presentes na gasolina (WATTS, 2000).

O ozônio, por ser um oxidante enérgico, é também muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos. A reação com o ozônio, entretanto, pode ocorrer por 2 mecanismos distintos: diretamente (adição eletrofílica ou cicloadição) ou indiretamente, através do HO[•] gerado na sua decomposição (RAVIKUMAR e GUROL, 1994).

A ozonização tem sido uma técnica de remediação *in situ* bastante utilizada para hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) uma vez que o ozônio alcança grande penetração no solo, mesmo em materiais geológicos diferentes, a partir do poço de injeção e, além

disso, consegue degradar fenantreno (>95%) e criseno (50%), que por serem altamente hidrofóbicos são particionados para a matéria orgânica do solo, onde têm sua reatividade reduzida (MASTEN e DAVIES, 1997).

Um outro método de remediação de águas subterrâneas que tem sido bastante utilizado, é a construção de barreiras reativas permeáveis que possibilitam o tratamento físico, químico ou biológico da fase dissolvida *in situ*, através do uso de materiais reativos, como ferro zero e turfa, e de processos que promovem a precipitação, adsorção, oxidação/redução, troca iônica, ou ainda, a biodegradação dos contaminantes (McGOVERN et al., 2002; SIMON et al., 2002).

A construção destas barreiras é feita de forma que o material reativo é colocado em trincheiras alocadas no caminho percorrido pela fase dissolvida, de modo a forçar a passagem desta pela barreira (Fig. 4). As barreiras podem ainda ser construídas segundo dois padrões, um contínuo no qual a fase dissolvida passa por toda a secção exposta da barreira e um chamado de “funnel-and-gate”, no qual o fluxo d’água é direcionado para secções especiais da barreira onde irá ocorrer o tratamento.

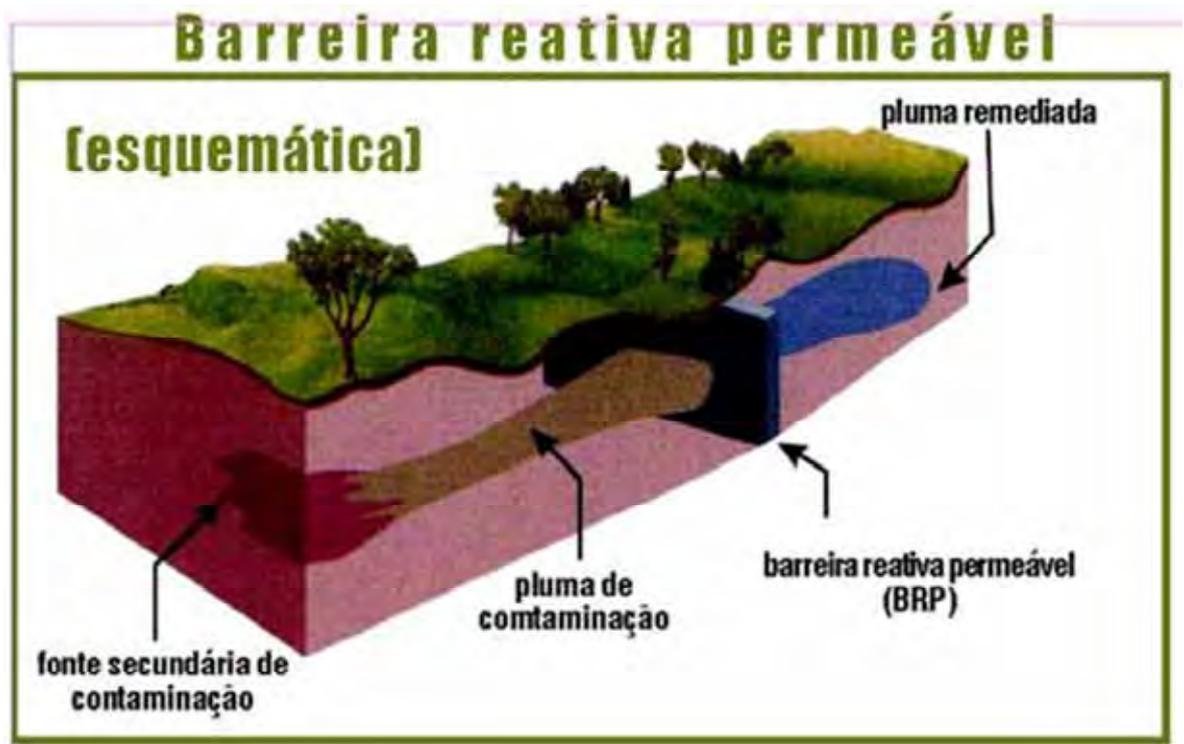


Figura 4 – Desenho esquemático do funcionamento de uma barreira reativa contendo, por exemplo, ferro metálico.

Embora os custos reportados para o uso de barreiras reativas sejam 50 % menores que aqueles calculados para sistemas de “pump-and-treat”, sua eficiência dependerá do tempo de residência e da taxa de reação do contaminante na barreira e do perfeito conhecimento da hidráulica do local e do dimensionamento da pluma de contaminação, de forma que sua construção consiga captar toda a área afetada. Além disso, por ser um processo passivo, a barreira reativa depende da dissolução e do transporte do NAPL pela água subterrânea para o tratamento, o que aumenta o tempo de remediação da área além de seus custos com monitoramento (QUINN et al., 2005; McGOVERN et al., 2002).

Numa tentativa de redução de custo e tempo de remediação de áreas contaminadas por compostos organoclorados, como PCE e TCE, por exemplo, diversos grupos têm desenvolvido nanopartículas de ferro metálico, cuja finalidade é a redução química destes contaminantes (LOWRY e JOHNSON, 2004; ZHAN et al., 2008; ZHANG e ELLIOT,

2006). Porém, devido ao diminuto tamanho das partículas, este material seria injetado no solo e transportado pela água subterrânea, em vez de ser usado para preenchimento de barreiras, o que permitiria uma maior eficiência no tratamento da área, como ilustra a figura 5 (HENN e VADDILL, 2006; MACÉ et al., 2006).

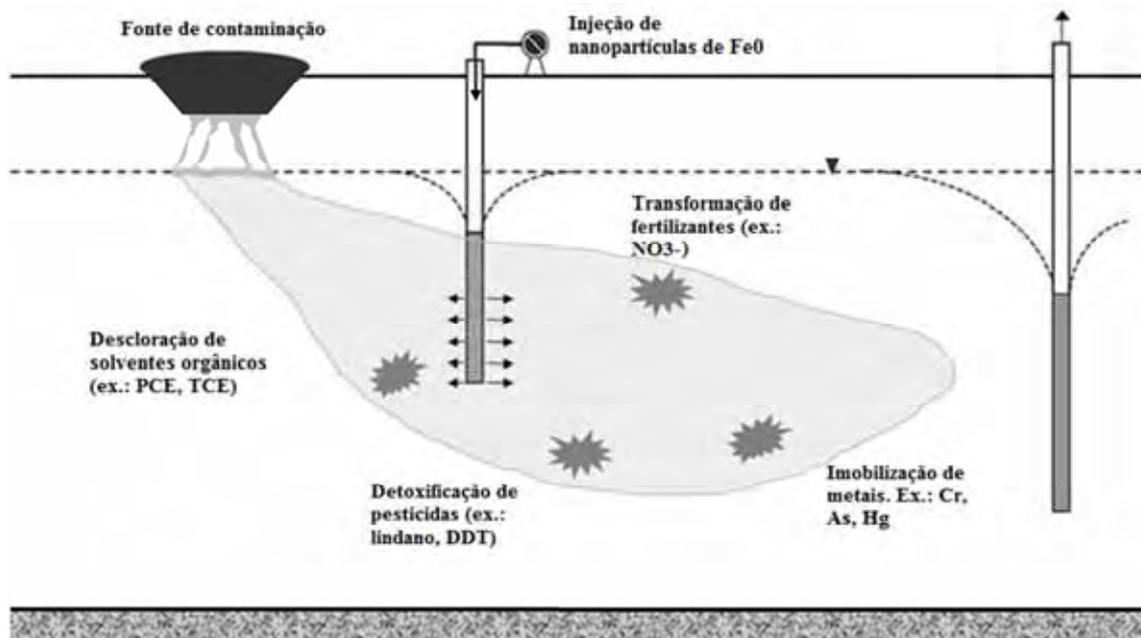


Figura 5 – Representação esquemática de um sistema de introdução de nanopartículas de Fe^0 para remediação de uma área contaminada

Duas potenciais vantagens deste material nanoparticulado frente ao ferro metálico geralmente usado nas barreiras reativas é que ele pode ser utilizado para remediar aquíferos mais profundos, visto que a contaminação por DNAPLs pode alcançar mais de 300 metros de profundidade enquanto que o limite para a construção das barreiras é de 35 metros de profundidade. Além disso o ferro nanoparticulado possui reatividade bem mais elevada devido à sua maior área superficial, promovendo a redução dos contaminantes de forma mais rápida e eficiente (QUINN et al., 2005).

Entretanto, a plena aplicação desta tecnologia ainda esbarra em alguns problemas práticos como a mobilidade das nanopartículas em subsuperfície e a durabilidade e

reatividade do material ao longo do período de remediação (ZHANG e ELLIOT, 2006), como discutido mais à frente.

1.3. Propriedades físico-químicas e comportamento em solução aquosa de nanopartículas de ferro metálico

À medida que uma partícula tem seu tamanho diminuído, sua área superficial e sua reatividade são aumentadas proporcionalmente, uma vez que a porção reativa de uma partícula é a sua superfície. Entretanto, quando lidamos com partículas de tamanho nanométrico, determinadas propriedades físicas e químicas, diferentes daquelas apresentadas pelos mesmos materiais em tamanhos maiores, começam a reger o seu comportamento (SELLERS, 2009).

Por exemplo, quando consideramos uma suspensão aquosa de nanopartículas, estas ficam flutuando na água no início da preparação, no entanto, conforme passa-se o tempo e devido ao processo de fisiosorção (adsorção entre diferentes partículas resultante da ação das forças atrativas de van der Waals), elas começam a sedimentar.

Considerando que uma preparação de nanopartículas em suspensão não é uniforme do ponto de vista do tamanho de suas partículas, comportamentos diferentes são esperados para cada uma delas. Quanto maior o tamanho da partícula, maior a força de sedimentação (F_{\downarrow}), que é dependente da gravidade (g), do volume da partícula (V_x) e de sua densidade (ρ_x) e da densidade do fluido onde ela está (ρ_f) (MacKAY e HENRY, 2009):

$$F_{\downarrow} = V_x g (\rho_x - \rho_f)$$

Porém, tratando-se de partículas de tamanho menor do que 100 nm, a velocidade de sedimentação tem magnitude semelhante às taxas de movimento Browniano, o que torna a

suspensão formada por tais partículas estável. Este tipo de sistema é conhecido por sol e quando ocorre em sistema aquoso é denominado de hidrosol.

Embora não seja uma solução verdadeira, é possível estimar uma solubilidade aparente (k_{as}) para as nanopartículas, desde que o processo de fisiosorção não esteja ocorrendo e que a suspensão seja estável devido à baixa cinética de sedimentação.

$$k_{as} = \frac{[X]_{aq}}{[X]_s}$$

onde $[X]_{aq}$ representa a concentração da nanopartícula no hidrosol e $[X]_s$ a concentração no sólido, forma não-sol.

Assumindo-se que as partículas estejam na dimensão nanométrica, o fator temperatura influencia a taxa de sedimentação, influenciando dessa forma a concentração de nanopartículas suspensas no equilíbrio:

$$[X]_{aq} = e^{\frac{V_x g (\rho_x - \rho_{aq}) \cdot 1.10^{-4}}{2kT}}$$

sendo V_x o volume da partícula, g a gravidade, ρ_x a densidade da partícula, ρ_{aq} a densidade da água, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A partir desta equação percebe-se que a concentração de partículas suspensas é função de seus tamanhos e da temperatura do sistema. A figura 6 mostra a projeção da quantidade de partículas de ferro metálico (Fe^0) em suspensão num sistema aquoso de acordo com o tamanho destas.

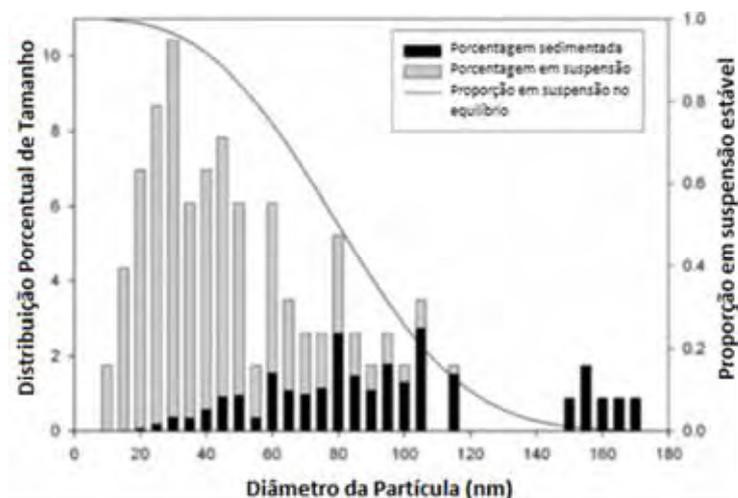


Figura 6 - Projeção da quantidade de partículas de ferro metálico (Fe⁰) em suspensão num sistema aquoso em função do tamanho das partículas segundo MacKAY e HENRY, 2009.

A agregação das nanopartículas, que interfere diretamente no seu tamanho e na taxa de sedimentação, é, segundo a teoria DLVO da química de superfícies, resultado do balanço entre as forças repulsivas, decorrentes da formação da dupla camada elétrica (Stern) na superfície carregada da partícula e que pode ser avaliada através do potencial zeta (ζ), e as forças atrativas (van der Waals). Há ainda a ação da força de solvência, a qual influencia a agregação de acordo com a espontaneidade da reação de solvatação (dispersão) das partículas (MacKAY e HENRY, 2009).

Sun et al, 2006 realizaram a caracterização de nanopartículas de Fe⁰ sintetizadas a partir da redução de Fe²⁺ (oriundo do FeSO₄) com NaHBO₄. Neste trabalho foi observado um tamanho médio de partículas de 70 nm ou 105 nm, de acordo com a técnica utilizada, e também a presença de cerca de 56 % de FeO na amostra quando deixada em água por um período de 3 dias. Em amostras recém sintetizadas a quantidade de Fe⁰ é estimada em sendo maior que 80 %.

Uma vez que a reação com água ocorre na superfície, é proposto um modelo no qual a partícula tem um núcleo composto por ferro metálico e uma camada externa

composta de FeO e FeOOH, como resultado de hidroxilação. Desta forma, tais nanopartículas apresentam carga superficial positiva, o que é reforçado pelo resultado do ponto isoelétrico (pH no qual a partícula não apresenta carga superficial) calculado (pH ~8,3). Isto quer dizer que em pHs inferiores a 8,3 a partícula apresenta carga positiva e em pHs superiores a este valor carga negativa (SUN et al., 2006).

Buscando compreender o comportamento físico-químico de nanopartículas de Fe⁰ em solução aquosa, PHENRAT et al. (2007) estudaram a agregação e a sedimentação de tais partículas em meio tamponado com bicarbonato de sódio em pH 7,4. Utilizando nanopartículas preparadas 5 meses antes pela empresa Toda Kyogo, foi observado que apesar da presença de óxidos de ferro (apenas 14 % era Fe⁰) na superfície das partículas, o que produz carga positiva gerando uma barreira energética que deveria conferir estabilidade à dispersão, estas acabavam por se agregar e sedimentar (depois de 30 minutos para concentrações de 60 mg/L) em formato de cadeias com até 50 µm de comprimento. Este comportamento pôde ser atribuído à magnetização das nanopartículas, devido à presença de momentos de dipolo magnéticos permanentes, que fazem com que a energia de interação seja dominada pela atração magnética e a barreira energética de repulsão não mais prevaleça.

1.4. O uso de ferro metálico na degradação de compostos orgânicos

1.4.1. Redução

O ferro metálico tem sido largamente estudado e aplicado em campo como material reativo para barreiras permeáveis. Neste caso, ele tem sido usado como agente redutor no tratamento de plumas de contaminação de Cr(VI), U(VI) (CUNDY et al., 2008) e de

compostos orgânicos halogenados (DNAPL) como tricloroetileno e percloroetileno (TCE e PCE) (PHENRAT et al., 2007).

O par redox formado pelo ferro metálico (estado de oxidação zero, Fe^0) e o íon ferroso (estado de oxidação +2, Fe^{2+}), possui um potencial padrão de redução igual a $-0,440\text{V}$:



Este valor mostra que o Fe^0 é um agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias tais como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos e oxigênio, além de compostos organoclorados e nitroaromáticos (PEREIRA e FREIRE, 2005). A corrosão do ferro zero é um processo eletroquímico no qual a oxidação de Fe^0 a Fe^{2+} é a semi-reação anódica, sendo que a reação catódica associada varia de acordo com a reatividade das espéciesceptoras de elétrons presentes no meio.

Em meio aquoso puramente anóxico, os aceptores são H^+ e a água (H_2O), cujas reduções produzem OH^- e H_2 segundo as reações abaixo:



Já em condições aeróbias a semi-reação catódica envolve o oxigênio comoceptor de elétrons:



Em ambos os casos ocorre o aumento do pH da solução pela liberação dos íons OH^- , o que acarreta na diminuição da velocidade de reação com a espécie de interesse devido à precipitação de hidróxidos, carbonatos e/ou sulfatos de ferro, de acordo com a composição

da água subterrânea em questão. Estes precipitados acabam por recobrir a superfície do ferro metálico diminuindo a condutividade hidráulica da barreira e dificultando o contato entre o contaminante e o metal, impossibilitando assim a ocorrência da reação. Este processo é denominado de passivação (CUNDY et al., 2008; PHENRAT et al., 2007).

Visando aumentar a eficiência da redução de compostos organoclorados, diversos trabalhos têm sido publicados, onde tanto a diminuição do tamanho das partículas de ferro zero quanto a modificação de sua superfície têm demonstrado bons resultados (LOWRY e JOHNSON, 2004; PHENRAT et al., 2007; SALEH, 2005).

LOWRY e JOHNSON, 2004, por exemplo, compararam a eficiência deste metal nas escalas de micro e nanômetros na descloração de alguns congêneres de bifenilas policloradas (PCB) em solução e observaram que enquanto o ferro em microescala não conseguiu reagir em um período de até 180 dias, o nanoparticulado reduziu parcialmente as PCB testadas num período de 45 dias. Essa maior reatividade, atestada também para outros contaminantes como benzoquinona e tetracloreto de carbono, é atribuída à sua maior área superficial específica, que poderia conter uma maior densidade de sítios reativos disponíveis para a redução, quando comparada com ferro zero microparticulado (NURMI et al., 2005).

Já com o intuito de diminuir o processo de passivação do ferro quando exposto ao ar, e desta forma aumentar seu tempo de vida útil, pesquisadores têm modificado a superfície deste metal ancorando-o em materiais poliméricos como acetato de celulose (WU et al., 2005) e em polieletrólitos (SALEH et al., 2005) que, além de possibilitar um maior contato com o contaminante orgânico, pelo aumento de sua solubilização, promovem uma maior mobilidade das nanopartículas no solo, de forma a alcançar o alvo desejado mais facilmente e evitando sua aglomeração.

1.4.2. Oxidação

Embora o ferro zero tenha sempre sido estudado com a finalidade de reduzir os compostos orgânicos, uma nova abordagem tem sido explorada, a sua oxidação.

Para que a reação de oxidação dos contaminantes ocorra é necessário que o meio seja aerado, pois a geração do radical hidroxila, apontado como espécie oxidante, depende da presença de oxigênio, como representado nas reações abaixo (FEITZ et al., 2005; NORADOUN et al., 2003).



NORADOUN et al, 2005 observaram a degradação completa de 4-clorofenol e pentaclorofenol em água quando o ferro metálico estava na presença de EDTA e O_2 . Neste caso, ambos os reagentes se mostraram essenciais para a oxidação, de modo que foi apontada a formação de um complexo Fe(II)-EDTA, responsável pela reação com o peróxido de hidrogênio, numa reação de Fenton modificada. O mesmo foi apontado por SANCHEZ et al. (2007) durante a degradação de fenol.

FEITZ et al. (2005) entretanto, estudaram a influência do EDTA na oxidação do ácido benzóico e do herbicida molinato e constataram que há a formação de produtos de degradação de tais compostos mesmo na ausência de EDTA. Porém, verificaram que na presença de $0,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, 50 % a mais destes produtos eram formados. Assim, concluíram que o EDTA não age como um inibidor do processo de passivação do Fe^0 , mas sim que se complexa com o Fe^{2+} , diminuindo a competição pelo radical hidroxila, segundo a reação abaixo (eq. 7), e reagindo com o peróxido de hidrogênio numa reação do tipo Fenton.



Usando a taxa de oxidação de compostos com diferentes afinidades pela superfície do ferro metálico, como a anilina e o fenol, por exemplo, este mesmo grupo investigou o local de formação da espécie oxidante, o radical hidroxila. Contudo, como não conseguiram encontrar uma relação entre a carga do composto testado e a relativa taxa de oxidação, eles sugeriram que a interação direta entre a superfície metálica e o contaminante não é importante para a reação, uma vez que esta se deu mesmo para os compostos não fortemente adsorvidos (JOO et al., 2005).

1.5. Contaminantes degradados

1.5.1. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (figura 7) é um herbicida amplamente usado para controle de plantas daninhas de folha larga em culturas como arroz, soja, milho e cana de açúcar. Devido à sua alta solubilidade em água, quando aplicado no campo em larga escala e de forma difusa, ele pode ser lixiviado abaixo da zona de raiz ou durante a precipitação e, conseqüentemente, contaminar fontes de água ao redor, como aconteceu na Itália, onde 2,4-D foi detectado em águas superficiais, não só durante a aplicação, mas também depois de um longo período de uso (LAGANÀ et al, 2002). Embora seja uma região completamente urbana, recentemente, em São Paulo, também foi detectada a presença de 2,4-D no rio Tietê no trecho que atravessa a capital paulista (CUNHA et al., 2011).

Classificado pela Anvisa, 2012 como extremamente tóxico (Classe I), o 2,4-D tem sido estudado quanto à toxicidade decorrente da exposição ocupacional de adultos. Os resultados destes estudos apontam que o 2,4-D tem efeitos tóxicos no sangue, fígado e rins.

Além disso, exposição oral crônica de animais experimentais resultou em efeitos adversos nos olhos, tireóide, rins, glândulas supra-renais e ovários/ testículos (USEPA, 2007).

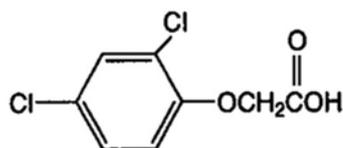


Figura 7 – Estrutura química do ácido 2,4-diclorofenoxiacético

1.5.2. Tricloroetileno (TCE)

O tricloroetileno (figura 8) é um solvente organoclorado usado para remoção de graxa de materiais metálicos, particularmente na indústria automotiva e de maquinário metálico. O TCE é também usado como solvente em adesivos, lubrificantes, tintas, vernizes, pesticidas, podendo ser encontrado em produtos domésticos como removedores de tinta, fluidos para limpeza de tapetes e tira-manchas (USEPA, 2009).

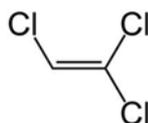


Figura 8 – Estrutura química do tricloroetileno

O TCE é considerado uma substância cancerígena e apresenta alto grau de toxicidade causando efeitos no sistema nervoso central e irritação ocular em pessoas expostas a inalação de concentrações acima de 400 ppm. Concentrações acima de 1000 ppm representam ameaça direta de morte ou conseqüências adversas irreversíveis à saúde, imediatas ou retardadas (JAFFÉ, 2008). Para água subterrânea a Cetesb estabeleceu como valor de intervenção a concentração de 70 ug/L que é a concentração na água subterrânea

acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana (CETESB, 2005).

Por ser um composto mais denso que a água o vazamento de TCE pode levar à contaminação de aquíferos profundos comprometendo a qualidade da água de poços artesianos usados para abastecimento em grandes centros urbanos, como ocorrido na região de Jurubatuba, na capital de São Paulo, considerada uma área contaminada crítica pela Cetesb devido ao seu alto grau de complexidade.

1.6. Contribuições do presente trabalho

Avaliando-se o estado da arte do emprego de ferro zero na remediação ambiental, brevemente descrito acima, este trabalho buscou preencher algumas lacunas na literatura, elencadas a seguir.

Nesta tese foram estudados: o efeito do controle do pH em valores pré-determinados na degradação de 2,4-D; o efeito de diferentes ligantes de ferro na eficiência de degradação de 2,4-D em pHs controlados; comparação entre a degradação de 2,4-D por ferro nano e por ferro microparticulado; efeito de diversos ânions comumente presentes em águas subterrâneas na degradação de 2,4-D promovida por Fe^0 na presença de DTPA. Em meio redutivo comparou-se a eficiência da redução de TCE promovida por três diferentes nanopartículas comerciais em água deionizada e em água subterrânea sintética, avaliando-se também a taxa de corrosão das mesmas pela água.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- estudar a degradação oxidativa do herbicida 2,4-D proporcionada pelo sistema Fe^0/O_2 avaliando-se o efeito da presença e ausência de diferentes ligantes de ferro, pH do sistema, tamanho de partícula do ferro metálico e presença de diferentes ânions.

- comparar a reatividade de diferentes nanopartículas comerciais de Fe^0 frente a redução de TCE e avaliar sua reatividade com a água, processo este que consome o ferro metálico numa reação não desejada resultando num menor tempo de vida do material.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Estudo da degradação de 2,4-D

3.1.1. Reagentes

2,4-D (99%, Sigma-Aldrich), EDTA (grau analítico, Mallinckrodt), 2,4-dichlorophenol (99%, Acros), DTPA (99%, Sigma-Aldrich), metanol (grau cromatográfico, J.T. BAKER), ácido sulfúrico (Synth) e todos os demais reagentes foram usados como comprados, sem qualquer tipo de tratamento especial.

3.1.2. Preparação e caracterização das nanopartículas de Fe⁰

As nanopartículas de ferro metálico foram preparadas por redução de sulfato ferroso por borohidreto de sódio, de acordo com PONDER et al. (2000):



Inicialmente dissolveu-se 27,31 g de FeSO₄.7H₂O em 1 L de água deionizada e em seguida ajustou-se o pH da solução para 6,8 com o auxílio de uma solução 6 mol L⁻¹ de NaOH. Pesou-se 7,43 g de NaBH₄ (excesso de 4 vezes) e dissolveu-se 500 mL de água deionizada. A solução de borohidreto foi então adicionada à solução de sulfato ferroso a uma vazão de 37 mL/ min, sob constante agitação mecânica. Ao final da adição a suspensão contendo Fe⁰ foi deixada por mais 20 minutos sob agitação até que todo o borohidreto reagisse.

A suspensão de Fe⁰ foi deixada em repouso sob a ação de um ímã para facilitar a decantação de todo o material particulado. As nanopartículas de Fe⁰ foram então lavadas por três vezes com água deionizada e saturada com N₂, sendo em seguida armazenadas na concentração de 5 % (m/v) em refrigerador até o momento do uso e por tempo não superior a 15 dias. Durante todo o processo foi tomado o cuidado de não se expor o ferro recém preparado ao ar para evitar sua oxidação.

O tamanho das partículas individuais foi determinado por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM), marca Jeol e modelo: JSM7500F. A análise da composição da superfície das nanopartículas foi feita por espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS) (Sistema de análises SPECS UNI-SECS UHV com radiação de Mg K α - $h\nu = 1253.6$ eV) para amostras de ferro recém preparadas e para armazenadas, em água saturada com N $_2$ e em geladeira, por um período de 15 dias.

3.1.3. Condições reacionais e de determinação dos analitos

Para a realização dos experimentos de degradação utilizou-se uma suspensão (sonicada por 1 minuto para quebrar os agregados metálicos), na concentração desejada de ferro metálico particulado, à qual adicionou-se o agente quelante e o 2,4-D em concentrações finais de 1 mmol L $^{-1}$. A reação foi iniciada pela acidificação do meio até o pH desejado com adição de H $_2$ SO $_4$ 9 mol.L $^{-1}$ e aeração por borbulhamento de ar. A suspensão foi mantida sob agitação magnética em 530 rpm.

Para a determinação do 2,4-D, do 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) e do EDTA uma alíquota de 5 mL de amostra foi retirada, centrifugada e ao precipitado foi adicionado H $_2$ SO $_4$ diluído sendo em seguida levado ao ultrassom até sua completa dissolução. Após a dissolução do Fe 0 as soluções foram misturadas, tiveram seu pH ajustado para 2, sendo então avolumadas para 10 mL com água Milli-Q. A quantificação de 2,4-D e de 2,4-DCF foi feita por cromatografia líquida (HPLC) usando-se uma coluna de fase reversa (C18) e fase móvel 65:35 metanol com 1% ácido acético:água, com vazão de 1 mL.min $^{-1}$ e detecção em 230 nm.

A quantificação de EDTA foi realizada também por HPLC usando-se uma coluna C18 com fase móvel 100% tampão acetato 50 mmol L $^{-1}$ pH 4,5 com 12,2 mmol L $^{-1}$ de

brometo de tetraetilamônio, com vazão $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e detecção em 258 nm, de acordo com VENEZKY e RUDZINSKI (1984).

A mineralização dos compostos foi avaliada através da determinação de carbono orgânico total (COT) (Shimadzu - TOC 5000A) imediatamente após a preparação da amostra.

Para se estudar o efeito da presença de diferentes ânions a acidificação do sistema foi feita pela adição de 100 μL de ácido perclórico em vez de ácido sulfúrico.

3.2. Estudo da degradação de TCE

3.2.1. Reagentes

O tricloroetileno (99,5+%) utilizado foi da marca Aldrich. Os padrões de etano (100 ppm), eteno (99,1 ppm) e hidrogênio (5,09%) foram comprados da Alltech. HCl, NaCl, NaHCO_3 , Na_2HPO_4 e Na_2SO_4 foram comprados da Fisher Scientific.

As nanopartículas de Fe^0 utilizadas foram:

Nanofer 25: Ferro metálico em suspensão aquosa obtido pela redução da ferridrita, com tamanho médio de 50 nm e área superficial de $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Fornecido pela NanoIron LTD;

Nanofer 25S: idênticas à nanofer 25, porém cobertas com ácido poliacrílico como estabilizante. Fornecido pela NanoIron LTD;

Z-Loy: material submicrométrico, com a estrutura de um compósito contendo um núcleo cerâmico recoberto por ferro metálico. Possui área superficial típica de $\sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de 200 nm. É fornecido em forma de suspensão em propileno glicol. Fornecido pela On Materials;

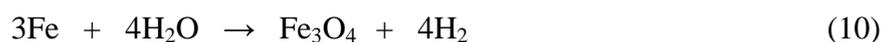
3.2.2. Condições reacionais e de determinação dos analítos

Os reatores foram preparados em batelada da seguinte forma: uma certa quantidade de nanopartículas era pesada em um frasco de 70 mL que era semipreenchido com 30 mL de água deionizada ou subterrânea sintética (concentração final de 2,5 mmol L⁻¹ NaHCO₃, 0,5 mmol L⁻¹ NaCl, 0,5 mmol L⁻¹ Na₂HPO₄ e 0,5 mmol L⁻¹ Na₂SO₄) e deareada dentro de uma glovebox. Os frascos eram fechados com miniválvulas inertes, de modo a evitar vazamento de gases, e colocados em um rotor do tipo “end-over-end” por vários dias. Uma solução estoque de 1100 ppm de TCE em metanol foi usada para fornecer uma concentração inicial de 5 ppm de TCE. Após períodos apropriados amostras de gás de 100 uL eram retiradas e injetadas em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (CG-FID - modelo HP 6890), para análise de TCE, ou num cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica (CG-TCD - modelo Shimadzu GC-14A), para análise de H₂. Ao final do experimento os frascos eram abertos e o pH final medido.

A concentração real de ferro metálico nas nanopartículas era medida pela geração de H₂ induzida pela adição de ácido clorídrico, de acordo com a reação:



A taxa de geração de hidrogênio foi calculada com base na porcentagem de Fe⁰ consumido e considerando, devido ao longo período de tempo de reação, a transformação de Fe⁰ em magnetita (REARDON et al., 2008), como mostra a reação a seguir:



Para a determinação de TCE, etano e eteno foi utilizada uma coluna GS-Q plot (30m x 0.53 mmol L⁻¹, Alltech). As amostras eram injetadas em modo splitless a 250 °C. A temperatura do forno era mantida a 50 °C por 2 min, seguindo-se uma rampa a 40

°C/min até 220 °C, ficando nessa temperatura por mais 2 minutos. Vazão de gás na coluna: 4,8 mL/min. Temperatura do detector: 250 °C.

Para a determinação de hidrogênio foi usada uma coluna empacotada HayeSep D (de 1/8 pol x 10 m, Alltech). Argônio foi usado como gás de arraste (13 mL/ min). A temperatura no inlet era de 120 °C e a do forno era constante e igual a 30 °C, sendo a temperatura do detector igual a 120°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo da degradação de 2,4-D

4.1.1. Caracterização do Fe⁰ preparado em laboratório

Usando a análise por FEG-SEM, foi possível determinar o tamanho das partículas individuais, de morfologia esferoidal, que variaram de 25 a 120 nm e tamanho médio de 75,6 nm, com a formação de agregados maiores que 1 μm (Fig. 9). A área superficial das nanopartículas, calculada considerando a densidade do ferro igual a $7800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, indica um valor de $10,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ enquanto que a literatura indica $21,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (PONDER et al, 2000).

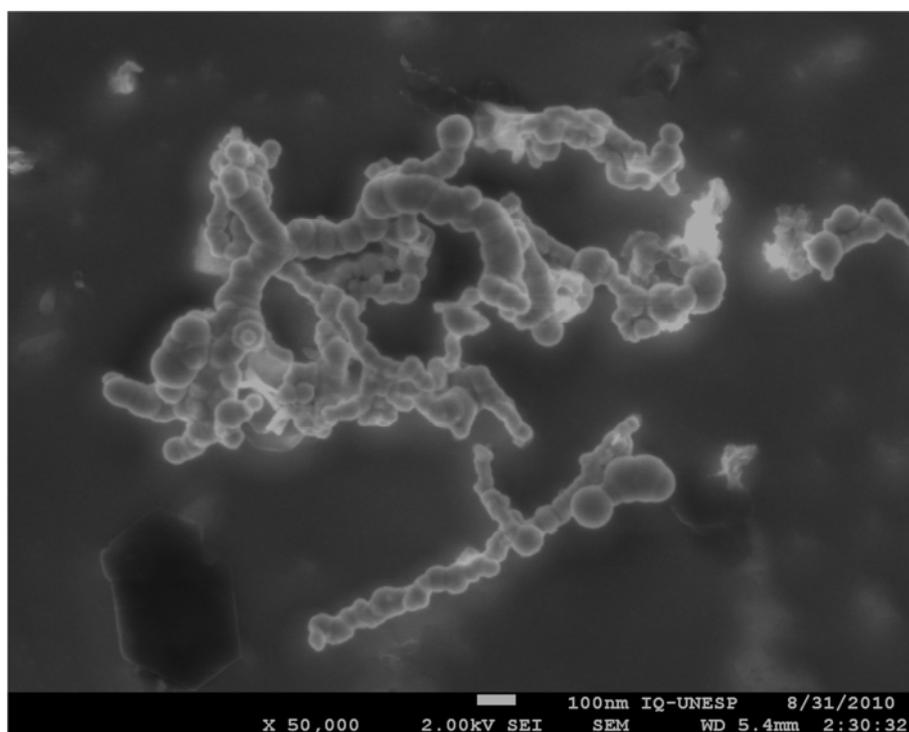


Figura 9 – Imagem das nanopartículas de ferro metálico obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra recém preparada.

Procurando verificar a estabilidade das nanopartículas armazenadas em água, fez-se a caracterização por XPS de duas amostras de Fe^0 , uma recém preparada e outra armazenada em água saturada com nitrogênio e em geladeira pelo período de 15 dias.

As figuras 10 e 11 mostram a varredura total e uma ampliação na região correspondente ao ferro. Pode-se observar que ambas as amostras apresentam picos referentes aos átomos de boro e sódio, derivados dos reagentes usados na síntese, além de oxigênio, também proveniente da síntese, porém também indicando a presença de estados elevados de valência do ferro, que são confirmados pelos picos de energia do $\text{Fe } 2p_{3/2}$: 709,56 eV (FeO), 710,42 eV (Fe_3O_4), 711,81 eV (Fe_2O_3 , FeOOH) e 713,44eV (FeSO_4).

A presença do pico $\text{Fe } 2p_{3/2}$ em 706,91 eV indica a presença de Fe^0 nas amostras em quantidades em torno de 7% e, considerando a profundidade de penetração dos raios X de 3 nm, pode-se assumir um modelo do tipo “core-shell” formado por uma camada externa de óxidos e um núcleo de ferro metálico, o que está de acordo com a literatura (SUN et al, 2006).

Considerando as proporções estimadas para os diferentes óxidos, hidróxidos e sulfato presentes nas amostras e comparando o pico $\text{Fe } 2p_{3/2}$ das duas amostras (deslocado para regiões de mais baixa energia para estados de oxidação menores) (figura 12), percebe-se que a amostra armazenada por 15 dias apresenta-se mais oxidada, como esperado.

Considerando o tempo de armazenamento do Fe^0 , alguns testes de reatividade frente à degradação de 2,4-D em pH 7 na presença de EDTA indicaram que a partir de 14 dias de armazenamento o Fe^0 tem reatividade alterada, de forma que optou-se por armazená-lo e usá-lo dentro de um prazo de 7 dias após seu preparo.

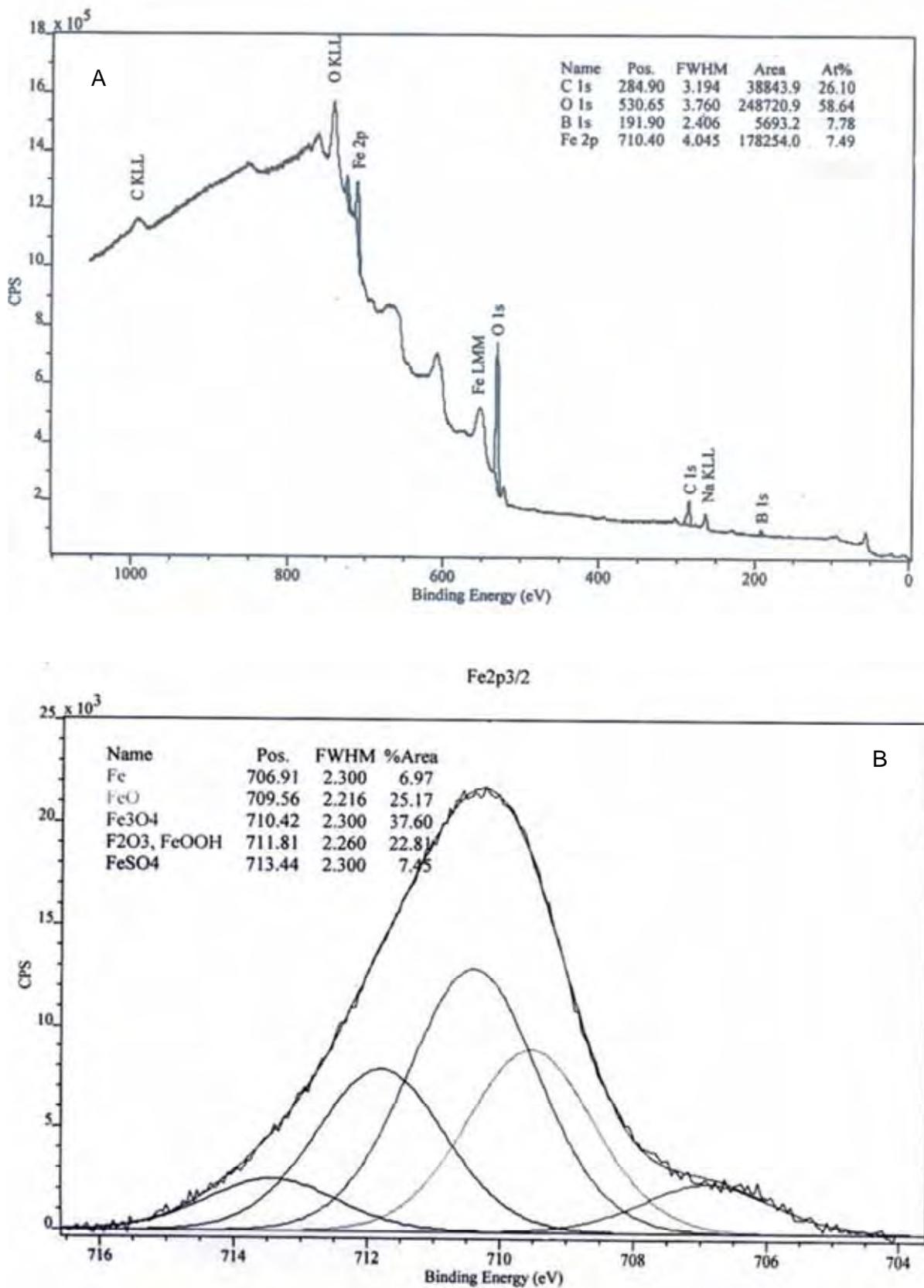


Figura 10 – Espectros de XPS em varredura completa (A) e para o pico Fe 2p_{3/2} (B) para nanopartículas armazenadas em água por 15 dias.

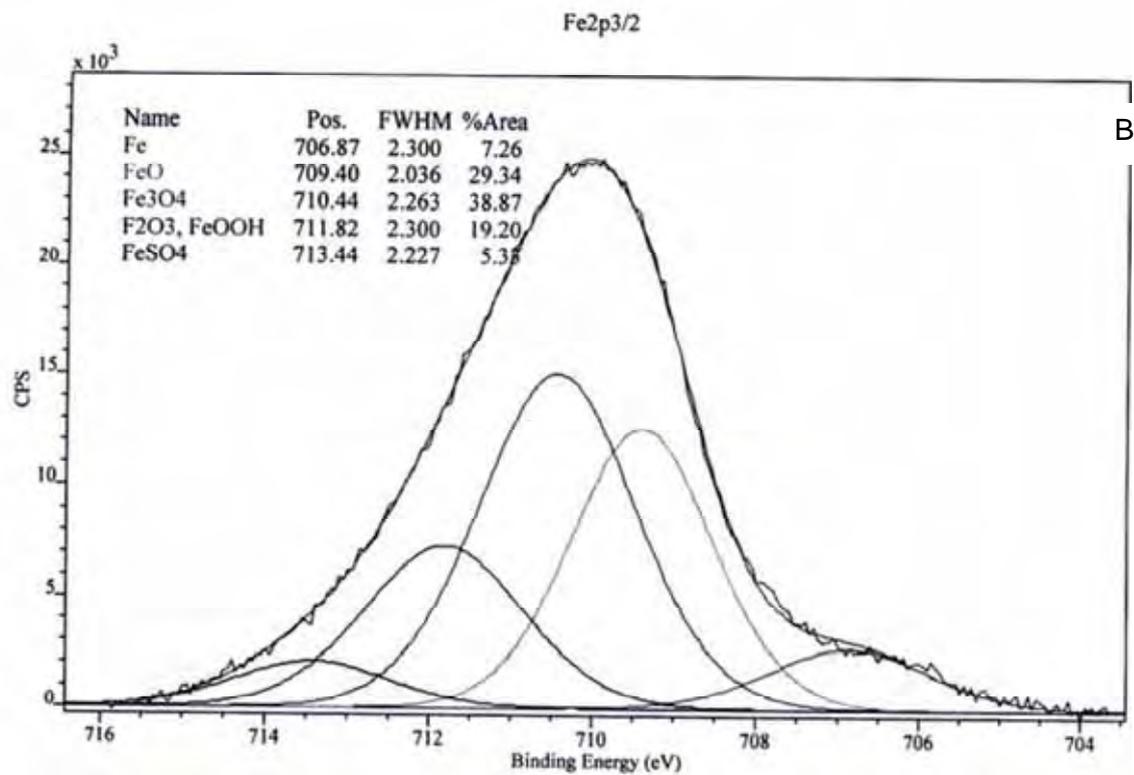
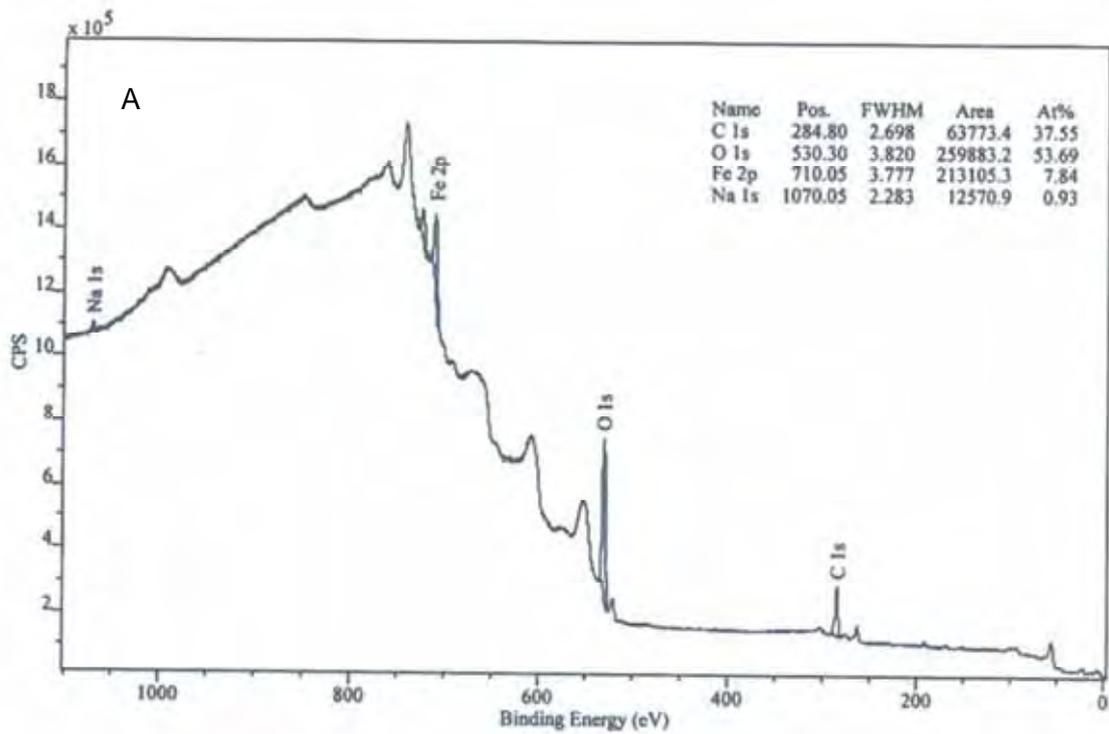


Figura 11 – Espectros de XPS em varredura completa (A) e para o pico Fe 2p_{3/2} (B) para nanopartículas recém preparadas.

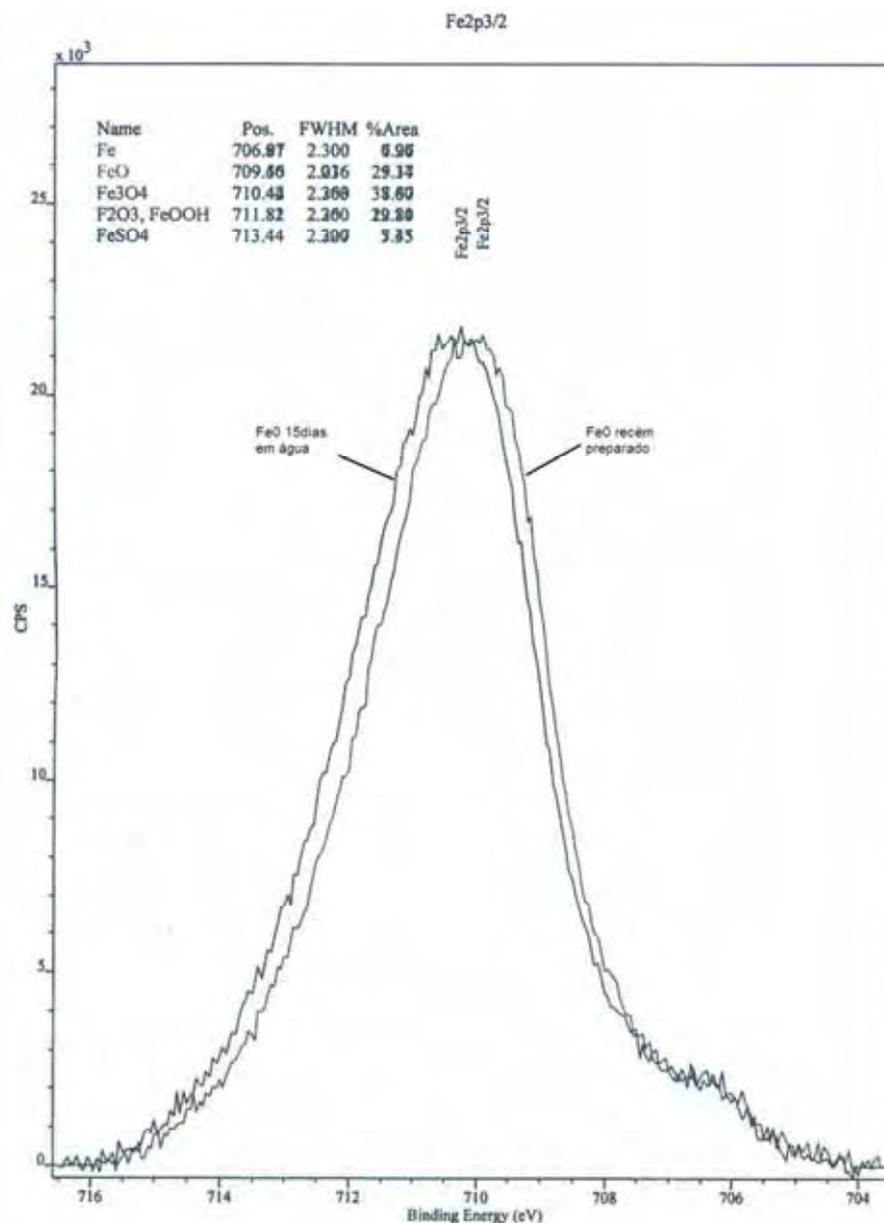


Figura 12 – Sobreposição dos espectros de XPS para o pico Fe 2p_{3/2} para as amostras recém preparada e armazenada por 15 dias.

4.1.2. Influência da concentração de Fe⁰ e do pH do meio na degradação de 2,4-D

A degradação de 2,4-D foi avaliada com cinco diferentes concentrações de ferro (0,1, 0,25, 0,5, 1 e 2% (m/v)). O aumento da concentração de Fe⁰ resultou no aumento da taxa de degradação para concentrações até 0,25%, concentração a partir da qual o aumento resultou numa menor taxa inicial de degradação, porém com maior porcentagem de

degradação final (Fig. 13A). Uma possível explicação para a menor taxa inicial de oxidação do 2,4-D em quantidades mais elevadas de Fe^0 está relacionada ao maior consumo de oxigênio decorrente da corrosão do ferro, sem a produção de espécies oxidantes (eq. 4), o que é reforçado pelo perfil de pH observado (Fig. 13B).

O pH do meio sobe de 3 para 7-8, em todas as concentrações de Fe^0 após 15 minutos, e então cai gradualmente para pH 5, após um tempo proporcional à concentração de ferro. No caso de 2% Fe^0 a estabilização ocorre em períodos maiores do que os mostrados.

Este perfil de pH é o resultado da oxidação do ferro metálico por água e oxigênio (eq. 3 e 4) que eleva o pH até que todo o Fe^0 seja consumido. Depois disso, o meio é acidificado pela hidrólise dos íons férrico/ferroso, o que foi confirmado em um experimento controle contendo apenas Fe^0 e que apresentou o mesmo perfil de pH. Isto pode explicar o patamar observado para a degradação de 2,4-D após o período de 30 minutos para concentrações abaixo de 0,5% e de 60 minutos para 1% de Fe^0 .

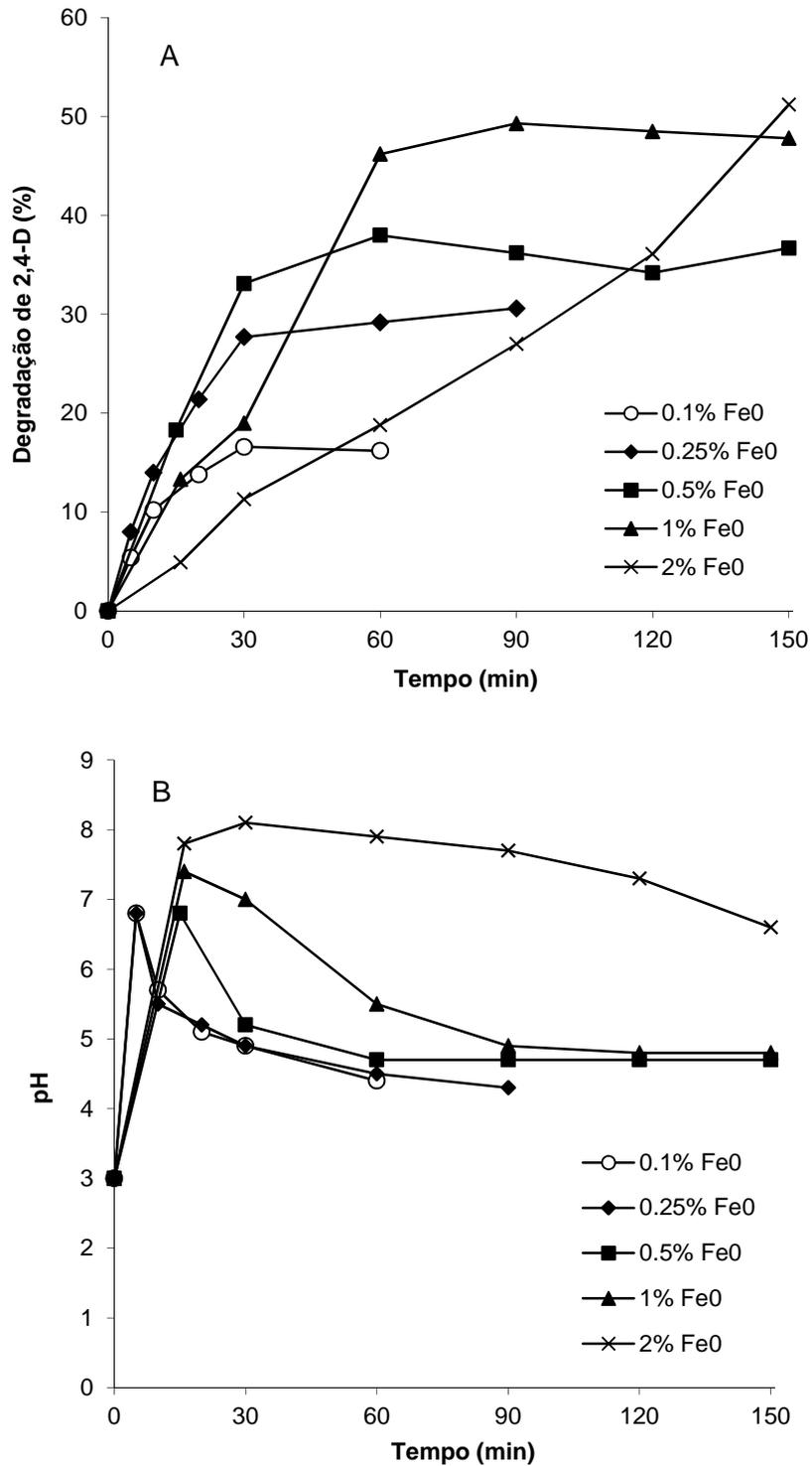


Figura 13 – Efeito da concentração de Fe^0 na degradação de 2,4-D (A) e no perfil de pH da reação (B). Condições experimentais: pH inicial 3, 1 mmol L^{-1} 2,4-D, borbulhamento de ar e agitação magnética.

A fim de avaliar o papel do pH no processo de degradação, foram realizados experimentos com o ajuste do pH inicial para um valor desejado (3, 5 ou 7) e mantendo-o ($\pm 0,5$) pela adição de H_2SO_4 3M. Estes resultados foram comparados com um experimento em que o pH inicial foi ajustado para 3, porém sem nenhum ajuste adicional, e um outro experimento, sem ajuste de pH (pH inicial ~ 9 , que é o pH da suspensão estoque de ferro). Como esperado, a velocidade da reação diminui com o aumento do pH (Figura 14). Isto acontece porque em altos valores de pH e em meio aerado o íon ferroso não é estável ($t_{1/2} = 9$ min em pH 7, Lee e Sedlak, 2008) impossibilitando o processo de degradação, uma vez que este íon é essencial para a reação de Fenton, responsável pela geração de espécies oxidantes. Além disso, embora a formação de H_2O_2 também ocorra em ferro passivado (JOVANCICEVIC e BOCKRIS, 1986), é provável que a afinidade do Fe^{2+} pela superfície do Fe^0 ou pelos oxihidróxidos de ferro que o revestem aumente com o pH, dificultando a reação de Fenton (eq. 7).

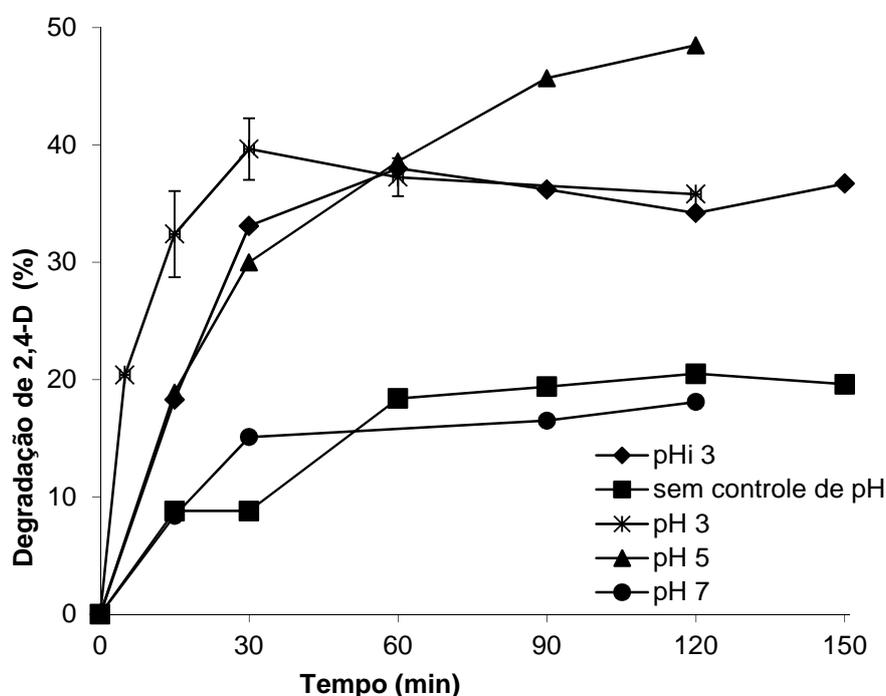


Figura 14 – Efeito do pH na degradação de 2,4-D pelo sistema Fe^0/O_2 . Condições experimentais: 0,5% Fe^0 e 1 mmol L^{-1} 2,4-D.

O mesmo efeito do pH foi anteriormente observado para a degradação de fenol com ferro zero micrométrico. No entanto, naquele caso, a degradação de fenol mostrou uma dependência de primeira ordem com o teor de ferro quando em pH 6,1 em tampão fosfato (RIMA et al., 2005).

É possível observar também que em pH 3, embora se tenha uma alta taxa de degradação do 2,4-D, a degradação fica estagnada após 30 minutos de reação. Isto acontece porque, conforme se diminui o pH, a corrosão do Fe⁰ causada pela redução do H⁺ a H₂ (eq. 2) se torna uma reação competitiva à redução do O₂, levando ao consumo de todo o ferro metálico em 30 minutos. Já em pH 5, embora se tenha uma taxa inicial de degradação menor que em pH 3, tem-se um tempo maior de atividade do Fe⁰, o que é bastante importante pensando-se do ponto de vista de aplicação. Neste pH o desproporcionamento (eq. 11) do ânion radical superóxido (primeira espécie formada na redução do O₂ pelo Fe⁰) alcança seu ponto máximo, com constante de desproporcionamento (K) ~ 10⁷ (BIELSKI e ALLEN, 1977). Isto faz com que a produção de H₂O₂ seja facilitada quando comparada com os outros pHs estudados. Além disso, em pHs acima de 5 há a geração de H₂O₂ a partir da redução de O₂ pelo Fe²⁺ (eq. 12) (STUMM e LEE, 1961), o que permite uma produção maior de peróxido ao longo do tempo de reação e explica a maior degradação de 2,4-D observada neste pH.



Outro ponto a ser considerado é que, variando-se o pH da suspensão, a adsorção do 2,4-D à superfície do metal também é alterada. Como o valor do pKa do 2,4-D é de 2,6, este se encontra completamente ionizado em todos os valores de pH avaliados. Porém, considerando-se que a carga das nanopartículas de Fe⁰ variam de acordo com o pH do

meio e com seu ponto iso-elétrico (IEP) (relatado como ~ 8,3 por SUN et al., 2006 e entre 6,5 e 7,0 por TIRAFERRI et al., 2008), sua superfície está positivamente carregada em valores abaixo do IEP, o que favoreceria a atração do 2,4-D e adsorção na superfície da partícula antes da oxidação. No entanto, ao se aumentar a concentração de ferro, o pH aumenta acima de 7 e a superfície do metal se torna negativa, repelindo o 2,4-D, o que pode explicar a baixa reatividade do ferro em concentrações mais elevadas uma vez que a geração do H_2O_2 é esperada próxima à superfície.

4.1.3. Avaliação do efeito da dissolução do ferro metálico e óxidos/ hidróxidos de ferro residuais do processo de amostragem na porcentagem de degradação e mineralização do 2,4-D

O mecanismo de remoção de contaminantes ambientais resultante do sistema Fe^0/H_2O tem sido debatido na literatura (NOUBACTEP, 2009) e apontado como sendo uma mistura entre processos redutivos ou oxidativos e processos de adsorção e co-precipitação. Embora a grande maioria dos trabalhos que usam ferro metálico apontem para um processo puramente redutivo ou oxidativo (dependendo da atmosfera), o processo de passivação da superfície do ferro metálico é bem conhecido, assim como a adsorção de diferentes compostos orgânicos em óxidos de ferro (CLAUSEN e FABRICIUS, 2001; KUNG e MCBRIDE, 1991). Desta forma, procurou-se assegurar que os resultados apontados neste trabalho sejam realmente resultantes de um processo oxidativo e não adsorção ou co-precipitação.

Sabendo-se que clorofenóis são compostos que adsorvem física e quimicamente na superfície de óxidos de ferro (KUNG e MCBRIDE, 1991), assim como ocorre com o 2,4-D em valores de pH inferiores a 5 (CLAUSEN e FABRICIUS, 2001), um procedimento

experimental no qual a dissolução do Fe^0 residual e óxidos/ hidróxidos de ferro resultantes do processo de amostragem foi avaliado.

Como pode-se verificar na figura 15A, a contribuição da adsorção do 2,4-D para a remoção deste contaminante não foi significativa, entretanto os resultados de mineralização (fig. 15B) apontam para uma grande contribuição, seja de adsorção ou de coprecipitação, dos intermediários formados a partir da degradação do 2,4-D. De fato GYLIENE et al., 2008 já reportaram o fato de o EDTA ser removido por co-precipitação com íons de ferro quando na presença de Fe^0 em sistema anaeróbio, tendo o mesmo ocorrido com seus intermediários de degradação quando em sistema aeróbio, o que explica a grande remoção de matéria orgânica aqui observada quando o procedimento de dissolução não foi realizado.

Neste caso, considerando-se que o pH do sistema de degradação nunca tenha sido inferior a 2,64, que é o pKa do 2,4-D, é muito provável que a molécula de 2,4-D estivesse desprotonada e portanto menos susceptível à adsorção. Porém, como o pKa do 2,4-diclorofenol, que é o primeiro intermediário formado no processo de oxidação do 2,4-D, é igual a 7,85, sua adsorção também pode ser esperada, uma vez que o pH final do sistema reacional era em torno de 4,6 para condição de pH inicial igual a 3 (fig.13B).

Para verificar se o processo de dissolução (adição de H_2SO_4 e sonicação) não causava a degradação de 2,4-D, um controle realizado com a dissolução do Fe^0 residual e óxidos/ hidróxidos de ferro da reação conduzida em pH 11, onde a degradação do 2,4-D pelo processo tipo Fenton não ocorre, foi realizado. Neste experimento nenhuma degradação de 2,4-D foi observada, confirmando que todos os resultados de degradação aqui reportados são decorrentes de oxidação química e não adsorção e/ ou co-precipitação. Experimentos controle realizados na presença e ausência de EDTA, sob atmosfera de N_2 ,

mostraram que o Fe^0 não é capaz de reduzir o 2,4-D e portanto nenhuma degradação aqui observada pode ser atribuída a este processo.

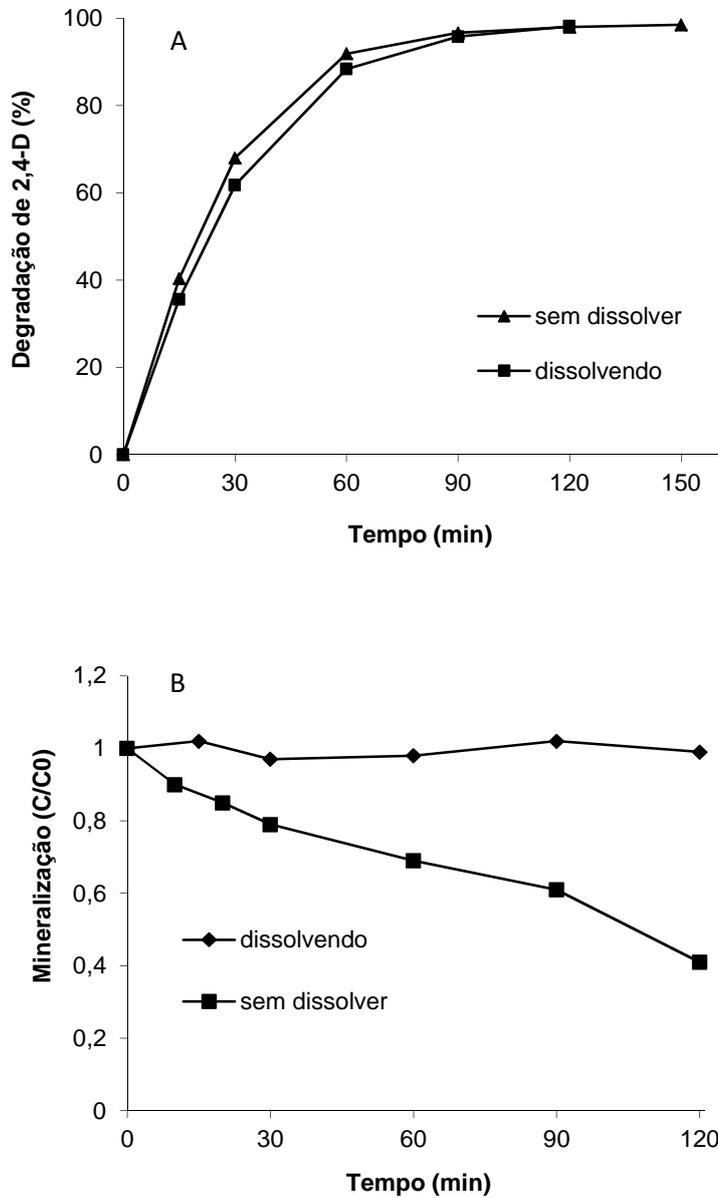


Figura 15 – Efeito do procedimento de dissolução do Fe^0 residual e óxidos/ hidróxidos de ferro resultantes do processo de degradação pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{EDTA}/\text{O}_2$ na porcentagem de degradação (A) e mineralização de 2,4-D (B).

4.1.4. Efeito combinado da adição de ligantes e da variação do pH na degradação de 2,4-D

Considerando-se que, na ausência de ligantes, a produção de espécies oxidantes capazes de degradar compostos orgânicos no sistema Fe^0/O_2 é muito baixa para uma aplicação prática (apenas 50% da degradação do 2,4-D), o efeito de alguns conhecidos ligantes de ferro, tais como DTPA, EDTA, citrato, oxalato e glicina, foram avaliados.

Foi observado que apenas o DTPA e o EDTA aumentaram significativamente a degradação do 2,4-D atingindo quase 100% de oxidação após 90 min. de reação (Fig. 16). Apesar de o citrato ter tido um comportamento semelhante ao do EDTA nos 30 primeiros minutos de reação, um patamar de degradação foi alcançado após este período, resultando em 38% de degradação do 2,4-D, enquanto que com EDTA alcançou-se 96% de degradação após 90 min. Uma vez que o citrato poderia estar sendo consumido pela reação, um experimento com maior concentração (5 mmol L^{-1}) foi feito, porém a eficiência de degradação foi inferior ao experimento com concentração 1 mmol L^{-1} , tendo o pH sido elevado a valores comparativamente mais altos ao longo da reação (dados não mostrados).

Os mesmos ligantes foram avaliados quanto à degradação de 2,4-D também em outros valores de pH (3, 5 e 7), porém sem melhora significativa nos resultados (dados não mostrados).

XUE et al., 2009 relataram um aumento da degradação do pentaclorofenol (50 mg) com magnetita na presença de 1 mmol L^{-1} de oxalato, citrato ou EDTA e $2,27 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Era esperado que os ligantes tivessem o mesmo comportamento neste sistema considerando que as nanopartículas de Fe^0 são cobertas com óxidos de ferro, incluindo a magnetita, num modelo tipo “core-shell”.

Além disso, KEENAN e SEDLAK, 2008 estudaram a adição de oxalato (10 mmol L^{-1}), NTA (1 mmol L^{-1}) e EDTA ($0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) na oxidação de metanol (100 mmol L^{-1}), 2-propanol (100 mmol L^{-1}) e ácido benzóico (10 mmol L^{-1}) promovida por $150 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^0 e observaram que todos os ligantes aumentaram a taxa inicial de degradação, apesar de ter sido necessário 50 vezes mais oxalato do que EDTA para a mesma quantidade de produto formado.

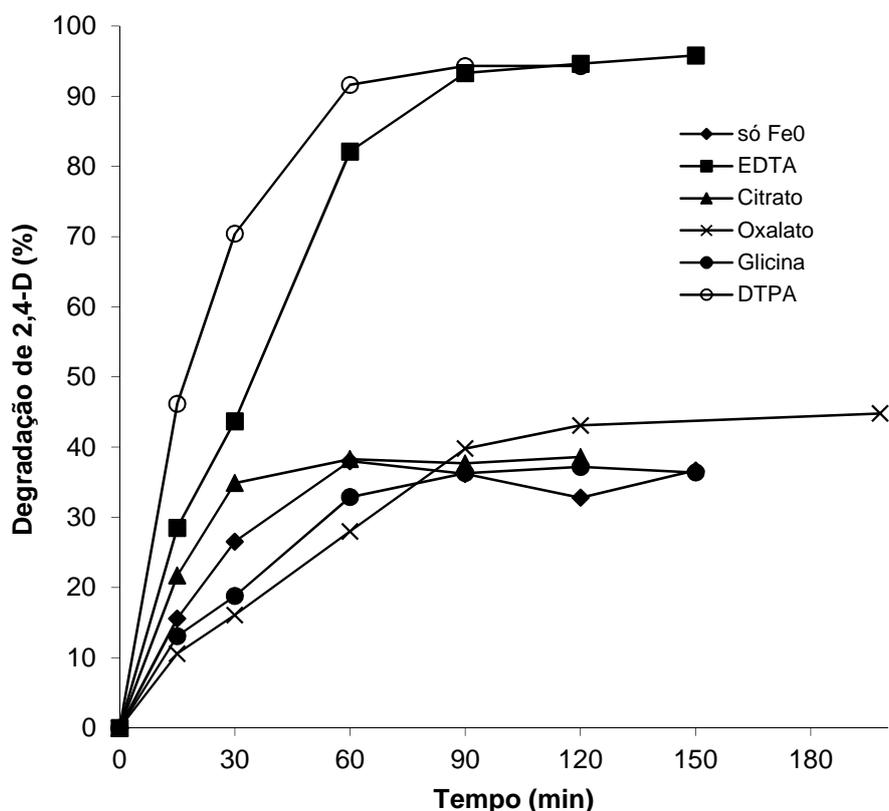


Figura 16 – Efeito de diferentes ligantes na degradação de 2,4-D. Condições experimentais: borbulhamento de ar, pH inicial 3, $0,5\% \text{ Fe}^0$ e 1 mmol L^{-1} do ligante.

Considerando que os complexos Fe(II)-oxalato e Fe(II)-EDTA reagem com o H_2O_2 com constantes de velocidade da mesma ordem de grandeza ($k = 1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k = 1,75 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente) (PARK et al, 1997 e RUSH e KOPPENOL, 1986) e que a concentração utilizada aqui foi a mesma para ambos os ligantes, é muito provável que o

fator mais importante na formação da espécie oxidante seja a geração de peróxido de hidrogênio a partir da redução de oxigênio catalisada pelos complexos Fe(II)-EDTA e Fe(II)-DTPA ($k = 1,37 \cdot 10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, RAHHAL e RICHTER, 1988) e não propriamente a reação de Fenton.

Outro fator importante, mas pouco discutido na literatura, é o fato de a presença de EDTA ou DTPA catalisar a redução do Fe(III) a Fe(II) presente no meio pela reação com o ânion-radical superóxido (eqs. 13 e 14). Como as constantes de complexação de ambos os ligantes são muito maiores com Fe^{3+} do que com Fe^{2+} ($\log K\text{-Fe}^{2+} = 14,3$ e $\log K\text{-Fe}^{3+} = 25,1$ para o EDTA; $\log K\text{-Fe}^{2+} = 16,4$ e $\log K\text{-Fe}^{3+} = 28,3$ para o DTPA), muito provavelmente todo o ligante estaria complexado ao Fe^{3+} e dessa forma não catalisaria a reação de Fenton. Entretanto, como tanto o Fe(III)-EDTA (BUTLER e HALLIWELL, 1982) como o Fe(III)-DTPA (EGAN et al., 1992) são reduzidos à forma Fe(II)-L pelo superóxido, a geração do complexo ferroso promove a reação de Fenton mesmo em pHs elevados, onde o tempo de vida do Fe^{2+} é menor.



KEENAN e SEDLAK (2008) propõem que, na ausência de ligantes e sob condições ácidas a geração de H_2O_2 é resultado da redução do oxigênio por meio de transferência eletrônica direta do Fe^0 (eq. 5), enquanto que em valores de pH acima de 5 seria o resultado da redução do oxigênio pelo Fe^{2+} (eq. 12) (STUMM e LEE, 1961). No entanto, a importância deste processo é aumentada quando ligantes, tais como os usados aqui, são adicionados à reação.

KACHUR et al. (1998) reportaram um aumento de 2 vezes na produção de radical hidroxila pela redução de oxigênio catalisada por 3mmol L^{-1} de citrato e um aumento de

4,5 vezes quando catalisada por 0,3 mmol L⁻¹ de EDTA. A comparação entre complexos de ferro com derivados acéticos da etilenodiamina mostrou que a eficiência na geração de radical hidroxila estava relacionada com a constante de estabilidade dos complexos, o que está de acordo com os resultados aqui mostrados, sendo o DTPA mais eficiente na degradação de 2,4-D quando comparado com o EDTA (Fig. 17).

No caso do EDTA e do DTPA a velocidade de oxidação do íon ferroso é ótima em pH próximo de 3 e independente do pH em valores acima de 5 para o EDTA, melhorando o desempenho do sistema de degradação em toda a faixa de pH (ZANG e VAN ELDIK, 1990).

A fim de verificar a contribuição da geração de H₂O₂ pela redução do oxigênio promovida pelos complexos Fe(II)-ligantes, alguns experimentos foram feitos com ferro solúvel (Fe²⁺ 89 mmol L⁻¹, correspondente a 0,5% Fe⁰ e 1 mmol L⁻¹) em diferentes valores de pH (1 mmol L⁻¹ EDTA, pH 3,5, 5,5, 7, 1mmol L⁻¹ de oxalato, pH 4 e 6 e 1 mmol L⁻¹ de DTPA, pH 3 e 5), porém nenhum dos sistemas apresentou qualquer degradação do 2,4-D (dados não mostrados). Estes resultados podem ser explicados por um sequestro de radicais hidroxila pelo excesso de Fe²⁺ livre (eq. 15).



No sistema com Fe⁰, entretanto, esta catálise poderia ajudar a explicar as altas taxas iniciais de oxidação de 2,4-D obtidas em pH 7 e para o sistema sem ajuste de pH (pH inicial ~ 9) (fig. 17), quando comparado à oxidação sem o ligante, uma vez que a produção de Fe²⁺ depende da taxa de dissolução do ferro metálico e é menor quanto maior o pH.

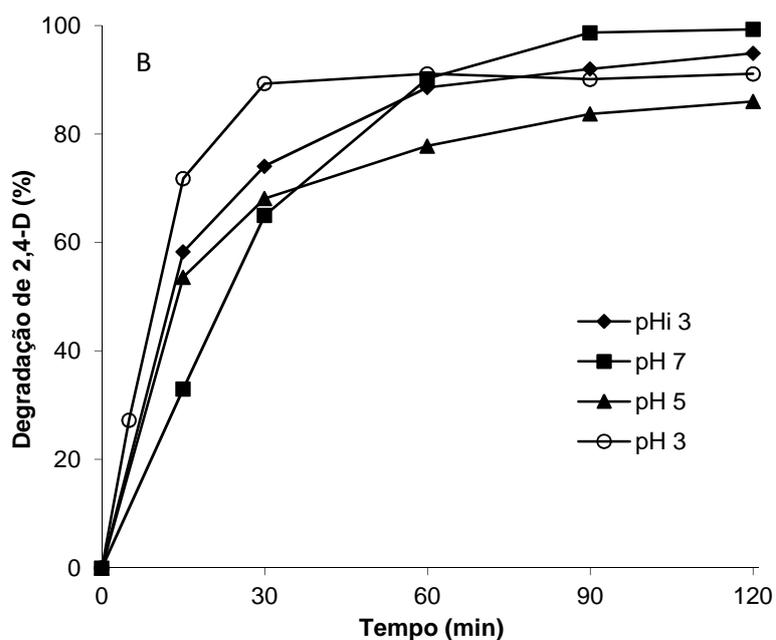
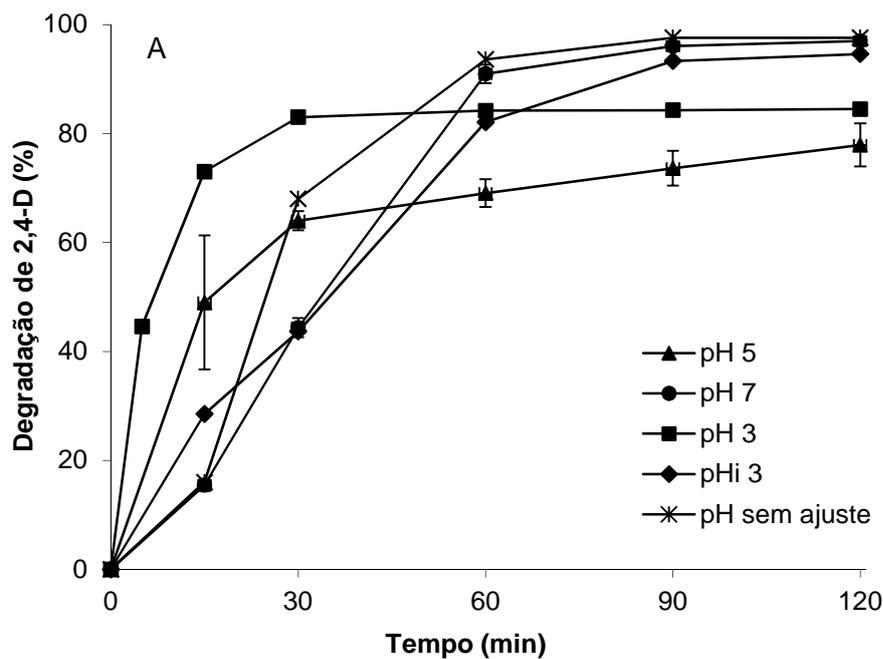


Figura 17 – Efeito do pH na degradação de 2,4-D na presença de EDTA (A) e DTPA (B).

Condições experimentais: 0,5 % Fe⁰, 1mmol L⁻¹ 2,4-D, 1mmol L⁻¹ EDTA ou DTPA.

Para ambos os ligantes em pH 3 há uma grande produção de espécies oxidantes uma vez que a maior taxa inicial de degradação de 2,4-D foi observada. Esse comportamento pode ser explicado pela produção de H₂O₂ a partir de dois mecanismos

diferentes. O primeiro é a transferência eletrônica a partir do ferro metálico ao oxigênio dissolvido, que é favorecida pela superfície limpa do metal nestas condições, resultante da solubilização dos oxihidróxidos de ferro gerados neste pH. O segundo mecanismo é a redução do oxigênio catalisada pelo complexo Fe(II)-EDTA ou pelo Fe(II)-DTPA, que tem seu pH ótimo em torno de 3.

À medida em que o pH é elevado para 5 os oxihidróxidos de ferro começam a se depositar na superfície das nanopartículas dificultando o processo de transferência de elétrons, que dependerá da difusão do O₂ através da camada passivadora, mas não impedindo-o, visto que BOZEC et al, 2001 observaram a redução de 10-20% de O₂ a H₂O₂ a partir de uma liga de ferro metálico com superfície passivada.

Além disso, uma vez que este não é o pH ideal para a geração de H₂O₂ resultante da redução de O₂ catalisada pelo complexo Fe(II)-L, a taxa de degradação de 2,4-D é menor do que a obtida em pH 3.

Um outro fator que explica a maior degradação do 2,4-D em pH 5 e 7 quando comparado com os experimentos sem ligantes (Fig. 14), é que a presença de ligantes permite uma maior concentração de Fe(II) nestes valores de pH, essencial para a reação de Fenton.

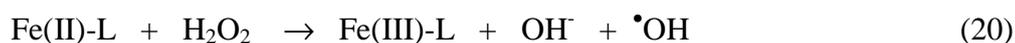
Esta hipótese é reforçada pelos resultados relatados por KATSOYIANNIS *et al.*, 2008, que compara as taxas de formação de Fe²⁺ e H₂O₂, em diferentes valores de pH iniciais para 2,7 mmol L⁻¹ Fe⁰, onde uma queda na geração de Fe²⁺ e de H₂O₂ foi observada com o aumento do pH em suspensões aeróbias de Fe⁰ e na ausência de ligantes. Provavelmente, apenas em concentrações muito elevadas de Fe⁰ quantidade suficiente de Fe²⁺ está presente para competir com a oxidação de 2,4-D por •OH.

Finalmente, em pH 7 a geração de H₂O₂ é proveniente da transferência direta de elétrons do metal, que é dificultada pela camada de passivação formada sob essas condições, e pela redução de O₂ catalisada pelo complexo Fe(II)-L, que também ocorre fora de seu pH ótimo. A vantagem deste pH é que a taxa de corrosão do Fe⁰ por H⁺ é menor, o que possibilita um maior aproveitamento do metal para geração de espécies oxidantes.

Na presença de EDTA ou DTPA a produção do peróxido de hidrogênio teria, assim, uma rota alternativa à transferência direta de 2 elétrons do ferro metálico para o O₂ do meio, que é dificultada pela competição com a água, presente em muito maior quantidade. Além disso, essa rota permite um maior rendimento de moléculas de H₂O₂ por átomo de ferro ao se considerar a redução direta do O₂ pelo Fe⁰ (eq. 5) e uma posterior redução mediada pelo Fe(II)-Ligante (eq.16-19) (LAINE et al., 2008).

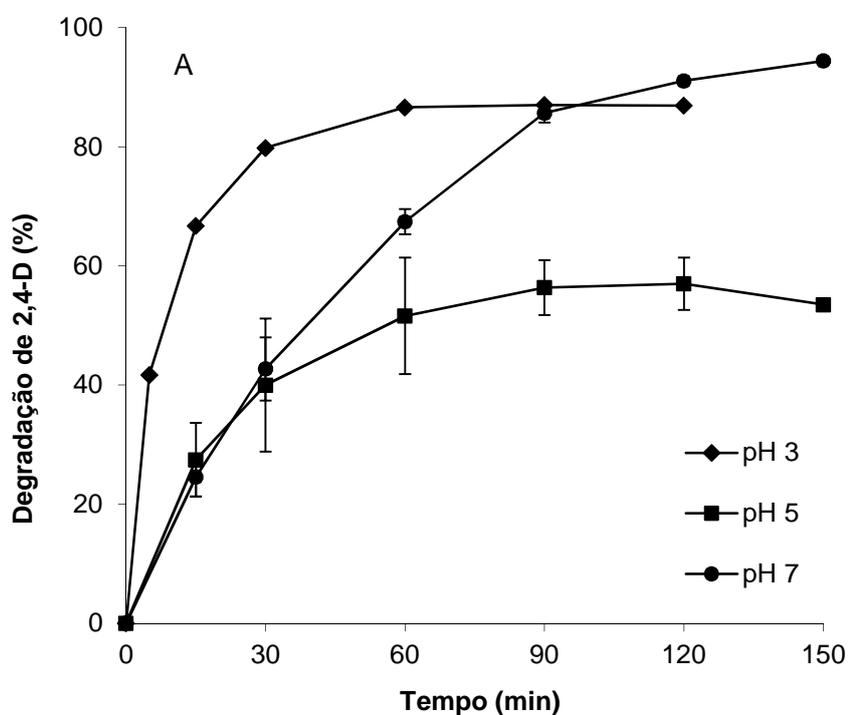


É muito importante ressaltar que a adição de EDTA ou DTPA também pode ampliar o intervalo de pH da geração do radical hidroxila e/ou ferril (espécie oxidante proposta para o meio neutro), aumentando o poder oxidante e aplicabilidade do sistema, através da complexação com Fe²⁺ e/ou Fe³⁺ e posterior redução do peróxido de hidrogênio (reação tipo-Fenton, eq. 20). Além disso, em pH 7, as taxas iniciais de reação com o peróxido para complexos de Fe(II) e Fe(III) são de 1 a 3 ordens de grandeza maior que com o ferro livre (TAICHEV et al., 2000).



Curiosamente, a seqüência de taxas iniciais de degradação de 2,4-D com base no pH é diferente para outras concentrações de Fe^0 (Fig. 18), provavelmente devido à maior concentração de Fe^{2+} proveniente da dissolução do ferro metálico em concentrações superiores a 0,5% deste, entretanto a menor degradação de 2,4-D alcançada em pH 5 se repete em todas as concentrações de ferro usadas. Em pH 3, o Fe^0 foi (visualmente) completamente consumido em 30, 45 e 60 minutos para 0,5%, 1% e 2% Fe^0 , respectivamente. Em pH 5 a seqüência foi de 45, 60 e 90 minutos para total dissolução.

Embora a literatura relate perfis de degradação diferentes destes aqui mostrados, para quantidades elevadas de Fe^0 (5%) e baseados no pH, essa diferença pode ser atribuída ao fato de que o pH, no caso de CHANG *et al.* tenha sido ajustado apenas inicialmente e não mantido ao longo da reação como mostrado aqui. Além disso, o Fe^0 utilizado por aquele grupo era micrométrico e, portanto, menos propenso a reagir/dissolver.



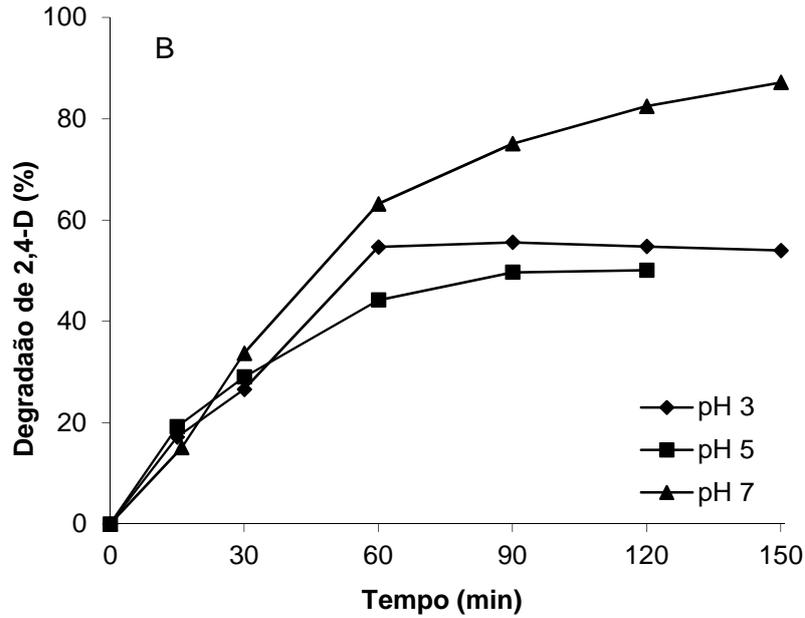


Figura 18 – Efeito da concentração de Fe^0 na degradação de 2,4D de acordo com o pH da suspensão. Condições experimentais: 1mmol L^{-1} 2,4-D; 1mmol L^{-1} EDTA e 1 % Fe^0 (A), e 2% Fe^0 (B).

Para qualquer concentração particular de Fe^0 , a degradação de 2,4-D em condições aeróbias segue cinética de pseudo-primeira ordem com uma dependência linear de $\ln(C/C_0)$ no tempo. Todas as retas obtidas apresentaram um R^2 maior que 0,92. As constantes de pseudo-primeira ordem, observadas para os sistemas com variação de EDTA e Fe^0 em pH inicial 3 e com diferentes pHs para diferentes concentrações de Fe^0 , são mostradas na figura 19.

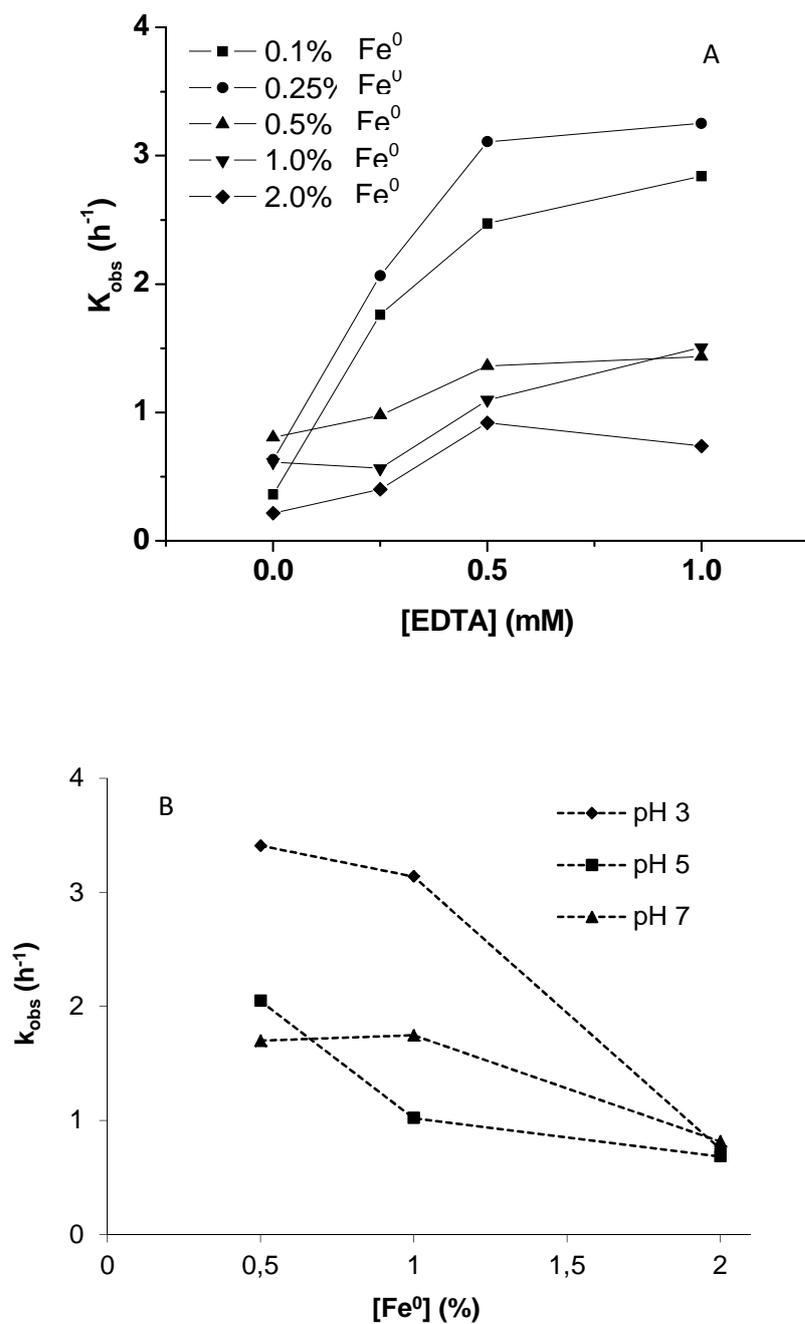


Figura 19 – Variação das constantes de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) em função da concentração de EDTA com pH inicial 3 para diferentes concentrações de Fe^0 (A) e do pH (B) para diferentes concentrações de Fe^0 com 1 mmol L^{-1} EDTA.

Aumentando-se a concentração de EDTA observa-se um aumento nos valores das constantes de reação (k_{obs}). Ao se comparar as diferentes concentrações de Fe^0 o efeito é contrário e k_{obs} diminui com o aumento de Fe^0 .

A fim de eliminar possíveis interferências decorrentes da variação do pH, que ocorre quando o sistema tem o seu pH ajustado somente no início da reação (Fig. 19A), o efeito da concentração de Fe^0 para sistemas mantidos em diferentes pHs (3, 5 e 7) e na presença de EDTA foi feito e é mostrado na figura 19B, onde é possível observar uma resposta negativa de k_{obs} em função do aumento da concentração do metal.

Vários grupos têm relatado uma correlação positiva entre a concentração de Fe^0 e a degradação de poluentes e, embora as concentrações de ferro metálico usadas por eles tenham sido semelhantes às usadas neste trabalho (até 5% m/ V), a maioria deles usou ferro microparticulado (NORADOUN *et al*, 2003; NORADOUN e CHENG, 2005; ZHOU *et al*, 2009). Essa correlação positiva pode ser encontrada para teores de ferro, normalizados quanto à área superficial, de até 38,5 $m^2.L^{-1}$. No entanto, usando nanopartículas, este trabalho usa teores de ferro até 434 $m^2.L^{-1}$ quando normalizado, considerando uma área superficial de 21,7 $m^2.g^{-1}$ (PONDER *et al*, 2000), o que pode explicar o processo de inibição observado. Na verdade ZHOU *et al*. (2008), estudando a degradação do 2,4-DCF pelo sistema ultra-som/ Fe^0 / EDTA/ O_2 , também observaram uma diminuição do valor k_{obs} de 0,0835 min^{-1} com 2,5% de Fe^0 para 0,0735 min^{-1} com 5% Fe^0 , mesmo trabalhando com ferro microparticulado.

Este processo de inibição é, provavelmente, baseado na reação entre o peróxido de hidrogênio e o ferro metálico (eq. 21), que competiria com a reação entre Fe^{2+} e/ou Fe(II)-EDTA e peróxido de hidrogênio, no processo Fenton ou tipo-Fenton.



Foi observado neste trabalho que o EDTA também é degradado durante a reação (fig. 20) e, embora o perfil de degradação, baseado no pH, seja o mesmo que o obtido para 2,4-D, a degradação do EDTA é mais lenta que a do 2,4-D em pH 3 e pHi 3.

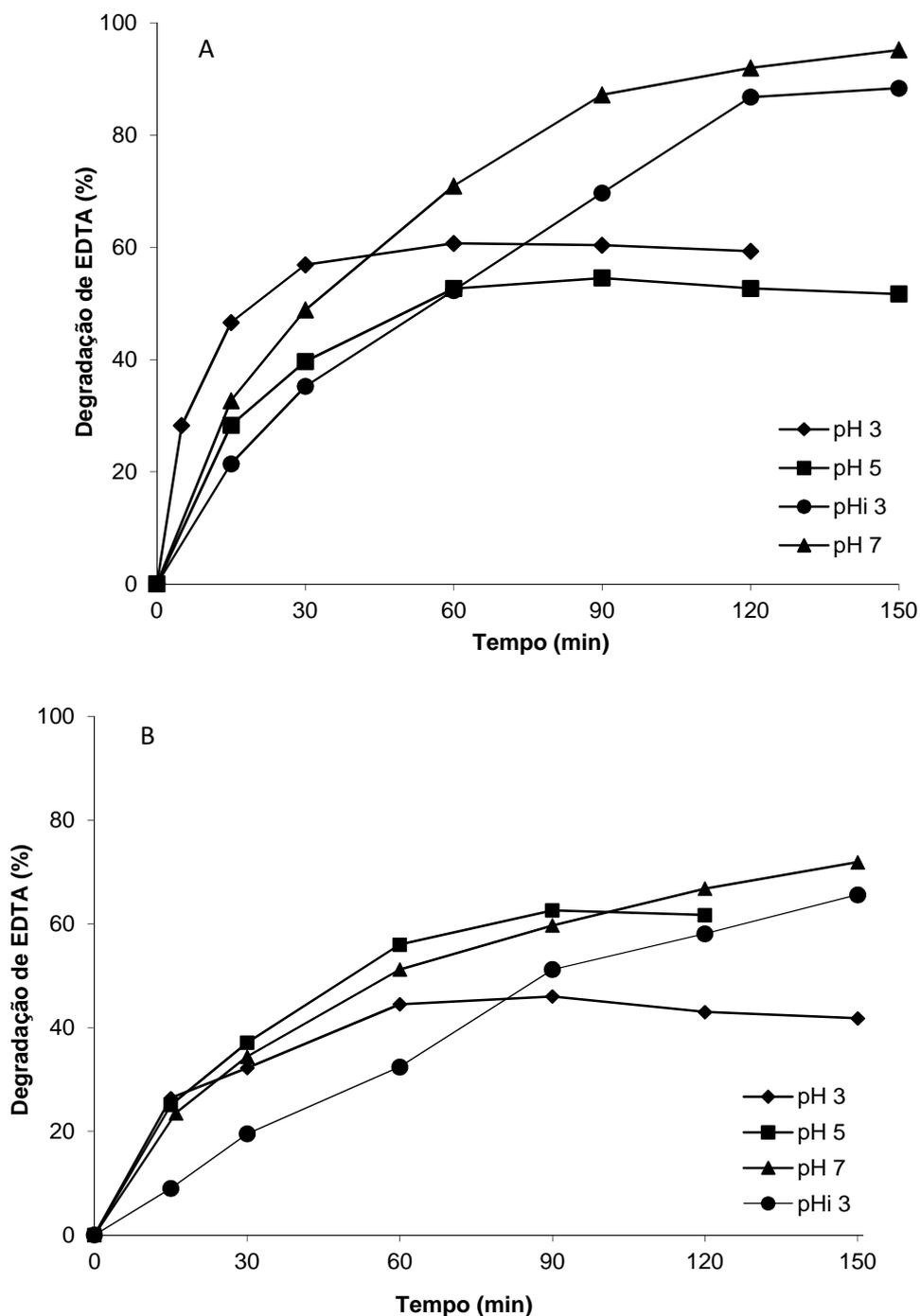


Figura 20 – Degradação de EDTA de acordo com o pH do sistema para diferentes concentrações de Fe⁰. (A) 1% Fe⁰ e (B) 2% Fe⁰.

Observa-se também o mesmo comportamento para a degradação do EDTA ao se aumentar a concentração de Fe^0 , ou seja, a diminuição da taxa inicial de degradação também ocorre para este composto.

Como também observado no processo Fenton por CHU *et al.*(2004), o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) foi detectado como o primeiro intermediário formado ao longo do processo de degradação neste trabalho (Fig. 21). As maiores concentrações de 2,4-DCF são geradas em pH 3, como esperado, e a sua degradação é observada em todos os valores de pH estudados, atingindo concentrações não detectáveis entre 120 e 150 min, com exceção do pH 5, onde a concentração residual de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ainda estava presente após 150 min de reação.

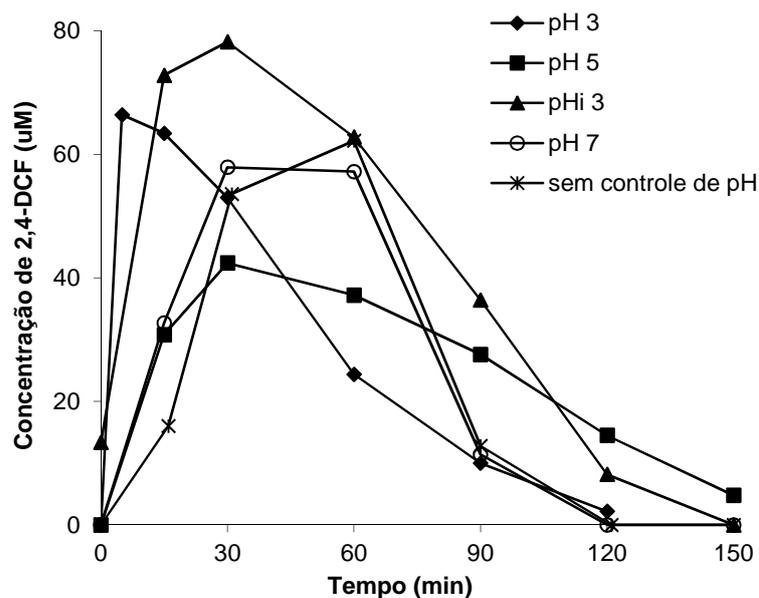


Figura 21 – Efeito do pH na concentração de 2,4-DCF na presença de EDTA. Condições experimentais: 1% Fe^0 , 1mmol L^{-1} 2,4-D e 1mmol L^{-1} EDTA.

Observa-se que a degradação do 2,4-DCF acontece mesmo após a estabilização da degradação do 2,4-D inicial, ou seja, com o aumento da geração de 2,4-DCF ocorre uma competição pela espécie oxidante que acaba por diminuir a taxa de reação para o composto

inicial. Chu *et al.* (2004) também observaram isto, porém naquele caso a reação seguiu uma cinética de 2 estágios, com um rápido decaimento nos primeiros minutos de degradação seguido de um processo posterior bem mais lento.

A degradação do 2,4-DCF também foi feita por este sistema na ausência do composto pai, o 2,4-D, e pode ser vista na figura 22. Comparando-se com a taxa inicial de degradação do 2,4-D pode-se verificar que o 2,4-DCF reage com a mesma velocidade nas mesmas condições, não sendo portanto um intermediário persistente. O EDTA também é decomposto e continua competindo pela espécie oxidante no sistema.

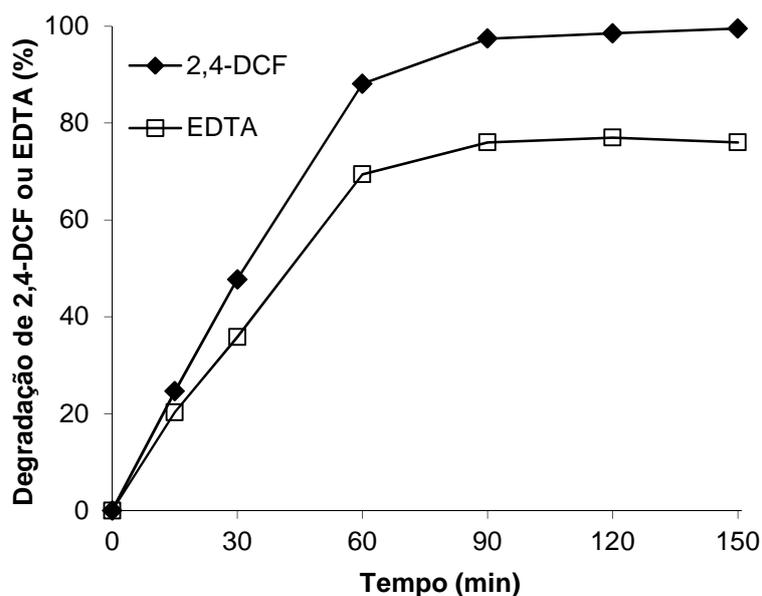


Figura 22 – Degradação de 2,4-diclorofenol e de EDTA pelo sistema Fe^0/O_2 . Condições: 1% Fe^0 , 1mmol L^{-1} 2,4-DCF e 1mmol L^{-1} EDTA. $\text{pHi} = 3$.

Outros intermediários foram observados durante a degradação do 2,4-D, entretanto sua identificação não foi feita.

4.1.5. Efeito da variação da concentração de 2,4-D

Buscando-se verificar as melhores condições para degradação em termos de proporções entre os reagentes, alguns experimentos foram realizados onde se pode verificar que mantendo-se a concentração de Fe^0 e de EDTA fixas e variando-se a concentração de 2,4-D houve um aumento da degradação para razão 1:1, porém quando se aumentou a concentração para 1:2 a degradação de 2,4-D voltou a cair (Fig. 23).

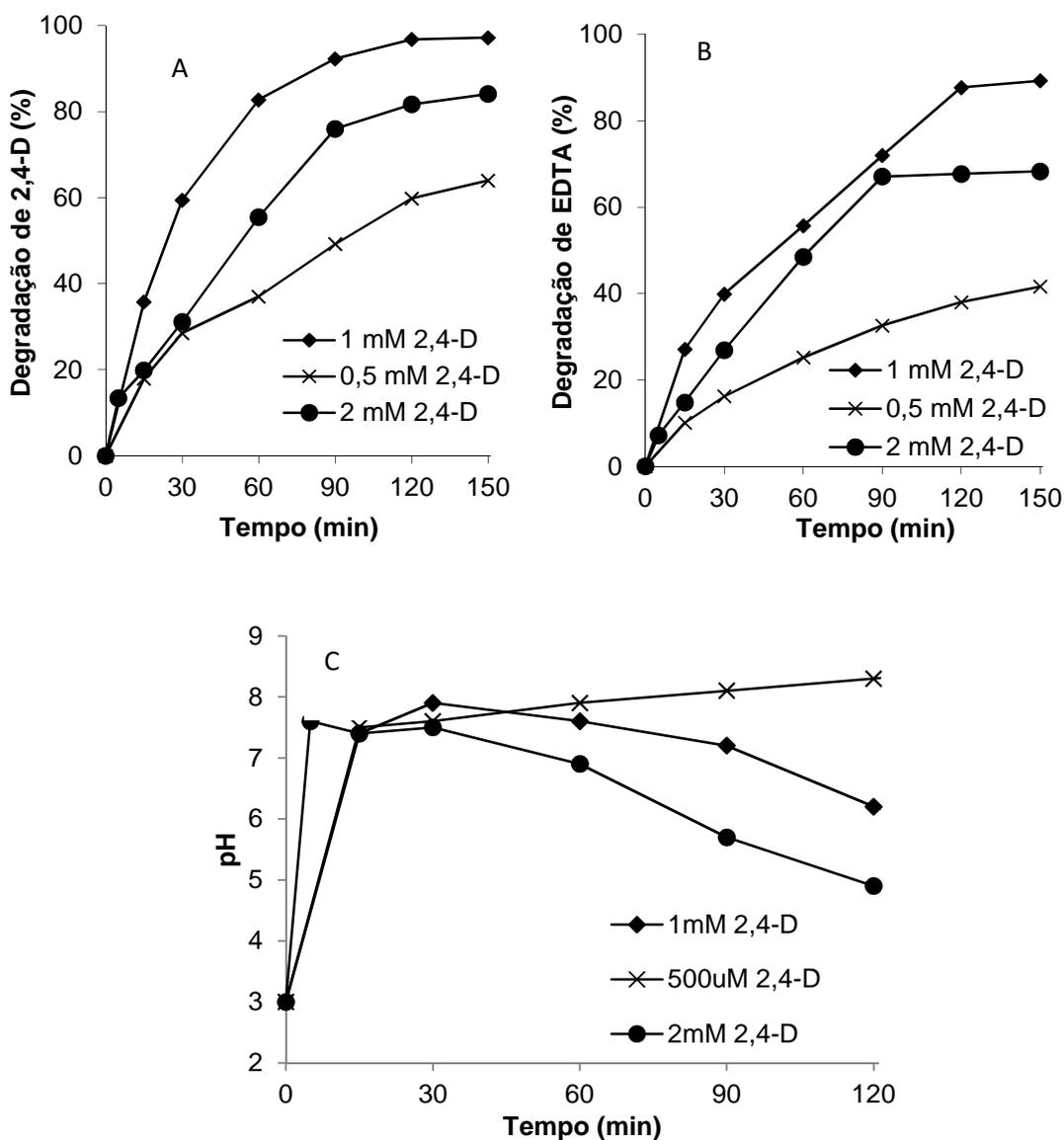


Figura 23 – Efeito da variação da concentração de 2,4-D em sua própria degradação (A), na degradação de EDTA (B) e no comportamento do pH (C) no sistema Fe^0 / EDTA/ O_2 .

Condições experimentais: pH 3. Fe^0 (1% m/ V), EDTA (1 mmol L⁻¹) e 2,4-D (mmol L⁻¹): 0,5; 1 ou 2.

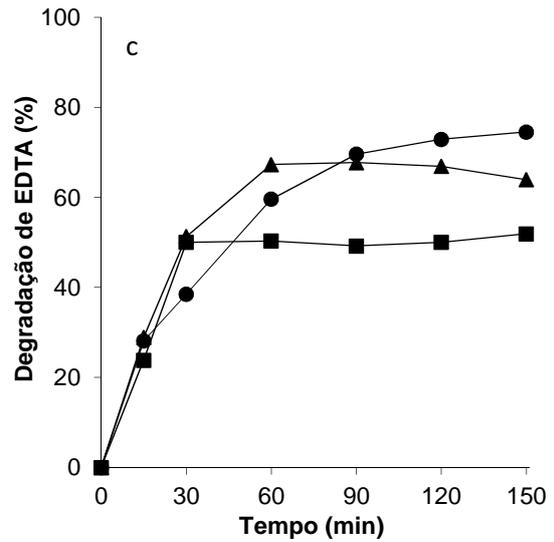
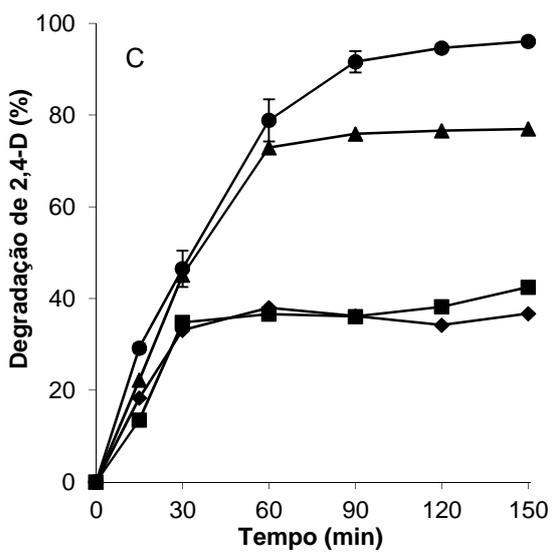
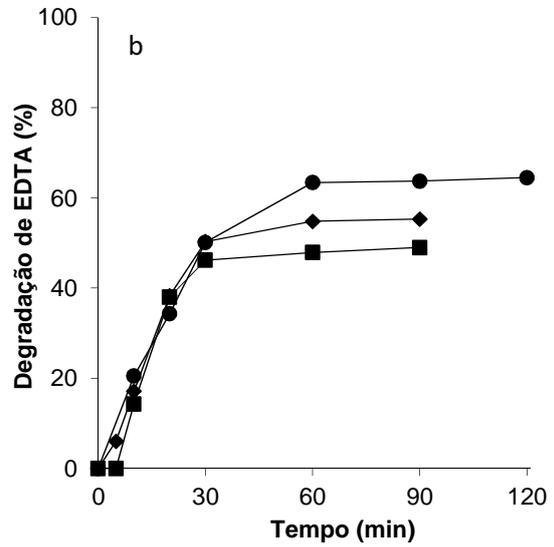
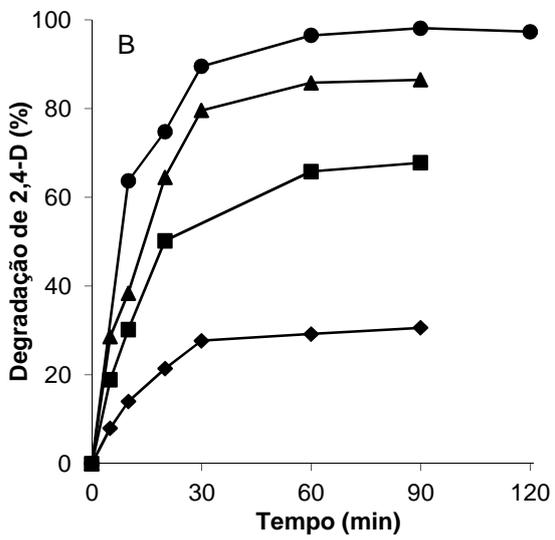
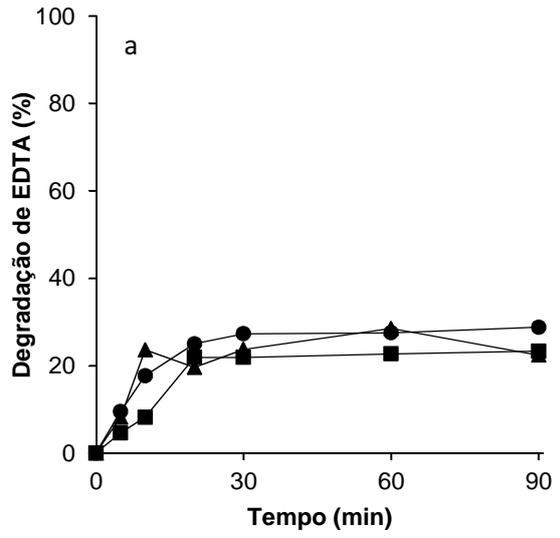
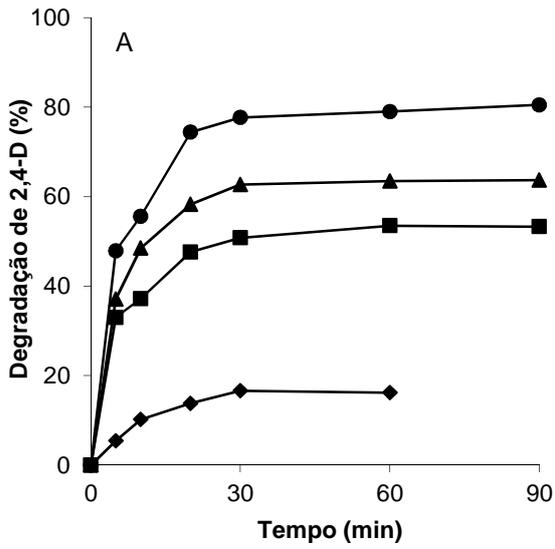
Esperava-se que com a diminuição da concentração do 2,4-D a degradação do EDTA seria maior pois sua concentração não foi alterada no início, porém isto não ocorreu. Esta menor degradação para a concentração de 500uM de 2,4-D parece estar ligada ao pH do sistema. Diminuindo-se a concentração do 2,4-D observa-se um aumento de tempo no qual o pH permanece elevado, o que, como já visto, altera a taxa de reação.

Este mesmo perfil de pH foi obtido para estas mesmas concentrações de 2,4-D, porém usando-se 0,25% Fe^0 (dados não mostrados), isto mostra que a formação de intermediários e, possivelmente, a formação de ácidos carboxílicos derivados da degradação acaba por alterar o pH do meio e portanto a própria cinética de reação.

4.1.6. Efeito da variação da concentração de Fe^0 e de EDTA na degradação de 2,4-D

EDTA e Fe^0 desempenham um papel fundamental no sistema de degradação sendo essenciais para a geração de H_2O_2 e reações tipo-Fenton. Além disso, o mecanismo envolvendo as reações entre Fe^0 , O_2 e EDTA é muito complexo, pois envolve muitas reações homogêneas e heterogêneas.

A fim de avaliar a importância de cada reagente na degradação do 2,4-D, alguns experimentos foram feitos variando tanto a concentração de Fe^0 quanto a de EDTA (Fig. 24).



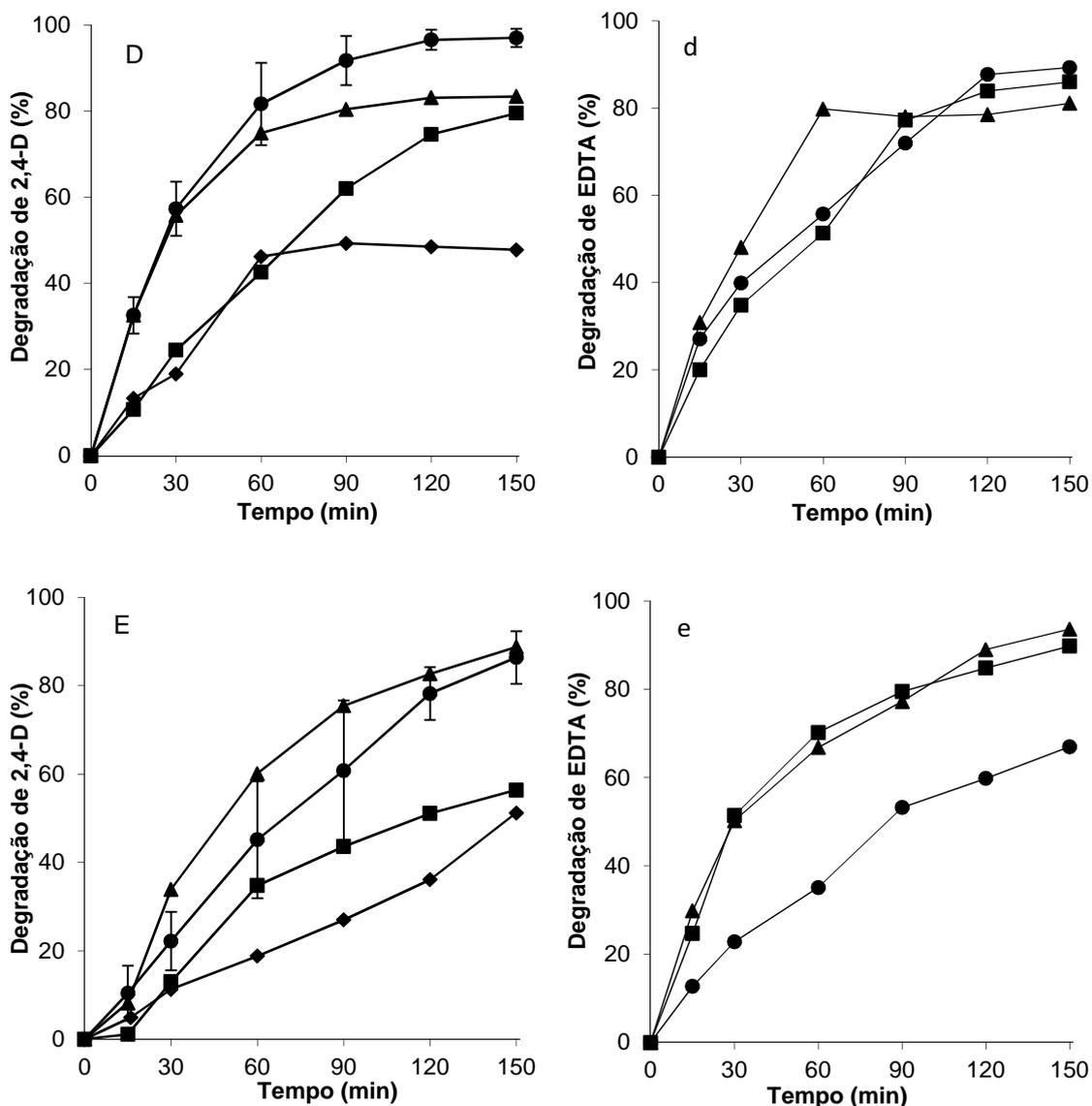


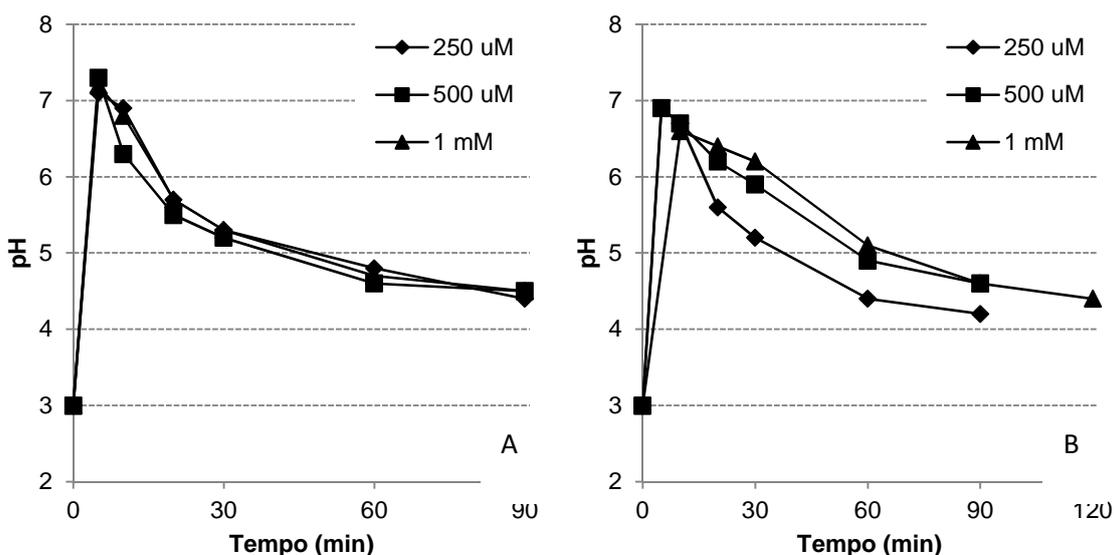
Figura 24 – Influência das concentrações de Fe⁰ e de EDTA na degradação de 2,4-D. (A) 0,1% Fe⁰, (B) 0,25%Fe⁰, (C) 0,5 % Fe⁰, (D) 1 % Fe⁰ e (E) 2 % Fe⁰. Concentrações de EDTA (mmol L⁻¹): -◆- (0.0); -■-(0.25); -▲- (0.5) e -●- (1.0). pH inicial 3.

É possível verificar que o aumento da concentração de EDTA aumenta a degradação de 2,4-D em todas as concentrações testadas de Fe⁰. Em concentrações de 0,5% e 1% é possível observar que a presença de EDTA estendeu a degradação de 2,4-D, mesmo depois do consumo completo do metal (visual), o que é provavelmente um resultado da redução de O₂ catalisada pelo complexo Fe(II)-EDTA.

Em concentrações de EDTA superiores a $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ é possível observar que, além de estender o tempo de degradação, o aumento da concentração do ligante para $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ também aumenta a taxa inicial de degradação do 2,4-D.

A degradação de EDTA tem, em geral, o mesmo perfil que a de 2,4-D, porém o aumento da concentração do ligante para 1 mmol L^{-1} , em qualquer concentração de Fe^0 testada, diminui sua taxa inicial de degradação (não mostrados). O aumento da concentração do ligante também aumenta o tempo necessário para estabilizar o pH do sistema para todas as concentrações de Fe^0 estudadas (Fig. 25), o que pode estar relacionado à menor degradação de EDTA observada.

É importante ressaltar que o EDTA tem um duplo papel neste sistema, agindo como um ligante que aumenta as taxas de reações, catalisando a redução de O_2 e H_2O_2 (tipo-Fenton) e como um composto orgânico que é consumido e, portanto, precisa ser reinserido no sistema.



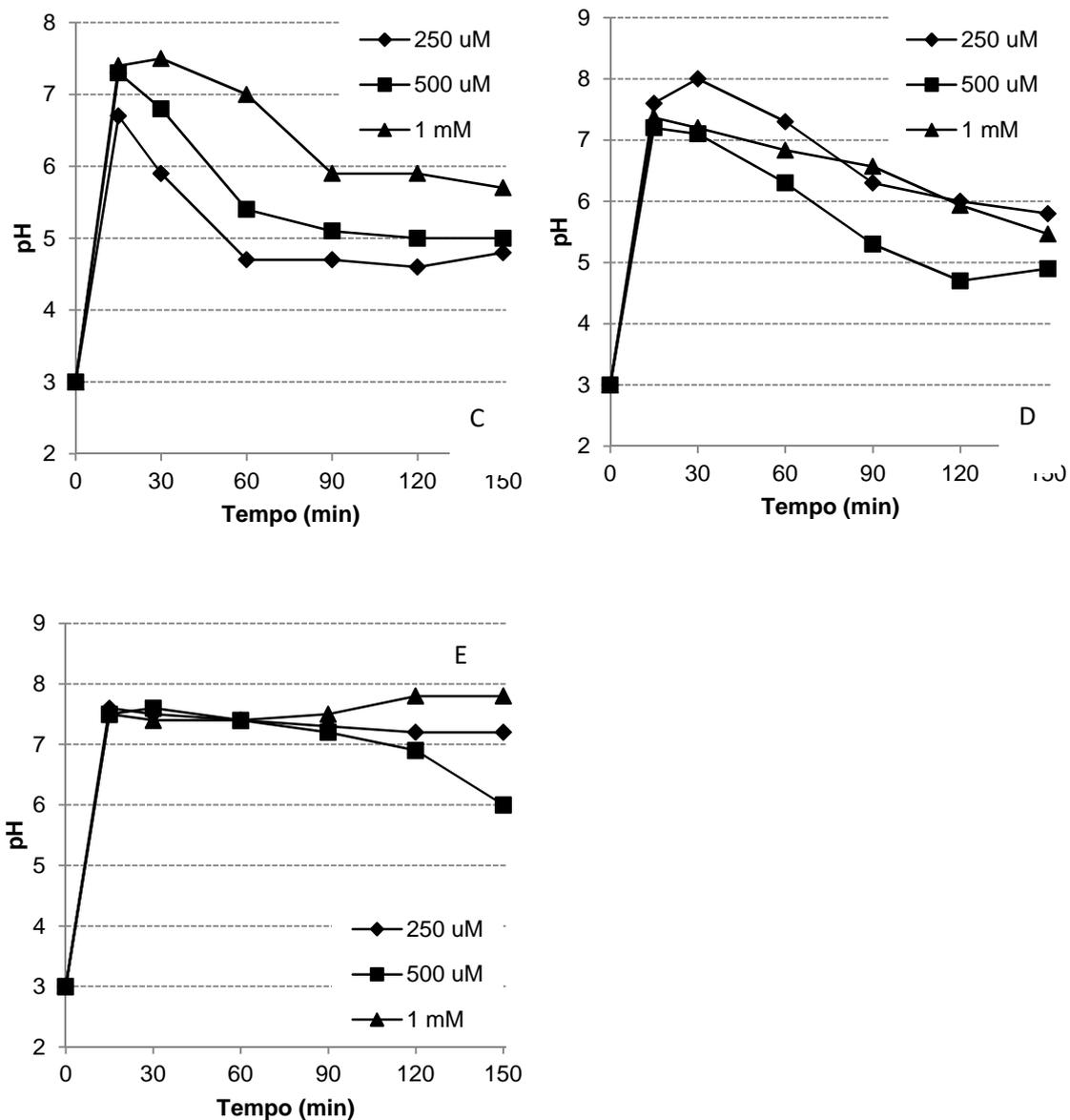


Figura 25 – Efeito da variação da concentração de EDTA e de Fe⁰ no pH do sistema ao longo do tempo de reação com 1mM 2,4-D. (A) 0,1% Fe⁰, (B) 0,25% Fe⁰, (C) 0,5% Fe⁰, (D) 1% Fe⁰ e (E) 2% Fe⁰.

4.1.7. Efeito da variação da concentração de Fe⁰ na degradação de 2,4-D no sistema com DTPA

Buscando-se verificar o efeito da dosagem de Fe⁰ na degradação de 2,4-D na presença de DTPA foram feitos experimentos com diversas concentrações, cujos resultados são mostrados na figura 26. Como pode-se verificar há um aumento na taxa inicial de reação para concentrações crescentes do metal até 0,25% e depois um declínio da taxa com o aumento da concentração, como ocorrido com o EDTA, com um respectivo aumento do pH do sistema.

A tabela 1 mostra um comparativo entre as constantes de pseudo-primeira ordem obtidas para o EDTA, DTPA e para o sistema sem ligantes. Pode-se perceber que o DTPA é mais efetivo na degradação de 2,4-D do que o EDTA em todas as concentrações avaliadas, sendo esta diferença menos significativa quando a concentração de Fe⁰ é maior, onde o pH passa a desempenhar papel mais importante.

Tabela 1 – Relação das constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a degradação de 2,4-D na presença de 1mmol L⁻¹ de diferentes ligantes e diferentes concentrações de Fe⁰ em pH 3.

| Ligante | k _{obs} (h ⁻¹) | | | |
|---------|-------------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|
| | 0,1% Fe ⁰ | 0,25% Fe ⁰ | 0,5% Fe ⁰ | 1% Fe ⁰ |
| EDTA | 2,84 | 3,25 | 1,43 | 1,51 |
| DTPA | 3,40 | 5,06 | 2,17 | 1,97 |
| Nenhum | 0,36 | 0,63 | 0,80 | 0,61 |

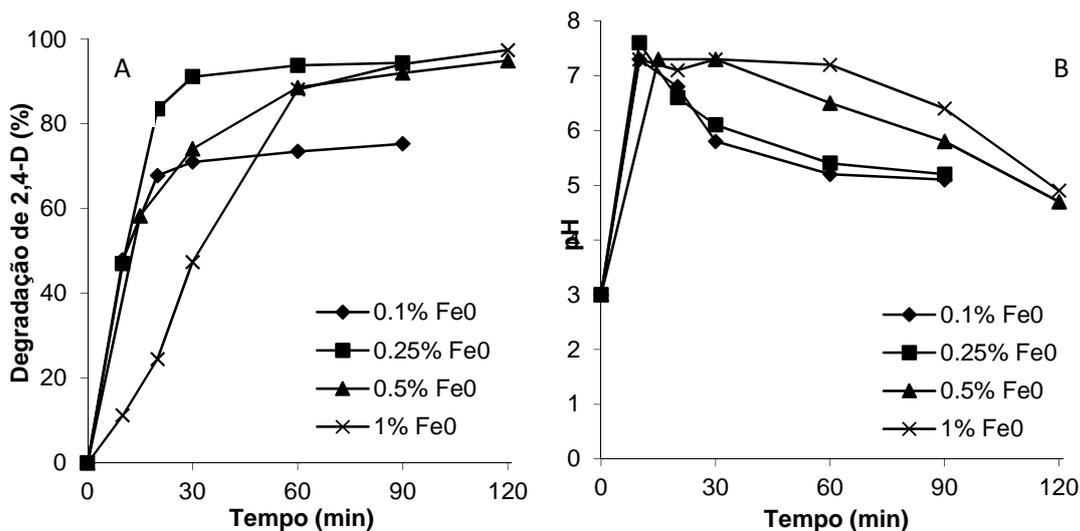


Figura 26 – Efeito da concentração de Fe^0 na degradação de 2,4-D (A) e no pH (B) para o sistema $\text{Fe}^0/\text{DTPA}/\text{O}_2$.

Quando Fe^0 microparticulado é usado no lugar das nanopartículas observa-se uma reação bem mais lenta com uma cinética bimodal, ocorrendo uma rápida degradação do 2,4-D nos 10 primeiros minutos da reação, seguida por um processo bem mais lento (Fig. 27). Esta maior eficiência no início deve-se provavelmente à rápida reação do Fe^0 cuja superfície ainda não se encontra passivada. À medida que o tempo passa, a superfície começa a ser recoberta por oxi/ hidróxidos de ferro que diminuem a reatividade do material. Isto pode ser verificado pelo perfil de pH obtido, que é bem diferente do perfil apresentado pelas nanopartículas.

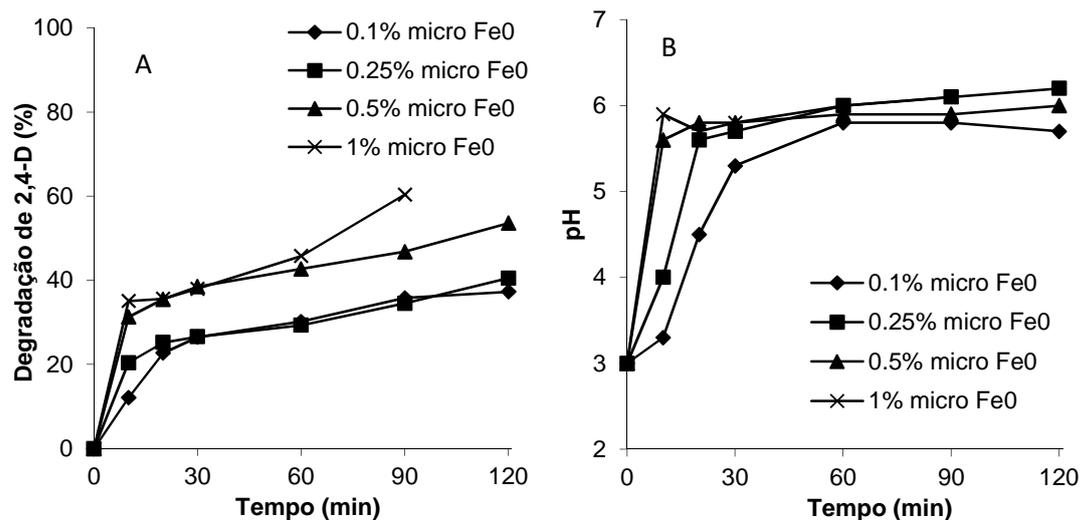


Figura 27 – Efeito da concentração de Fe^0 microparticulado na degradação de 2,4-D (A) e no perfil de pH (B) pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{EDTA}/\text{O}_2$. Condições experimentais: 1mmol L^{-1} 2,4-D, 1mmol L^{-1} DTPA, pHi 3.

O aumento da concentração do Fe^0 leva a um ligeiro aumento da taxa inicial de degradação do 2,4-D até a concentração de 0,5%, acima disso porém não se observa grande efeito. Esta grande diferença de reatividade entre as diferentes partículas era esperada uma vez que o processo é heterogêneo e portanto é dependente da área superficial. O material nanoparticulado (25-120nm) apresenta uma área de $21,7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ enquanto que o microparticulado apresenta área de $0,0735\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$, o que explica perfeitamente o resultado obtido.

Embora o nanomaterial apresente maior reatividade, é importante ressaltar que este também acaba sendo consumido mais facilmente por reações não produtivas (sem geração de espécies oxidantes), de modo que, do ponto de vista de aplicação, talvez seja mais interessante o uso do material com maior tamanho pois este acaba permanecendo mais tempo em suspensão. De fato uma análise mais minuciosa, com a avaliação da quantidade

de espécie oxidante e de ferro dissolvido gerado por unidade tempo, deve ser feita para que se possa concluir qual material tem maior rendimento e portanto maior aplicabilidade.

Como não foi possível realizar a dissolução das micropartículas de Fe^0 pelo procedimento descrito no início, é possível que o processo de adsorção também esteja ocorrendo, embora a análise por HPLC mostre a geração de 2,4-DCF e outros intermediários para todas as concentrações de ferro avaliadas (Fig. 28).

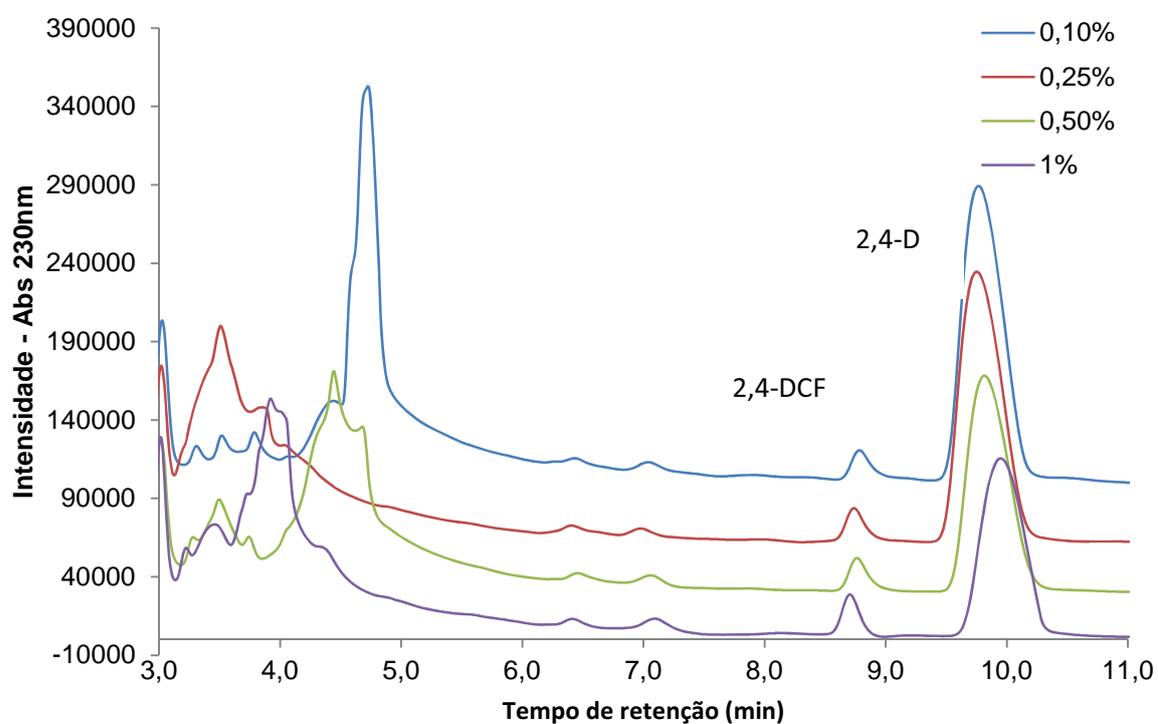


Figura 28 – Perfil cromatográfico obtido em 230 nm para as amostras retiradas em 2 horas das reações de degradação realizadas com Fe^0 microparticulado na presença de 1mmol L⁻¹ de DTPA para diferentes concentrações do metal.

4.1.8. Efeito da adição de diferentes ânions na degradação de 2,4-D promovida por Fe⁰/DTPA

O emprego do Fe⁰ no tratamento de águas subterrâneas ou superficiais contaminadas, ou ainda no tratamento de efluentes, deve levar em consideração a presença de diferentes ânions comumente presentes nestes líquidos, uma vez que estes podem influenciar nas taxas de degradação dos contaminantes.

Com base nisso foram averiguados os efeitos dos íons cloreto, sulfato, nitrato, bicarbonato/ carbonato e hidrogenofosfato/fosfato na cinética de degradação do 2,4-D no sistema Fe⁰/DTPA e os resultados são apresentados na figura 29.

Considerando-se que alguns anions, tais como cloreto e bicarbonato são conhecidos inibidores da reação de Fenton por sequestro do radical hidroxila, a avaliação dos efeitos de tais ânions é uma tarefa importante (PIGNATELLO et al, 2006). O ácido perclórico foi usado para acidificar o meio uma vez que o ClO₄⁻ não tem qualquer influência sobre a reação de Fenton (PIGNATELLO et al, 2006) e tem uma baixa reatividade com Fe⁰ (LIM et al, 2008).

Observa-se que nenhum dos ânions estudados mostrou efeito significativamente inibidor. A exceção foi o nitrato, que por ser um composto redutível pelo Fe⁰ acaba por competir com a degradação de 2,4-D (LIM et al, 2008). Estes resultados são interessantes uma vez sugerem que uma espécie oxidante diferente do que radical hidroxila, talvez o íon ferril (Fe^{IV} ou Fe^{IV}-DTPA), está presente no sistema. Na verdade, Keenan e Sedlak (2008), estudando o efeito de diferentes ligantes sobre sistema Fe⁰/O₂, relataram que, na presença de EDTA, a oxidação dos compostos usados como sondas é atribuída ao radical hidroxila, quando sob condições ácidas, e a uma mistura de radical hidroxila e do íon ferril (Fe^{IV}), quando em pHs próximos a neutralidade. Este comportamento também poderia ser

esperado para o DTPA uma vez os complexos de ferro para ambos os ligantes têm estruturas semelhantes.

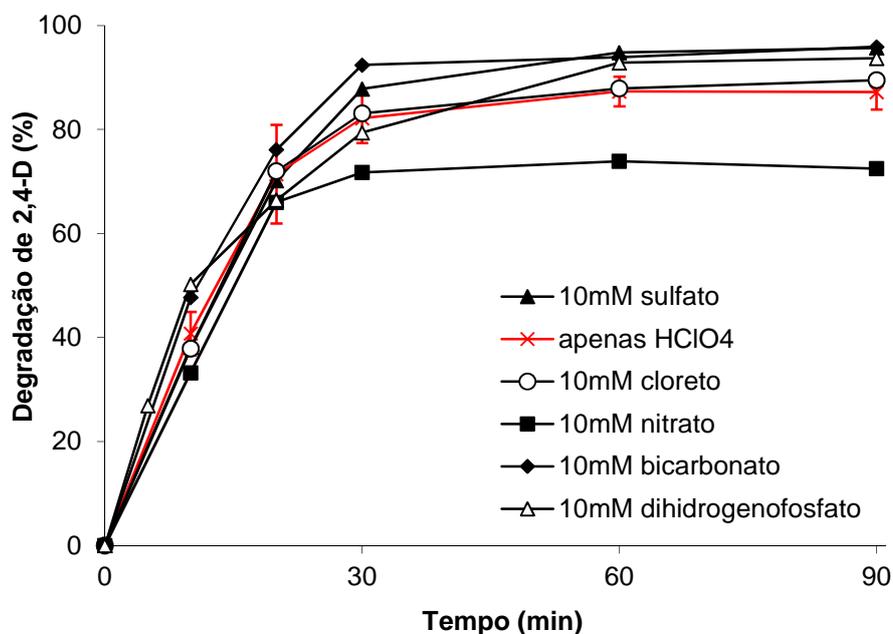


Figura 29 - Efeito da presença de alguns ânions comumente presentes em água subterrânea e/ ou efluentes na degradação de 2,4-D pelo sistema Fe^0 / DTPA/ O_2 . Condições experimentais: 0,25% Fe^0 , 1mmol L^{-1} 2,4-D, 1mmol L^{-1} DTPA, reação disparada pela adição de 100 μL de $HClO_4$.

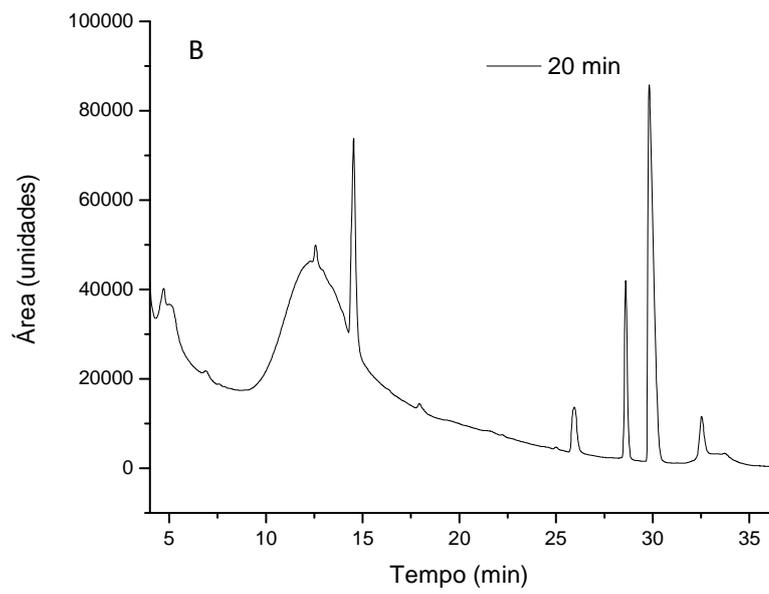
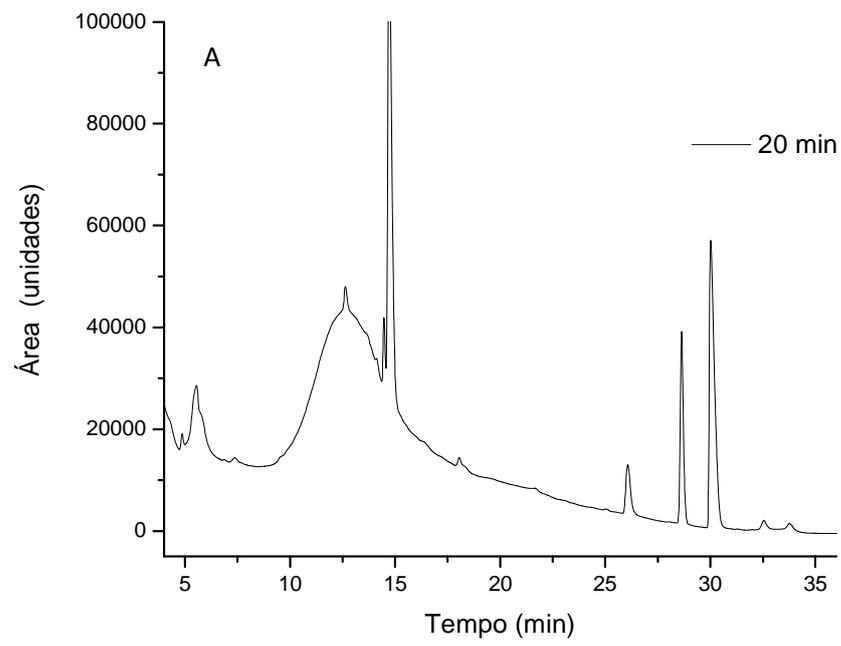
O ânion bicarbonato mostrou um discreto aumento da degradação de 2,4-D que pode ser observado comparando-se a degradação total após 30 minutos. Além disso, é possível observar um maior número de intermediários gerados quando este íon estava presente na reação (Fig. 29). Este resultado pode ser explicado pela ação catalítica de um complexo Fe^{II} -carbonato/bicarbonato sobre a redução de oxigênio (KING, 1998 e WELCH et al, 2002). Enquanto o bicarbonato pode acelerar significativamente a oxidação do Fe^{II} devido à formação de espécies altamente reactivas, como $Fe(CO_3)_2^{2-}$, elevadas

concentrações de HCO_3^- podem também levar à formação de $\text{FeCO}_3(\text{s})$ que é, em alguns casos, responsável pela inativação do ferro metálico em barreiras reativas utilizadas para o tratamento de águas subterrâneas (HENDERSON et al, 2007).

Embora adição de fosfato não mostre nenhum efeito na taxa inicial de degradação do 2,4-D, é possível observar um maior número de intermediários gerados quando este ânion estava presente na reação (Fig. 30), isto pode ser resultante da formação de mais espécies oxidantes durante o processo pela ação catalítica do fosfato na oxidação de Fe^{II} , como já relatado pela literatura (WELCH et al, 2002). A presença de um pico largo eluído entre 10 e 14 minutos é decorrente da degradação do DTPA e foi confirmado por um experimento controle onde só o DTPA estava presente.

Cloreto e sulfato não demonstraram qualquer efeito significativo sobre a degradação de 2,4-D e nem sobre o número de intermediários gerados.

Por comparação entre os tempos de retenção e similaridade espectral de padrões injetados na mesma condição cromatográfica, concluiu-se que os picos com tempo de retenção em 28,5 minutos correspondem ao 2,4-DCF e os picos em 14,2 minutos correspondem ao 4-clororesorcinol.



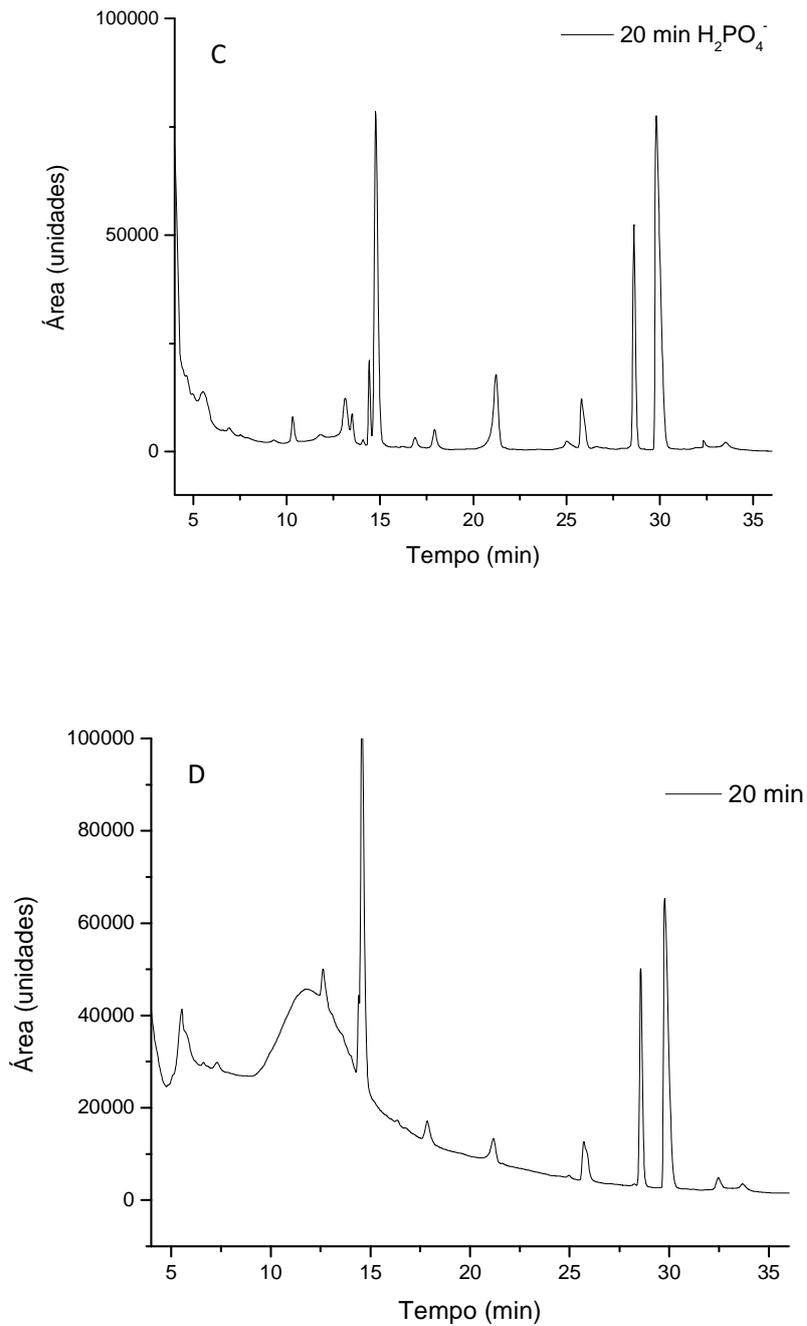


Figura 30 – Cromatogramas obtidos em 230 nm para amostras de 20 minutos da reação de degradação do 2,4-D na presença de diferentes ânions. (A) controle, (B) nitrato, (C) fosfato e (D) bicarbonato. Sistema de eluição em gradiente. Condições de reação: 1mmol L⁻¹ de 2,4-D, 1mmol L⁻¹ de DTPA, 0,25%Fe⁰ e pHi 3 com HClO₄.

4.1.9. Influência do borbulhamento de ar e da velocidade de agitação

Com o objetivo de verificar a influência do borbulhamento de ar e da velocidade de agitação, uma vez que o oxigênio é essencial para o processo de degradação, alguns experimentos foram realizados (Fig. 31). Como pode ser visto o 2,4-D, o EDTA e o 2,4-DCF são degradados mesmo em baixas quantidades de oxigênio provenientes da baixa velocidade de agitação (530 rpm). O aumento da velocidade de agitação para 930 rpm aumenta as taxas iniciais de degradação uma vez que possibilita maior dissolução do oxigênio do ar na suspensão de ferro.

O oxigênio é essencial para a produção de H_2O_2 seja pela redução a partir de Fe^0 ou pelo complexo Fe(II)-EDTA (JOVANCICEVIC et al, 1986, KEENAN et al, 208 e STUMM et al, 1961) e nenhum outro produto é gerado na reação-controlada realizada sob nitrogênio e meio ácido (uma redução de 2,4-D poderia ser possível). Assim, mesmo com grandes diferenças nas taxas iniciais de degradação, estes resultados mostram que só o aumento da velocidade de agitação é suficiente para promover a degradação de poluentes, o que é interessante do ponto de vista da aplicação uma vez que nenhuma energia é gasta no suprimento de oxigênio.

A eficiência no tratamento de efluentes, por exemplo, pode ser melhorada através do aumento da área de contato entre o líquido a ser tratado e o ar, modificando-se a geometria do reator. No entanto, aplicar este sistema para remediação de águas subterrâneas se torna mais complicado uma vez que outra fonte de oxigênio é necessária em subsuperfície.

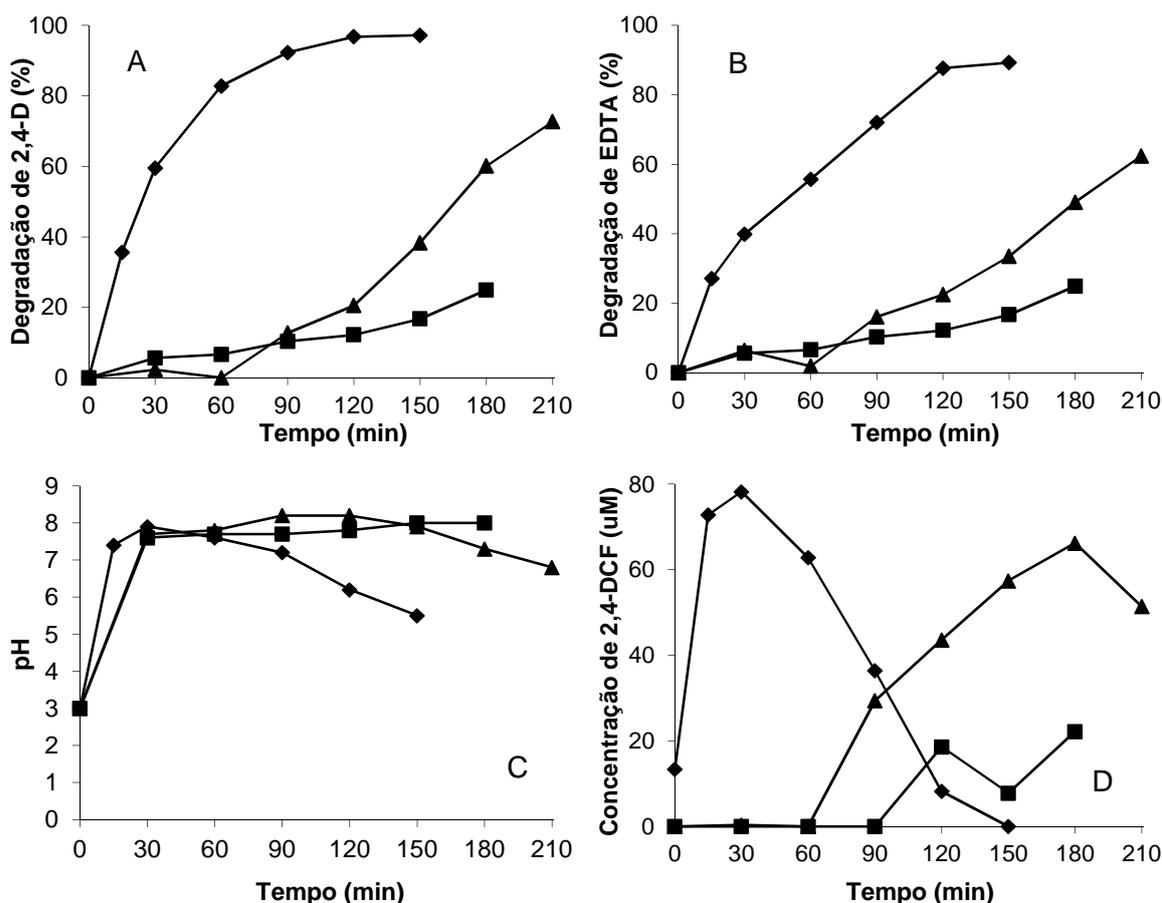


Figura 31 – Efeito do borbulhamento de ar e da velocidade de agitação na degradação de 2,4-D (A) de EDTA (B), no pH do sistema(C) e na geração e consumo de 2,4-DCF. Condições experimentais: 1% Fe⁰, 1mmol L⁻¹ EDTA, 1mmol L⁻¹ 2,4-D, pH 3, 530 rpm or 930 rpm. Legenda: (-♦-) borbulhando ar; (-■-) sem borbulhamento de ar; (-▲-) sem borbulhamento de ar e 930 rpm.

Alguns testes realizados sem borbulhamento de ar e na presença de 0,1% de CaO₂ ou MgO₂, que liberam H₂O₂ e O₂ lentamente ao longo do tempo em pHs alcalinos (NORTHUP et al, 2008), mostraram um significativo aumento na degradação de 2,4-D após o período de uma semana para um sistema fechado contendo 0,25% Fe⁰ nanoparticulado, 500µM DTPA e 1mmol L⁻¹ de 2,4-D e pH 3 (Degradação: 33,8%, controle; 63,4%, MgO₂ e 81,3%, CaO₂). Esses resultados mostram que a aplicação do Fe⁰ na degradação oxidativa de poluentes em água subterrânea pode vir a ser viável pelo uso

destes peróxidos inorgânicos como fonte de oxigênio, entretanto um estudo mais detalhado precisa se feito de modo a otimizar as condições de reação.

4.2. Estudo da reatividade de diferentes nanopartículas de Fe⁰

Este estudo foi feito sob orientação exclusiva do professor Gregory V. Lowry, do departamento de Engenharia Ambiental da Carnegie Mellon University/ EUA durante o período do doutorado sanduíche.

Do ponto de vista aplicado, o uso de nanopartículas pode ser um problema pois uma partícula com pouco tempo de vida deve ser reposta em campo mais vezes, o que implica em maiores custos com mão de obra, material e equipamentos. Assim, a avaliação e comparação do tempo de vida e reatividade de diferentes materiais comercialmente disponíveis se faz um estudo importante.

Com base nisso foram estudadas algumas nanopartículas de Fe⁰ frente a redução de TCE e corrosão pela água. As características de tais materiais foram fornecidas pelos fabricantes e são mostradas na tabela 2.

Tabela 2 – Nanopartículas estudadas e suas respectivas características

| Material | Tamanho médio | Área superficial | Outras características importantes |
|--------------------------|----------------------|-------------------------|---|
| Nanofer 25 | 50 nm | 20-25m ² /g | Dispersão aquosa contendo 80-90% em massa de ferro |
| Nanofer 25S | 50 nm | 20-25m ² /g | Nanopartículas recobertas por ácido poliacrílico e apresentadas em forma de dispersão aquosa contendo 80-90% em massa de ferro. |
| ZloyTM | 200 nm | 15m ² /g | Partículas submicrométricas compostas por um núcleo cerâmico menos denso e recobertas por Fe ⁰ . Apresenta-se na forma de suspensão em propileno glicol. |

4.2.1. Degradação de TCE

As nanopartículas foram avaliadas em diferentes concentrações em água deionizada e em água subterrânea sintética (ASS), contendo 2,5 mmol L⁻¹ de NaHCO₃, 0,5 mmol L⁻¹ NaCl, 0,5 mmol L⁻¹ Na₂HPO₄ e Na₂SO₄. A tabela 3 mostra as constantes observadas para a degradação de 5 ppm de TCE por diferentes nanopartículas em diferentes concentrações em água deionizada e em ASS.

Dentre as partículas estudadas a Zloy apresentou a maior reatividade na redução de TCE tanto em água deionizada quanto em ASS, com constantes de velocidade com duas ordens de grandeza maiores que as demais partículas. A partícula Nanofer 25 mostrou reatividade maior em água deionizada do que a partícula recoberta por polímero (Nanofer 25S), o que está de acordo com a literatura, que aponta uma diminuição causada pela ocupação dos sítios reativos superficiais da partícula e que aumenta com o aumento da massa molecular do polímero utilizado.

Entretanto, ao se comparar a reatividade destes dois materiais em água subterrânea tem-se um resultado muito interessante e ainda não reportado pela literatura, que é a proteção causada pela presença do polímero contra o efeito inibidor dos ânions presentes na ASS. Para a Nanofer 25 observa-se uma queda na reatividade de cerca de 50% ao se passar da água deionizada para a ASS, entretanto este efeito não é observado para a Nanofer 25S. Para a Zloy observa-se uma diminuição de cerca de 30 % na reatividade quando a reação ocorre em ASS.

Tabela 3 – Constantes de pseudo-primeira ordem observadas na redução de 5 ppm de TCE em água deionizada e em ASS para diferentes materiais e em diferentes concentrações

| | Água deionizada | | ASS | |
|---|-------------------------|--|-------------------------|--|
| | kobs (h ⁻¹) | km (L.g ⁻¹ .h ⁻¹) | kobs (h ⁻¹) | km (L.g ⁻¹ .h ⁻¹) |
| Nanofer25 0,25 g.L⁻¹ | 4,7 x 10 ⁻³ | 18,8 x 10 ⁻³ | 2,5 x 10 ⁻³ | 10,0 x 10 ⁻³ |
| Nanofer25 0,76 g.L⁻¹ | 15,9 x 10 ⁻³ | 20,9 x 10 ⁻³ | - | - |
| Nanofer25 5 g.L⁻¹ | 60,0 x 10 ⁻³ | 12,0 x 10 ⁻³ | 28,6 x 10 ⁻³ | 5,7 x 10 ⁻³ |
| Nanofer25S 0,25 g.L⁻¹ | 1,5 x 10 ⁻³ | 6,0 x 10 ⁻³ | 2,1 x 10 ⁻³ | 8,4 x 10 ⁻³ |
| Nanofer25S 0,76 g.L⁻¹ | 7,2 x 10 ⁻³ | 9,5 x 10 ⁻³ | - | - |
| Nanofer25S 5 g.L⁻¹ | 62,7 x 10 ⁻³ | 12,5 x 10 ⁻³ | 59,8 x 10 ⁻³ | 12,1 x 10 ⁻³ |
| Zloy 0,76g.L⁻¹ | 2,5 | 3,2 | 1,6 | 2,1 |
| Zloy 1,5g.L⁻¹ | 6,5 | 4,3 | 4,8 | 3,2 |

km – constante de reação normalizada pela massa de Fe⁰

Os ânions Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} e HCO_3^{2-} não são reduzidos pelo Fe^0 e portanto não competem por elétrons ou por hidrogênio atômico, de modo que seu efeito inibidor da redução de TCE deve-se, provavelmente, à ação passivadora da superfície metálica pela formação de complexos com o ferro, ocupando os sítios ativos, ou ainda à precipitação de minerais de baixa solubilidade como a vivianita ($\text{Fe(II)}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) na superfície metálica (Liu et al., 2007).

LIU et al. (2007) observaram um grande efeito inibidor dos ânions aqui estudados frente a redução de TCE seguindo a ordem $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HCO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-}$. Entretanto a concentração por eles utilizada foi 10 vezes maior, levando a valores de inibição de até 7 vezes para o fosfato. Por outro lado, KIM et al, 2007 observaram que a presença de haletos aumentou em até 10 vezes a taxa de redução de explosivos como o TNT e o RDX, o que foi explicado pela ação corrosiva de ânions como o cloreto que ajudam a dissolver a camada passivadora expondo a superfície reativa e metálica.

Como a maioria dos ânions presentes na ASS apresentam uma característica inibidora da reatividade do Fe^0 , é provável que o efeito aqui observado seja resultante da ação conjunta de todos eles. Como o poliacrilato (Fig. 32) é um polímero de carga negativa sua adsorção à superfície da partícula acaba por repelir a aproximação de tais ânions, impedindo assim a ação inibitória destes.

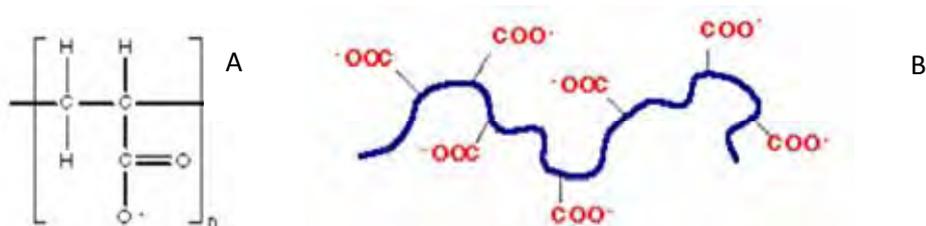
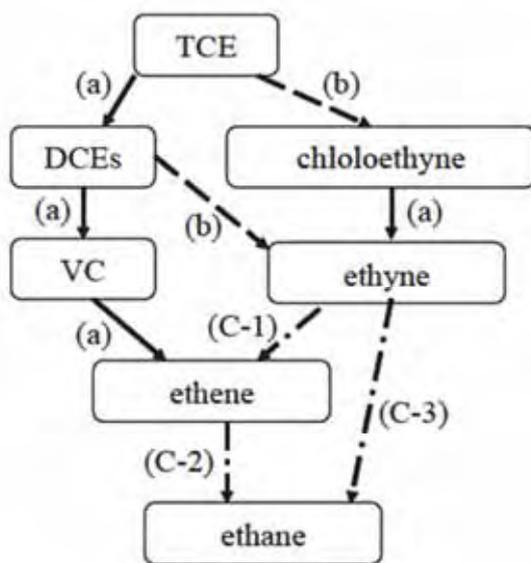


Figura 32 – Estrutura química do monômero constituinte do poliacrilato (A) e representação do poliânion que está adsorvido à superfície da partícula Nanofer 25S.

Este resultado demonstra mais uma vantagem do uso de nanopartículas estabilizadas por polímeros que, além de aumentar a mobilidade do material em solo por evitar a aglomeração, também diminui o efeito inibitório de ânions presentes em águas subterrâneas, onde serão utilizados para remediação.

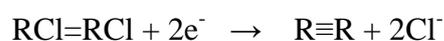
A redução do TCE pelo Fe^0 leva à geração de etano como produto final, porém existem vários intermediários formados ao longo da reação e que são apontados na literatura (HARA et al, 2005) como resultantes de diferentes tipos de reações, dentre elas a hidrogenólise, a β -eliminação e a hidrogenação, que se torna mais importante na presença de catalisadores como Pd, por exemplo (fig. 33).



(a) Hidrogenólise :



(b) β -eliminação:



(c) Hidrogenação:

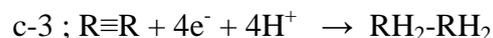
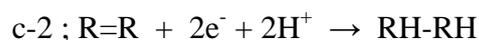
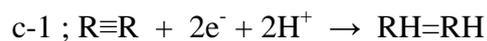


Figura 33 – Diagrama esquemático mostrando as vias reacionais para descloração do TCE por Fe^0 . Adaptado de HARA et al, 2005.

A figura 34 mostra um cromatograma típico obtido no CG-FID para a degradação de TCE por Zloy. Como produtos finais observados neste estudo, para quaisquer partículas estudadas, o eteno e o etano aparecem como resultantes da descloração total do TCE, mostrando que sua aplicação no meio ambiente leva à produção de compostos muito menos tóxicos que o composto inicial, que é o que se espera em um processo de remediação.

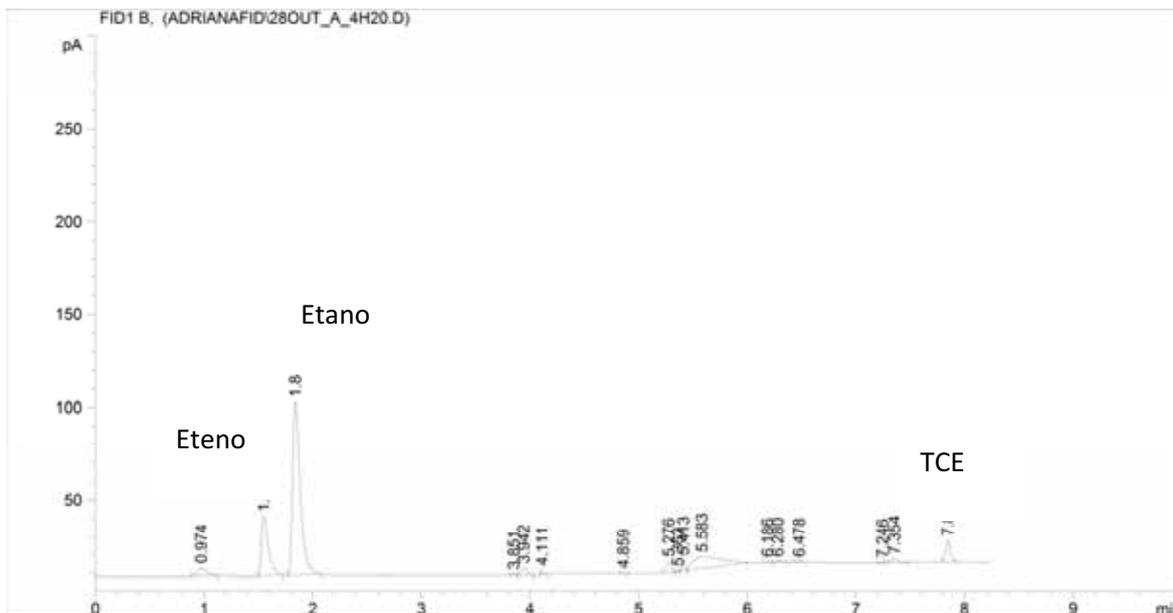


Figura 34 – Cromatograma típico (CG-FID) observado para a redução de TCE por Fe^0 .

4.2.2. Geração de H_2 a partir da reação com a água

A geração de H_2 a partir da redução de H^+ ou de H_2O (eqs. 2 e 3) é uma reação competitiva à redução de TCE e que leva ao consumo do Fe^0 sem redução da massa de contaminantes, sendo portanto uma reação indesejada. Quanto maior a taxa de reação, menor o tempo de vida do material e maior a frequência e número de injeções necessárias para tratar uma área contaminada.

A avaliação desta reação para os diferentes materiais testados foi feita em água deionizada e em ASS e os resultados são mostrados nas tabelas 4 e 5. Como se pode verificar, o Zloy é a nanopartícula mais reativa dentre as testadas, repetindo o resultado obtido para o TCE. Em comparação com a Nanofer 25S sua reatividade chega a ser 13 vezes maior em água deionizada, o que confere uma desvantagem a este material. Entretanto, verifica-se que quando o Zloy é testado em ASS a taxa de liberação de H_2 é drasticamente reduzida, alcançando cerca de 22% do valor em água deionizada.

Embora seja um valor menor, esta taxa ainda é superior à dos demais materiais e mostra que algum constituinte (ou vários) da ASS tem ação diferente sobre a reatividade desta partícula para com a água do que com TCE, visto que com este último a reatividade foi reduzida em apenas 35%. LIU et al, 2007 também reportaram um comportamento

diferente para a redução de TCE e geração de H_2 obtidas com uma nanopartícula de Fe^0 (RNIP – Toda Kyogo) diferente destas aqui estudadas. Naquele caso a presença de ânions causou uma diminuição de Kobs para TCE mas a taxa de geração de H_2 não sofreu qualquer efeito, o que foi por eles justificada como uma indicação de que os sítios ativos para redução de TCE são diferentes dos para redução de H^+ / H_2O .

Comparando-se agora a Nanofer 25 com a Nanofer 25S percebe-se que a partícula recoberta com polímero tem uma reatividade menor com a água do que a outra, tanto em água deionizada como em ASS. Ambas as partículas têm sua reatividade aumentada quando o TCE está presente.

Este efeito protetor da corrosão pela água, obtido pela presença do polímero, ainda não foi diretamente verificado na literatura, mas observações indiretas como maior tempo de vida de nanopartículas recobertas com poliaspartato em comparação com partículas nuas (PHENRAT et al, 2008), ou ainda, a mesma reatividade na redução de TCE com partículas recobertas por polimetacrilato recém preparadas ou expostas ao ar por um mês (WANG et al, 2010), já foram reportados.

Estes resultados mostram que a vantagem de se usar polímeros na estabilização das nanopartículas vão além do aumento de sua mobilidade em solo, reduzindo a taxa de corrosão do material e, portanto, aumentando seu tempo de vida.

Tabela 4 - Taxas de geração de H₂ a partir de Fe⁰ para diferentes nanopartículas na concentração de 0,76g.L⁻¹ em água deionizada.

| | Água deionizada | | | | | |
|-------------------|--|---|--|--|---|--|
| | sem TCE | | | 5 ppm TCE | | |
| | Taxa (mmol L ⁻¹ .h ⁻¹) | Taxa (mmol L ⁻¹ .g ⁻¹ .h ⁻¹) | Taxa (como % de Fe ⁰ .d ⁻¹) | Taxa (mmol L ⁻¹ .h ⁻¹) | Taxa (mmol L ⁻¹ .g ⁻¹ .h ⁻¹) | Taxa (como % de Fe ⁰ .d ⁻¹) |
| Nanofer25 | 15,9 x 10 ⁻³ | 20,9 x 10 ⁻³ | 2,81 | 28,3 x 10 ⁻³ | 37,2 x 10 ⁻³ | 6,62 |
| Nanofer25S | 5,6 x 10 ⁻³ | 7,4 x 10 ⁻³ | 1,0 | 12,4 x 10 ⁻³ | 16,3 x 10 ⁻³ | 2,9 |
| Zloy | 75,8 x 10 ⁻³ | 99,6 x 10 ⁻³ | 13,46 | 61,6 x 10 ⁻³ | 81,1 x 10 ⁻³ | 14,4 |

Tabela 5 - Taxas de geração de H₂ a partir de Fe⁰ para diferentes nanopartículas na concentração de 0,76g.L⁻¹ em ASS contendo 0.5 mmol L⁻¹ de HPO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ e 2.5 mmol L⁻¹ de HCO₃⁻

| | ASS sem TCE | | |
|-------------------|--|---|--|
| | Taxa (mmol L ⁻¹ .h ⁻¹) | Taxa (mmol L ⁻¹ .g ⁻¹ .h ⁻¹) | Taxa (como % de Fe ⁰ .d ⁻¹) |
| Nanofer25 | 8,0 x 10 ⁻³ | 10,5 x 10 ⁻³ | 1,4 |
| Nanofer25S | 3,3 x 10 ⁻³ | 4,3 x 10 ⁻³ | 0,6 |
| Zloy | 19,8 x 10 ⁻³ | 22,2 x 10 ⁻³ | 3,0 |

5. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o processo de oxidação do Fe^0 pelo oxigênio do ar é útil para o tratamento de soluções contaminadas, principalmente com 2,4-D e 2,4-DCF, pois promove a geração dos reagentes de Fenton *in situ*, com uma melhora na eficiência de degradação na presença dos ligantes EDTA e DTPA e com sistemas que não requerem ajuste de pH ou mesmo borbulhamento de oxigênio ou ar.

Sem a presença de ligantes o sistema Fe^0/O_2 promove a degradação do 2,4-D sendo a maior velocidade de reação obtida em pH 3 e os maiores percentuais (45%) em pH 5. O mecanismo proposto, com base na literatura, para a geração de espécies oxidantes é a redução do oxigênio por transferência direta de elétrons a partir da superfície do Fe^0 .

De todos os ligantes estudados os únicos que aumentaram, do pH 3 ao pH 7, significativamente a degradação do 2,4-D foram o EDTA e o DTPA, ampliando a faixa de pH para a aplicação do sistema. Em pH 3, o mecanismo proposto para a geração de espécies oxidantes foi a redução do oxigênio por meio de transferência eletrônica do Fe^0 e do complexo Fe(II)-EDTA. Em pH 7, o principal mecanismo foi a redução de O_2 catalisada pelo complexo Fe(II)-EDTA uma vez que neste pH a superfície do metal está passivada pela deposição de oxihidróxidos de ferro.

O aumento das concentrações de EDTA e de DTPA aumenta as taxas e os percentuais de degradação, no entanto concentrações crescentes de Fe^0 resultam em menores taxas e porcentagens de degradação do 2,4-D, o que ocorre, provavelmente, devido à alta área superficial das nanopartículas que leva à competição pelo peróxido de hidrogênio entre o ferro metálico e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(II)-L}$, sem a geração de espécies oxidantes.

A constante de degradação observada de 2,4-D (kobs) pelo sistema Fe⁰/ O₂ diminuiu conforme se aumentou o pH da reação, tanto na presença de EDTA quanto na presença de DTPA.

A presença de ânions comumente presentes em efluentes ou águas subterrâneas, como SO₄²⁻, Cl⁻, HPO₄²⁻, HCO₃⁻ e NO₃⁻, não alteraram significativamente a cinética da reação de degradação de 2,4-D na presença de DTPA em concentrações de até 10 mmol L⁻¹, apenas mostrando a formação de um número menor (NO₃⁻) ou maior (HPO₄²⁻) de intermediários. Este resultado mostra que a aplicação deste sistema no tratamento de soluções onde estes ânions estejam presentes é possível sem grandes interferências.

A utilização de Fe⁰ microparticulado levou a um processo de degradação bem mais lento em relação ao nanoparticulado e com uma cinética bimodal, sendo mais rápido nos minutos iniciais e mais lento após este período.

A redução de TCE por diferentes nanopartículas mostrou que há uma redução de kobs para todos os materiais avaliados em água subterrânea sintética, o que se deve provavelmente à ação inibitória de ânions como o HPO₄²⁻ e o HCO₃⁻ causada pela ocupação de sítios ativos do ferro pela complexação com este ou pela precipitação de minerais pouco solúveis.

A presença de uma camada polimérica estabilizando a superfície da nanopartícula no material Nanofer 25S mostrou exercer atividade protetora contra a corrosão causada pela água e ao mesmo tempo impediu o efeito inibidor da presença de ânions na redução de TCE. Como o polímero usado (poliacrilato) possui carga negativa, acaba repelindo eletrostaticamente os ânions presentes na ASS, de modo que a kobs seja praticamente inalterada em relação à água deionizada.

As nanopartículas testadas apresentam características reacionais diferentes e devem ser também usadas em situações de remediação diferentes. Para tratar uma área fonte, com alta concentração de TCE ou fase livre, é indicado o uso de Zloy, pois reduz o TCE com kobs de três ordens de grandeza maior que as demais partículas, diminuindo a carga poluente rapidamente. Já a Nanofer 25S é mais indicada para injeção na pluma de contaminação, onde a presença do poluente é menor e mais duradoura. Assim, como esta nanopartícula tem tempo de vida mais longo em água, pode continuar reativa por períodos de até ~ 90 dias, reduzindo o gasto com reinjeções de novo material.

6. REFERÊNCIAS

- ASGARI, N. et al. Bacterial utilization of purified temik. **Process. Biochem.**, v. 30, p. 183-187, 1994.
- ATLAS, R. M. Bioremediation. **Chem. Eng. News.**, v. 33, p. 32-42, 1995.
- ALLARD, A-S.; NEILSON, A. H. Bioremediation of organic waste sites: a critical review of microbiological aspects, **Int. Biodet. Biodeg.**, v. 39, p. 253-285, 1997.
- BIELSKI, B. H.; ALLEN, A. O. Mechanism of the disproportionation of superoxide radicals. **J. Phys. Chem.**, v. 81, n. 11, p.1048-1050, 1977.
- BOZEC, N. L. et al. Influence of stainless steel surface treatment on the oxygen reduction reaction in seawater. **Corr. Sci.**, v. 43, p. 765-786, 2001.
- BUTLER, J.; HALLIWELL, B. Reaction of Iron-EDTA Chelates with the super-oxide radical. **Arch. Biochem. Biophys.**, v. 218, p. 174-178, 1982.
- CHANEY, R. L. et al. Phytoremediation of soil metals. **Curr. Opin. Biotechnol.**, v. 8, p. 279-284, 1997.
- CHANG, S-H. et al. Degradation of azo and anthraquinone dyes by a low-cost Fe⁰/air process. **J. Hazard. Mater.**, v. 166, p. 1127-1133, 2009.
- CHU, W. et al. An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemosphere.**, v. 57, p. 1165-1171, 2004.
- CHIOU, C. T.; MCGRODDY, S. E.; KILE, D. E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 264-269, 1998.
- CHIOU, C. T. et al. A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids. **Environ. Sci. Technol.**, v. 21, p. 1231-1234, 1987.
- CHIOU, C. T. Water solubility enhancement of some pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. **Environ. Sci. Technol.**, v. 20, p. 502-508, 1986.
- COMEAU, Y.; GREER, C. W.; SAMSON R. Role of inoculum preparation and density in the bioremediation of 2,4-D-contaminated by bioaugmentation. **App. Microbiol. Biotechnol.**, v. 38, p. 681-687, 1993.
- CUNDY, A. B.; HOPKINSON, L.; WHITBY, R. L. D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. **Sci. Total Environ.**, v. 400, n. 1-3, p. 42-51, 2008.

CUNHA, D. G. F. et al. Contiguous urban rivers should not be necessarily submitted to the same management plan: the case of Tietê and Pinheiros Rivers (São Paulo-Brazil). **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 83, n. 4, p. 1465-1480, 2011.

EGAN, T. J.; BARTHAKUR, S. R.; AISEN, P. Catalysis of the Haber-Weiss reaction by iron-diethylenetriaminepentaacetate. **J. Ino. Biochem.**, v. 48, n. 4, p. 241-249, 1992.

FEITZ, A. J. et al. Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron. **Coll. Surf. A**, v. 265, p. 88-94. 2005.

GHISELLI, G. Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton. Dissertação de mestrado. IQ-UNICAMP. Campinas. 2001.

GYLIENE, O. et al. Decontamination of solutions containing EDTA using metallic iron. **J. Hazard. Mater**, v. 159, n. 2-3, p. 446-451, 2008.

HARA, J. et al. T. Kinetics of trichloroethene dechlorination with iron powder. **Water Res.**, v. 39, p. 1165-1173. 2005

HENDERSON, A. D.; DEMOND, A. H. Long-Term Performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: a critical review. **Environ. Eng. Sci.**, v. 24, n. 4, p. 401-423, 2007.

HENN, K. W.; WADDILL, D. W. Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation—A case study. **Rem. J.**, v. 16, n. 2, p. 57-77, 2006.

HULING, S. G.; WEAVER, J. W. **Groundwater issue: Dense nonaqueous phase liquids**. U. S. EPA, (EPA/540/4-91/-002). 1991. 21 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/tio/tsp/download/issue8.pdf>>. Acesso em: 31 maio 2012.

JAFFÉ, P. **Gerenciamento de contaminações por solventes clorados**: manual para levantamento, investigação, avaliação e remediação de contaminações de solo e água subterrânea por solventes clorados na indústria metalúrgica / eletro-eletrônica. 2008. Disponível em:<http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/ca_ativas/metalurgico/documentos/manual_solventes%20clorados.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2012.

JOHNSEN, A. R.; WICK, L. Y.; HARMS, H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. **Environ. Poll.** v. 133, p. 71-84, 2005.

JOO, S. H.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron. **Environ. Sci. Technol.**, v. 38, n. 7, p. 2242-2247, 2004.

JOVANCICEVIC, V.; BOCKRIS, J. O'M. **J. Electrochem. Soc.**, v. 133, n. 9, p. 1797-1807, 1986.

KACHUR, A. V.; TUTTLE, S. W.; BIAGLOW, J. E. Autoxidation of ferrous ion complexes: a method for the generation of hydroxyl radicals. **Radiat. Res.**, v. 150, n. 4, p. 475-482, 1998.

KATSOYIANNIS, I. A.; RUETTIMANN, T.; HUG, S. J. pH dependence of Fenton reagent generation and As (III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, n. 19, p. 7424-7430, 2008.

KEENAN, C. R.; SEDLAK, D. L. Ligand-enhanced reactive oxidant generation by nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, n. 18, p. 6936-6941, 2008a.

KEENAN, C. R.; SEDLAK, D. L. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, v. 4, p. 1262-1267, 2008b.

KING, D. W. Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe (II) in aquatic systems. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, n. 19, p. 2997-3003, 1998.

KIM, J. S. et al. Halide salts accelerate degradation of high explosives by zerovalent iron. **Environ. Poll.** v. 147, p. 634-641. 2007

KOUSTAS, R. N.; FISCHER, D. Review of separation technologies for treating pesticide-contaminated soil. **J. Air Waste Managen. Assoc.**, v. 48, p. 434-440, 1998.

LAGANÀ, A. **Anal Chim Acta.**, v. 462, p. 187-198, 2002.

LAINE, D. F.; BLUMENFELD, A.; CHENG, I. F. Mechanistic study of the ZEA organic pollutant degradation system: evidence for H₂O₂, HO[•], and the homogeneous activation of O₂ by Fe^{II}EDTA. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, n. 17, p. 6502-6508, 2008.

LEE, C.; SEDLAK, D. L. Enhanced Formation of Oxidants from bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles in the Presence of Oxygen. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 8528-8533, 2008.

LIM, T. T.; ZHU, B. W. Effects of anions on the kinetics and reactivity of nanoscale Pd/Fe in trichlorobenzene dechlorination. **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p. 1471-1477, 2008.

LIU, Y.; PHENRAT, T.; LOWRY, G. V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H₂ evolution. **Env. Sci. Technol.** v. 41, p. 7881-7887. 2007.

MACÉ, C. et al. Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding. **Remed. J.**, v. 16, n. 2, p. 23-33, 2006.

MacKAY, C. E.; HENRY, K. M. Environmental fate and transport. In: **HAMBLEEN, J. et al. Nanotechnology and Environment.** New York: CRC Press, 2008, cap. 6, p. 123-154.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils. **J. Contam. Hydrol.** v. 28, p. 327-335, 1997.

McGOVERN, T. et al. Design, construction and operation of a funnel and gate in-situ permeable reactive barrier for remediation of petroleum hydrocarbons in groundwater. **Wat. Air Soil Poll.** v. 136, p. 11-31, 2002.

MEAGHER, R. B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. **Curr. Opin. Plant Biol.** v. 3, p. 153-162, 2000.

MILLS, M. A. et al. Intrinsic bioremediation of petroleum-impacted wetland. **Mar. Poll. Bull.** v. 46, p. 887-899, 2003.

NORADOUN, C. E.; CHENG, I. F. EDTA degradation induced by oxygen activation in a zerovalent iron/air/water system. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, n. 18, p. 7158-7163, 2005.

NORADOUN, C. et al. Destruction of chlorinated phenols by dioxygen activation under aqueous room temperature and pressure conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, n. 21, p. 5024-5030, 2003.

NORTHUP, A.; CASSIDY, D. Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. **J. Hazard Mater.**, v. 152, p. 1164-1170, 2008.

NURMI, J. et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. **Environ. Sci. Technol.** v. 39, p. 1221-1230, 2005.

PEREIRA, W. S.; FREIRE R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MacKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.

PIRES, F.R. et al. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. **Plant. Dan.** v. 21, p. 335-341, 2003.

PONDER, S. M.; DARAB, J. G.; MALLOW, T. E. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, n. 12, p. 2564-2569, 2000.

QUINN, J. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. **Environ. Sci. Technol.** v. 39, p. 1309-1318, 2005.

RAHHAL, S.; RICHTER, H. W. Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N, N, N', N'', N'''-pentaacetate. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 110, n. 10, p. 3126-3133, 1988.

RAVIKUMAR, J. X.; GUROL, M. D. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. **Environ. Sci. Technol.** v. 28, p. 394-400, 1994.

REARDON, E. J. et al. Anaerobic corrosion reaction kinetics of nanosized iron. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, n. 7, p. 2420-2425, 2008.

RIMA, J. et al. **J. Phys. IV France.**, v. 124, p. 81-89

SANCHEZ, I. et al. Elimination of phenol and aromatic compounds by zero valent iron and EDTA at low temperature and atmospheric pressure. **Chemosphere**, v. 68, n. 2, p. 338-344, 2007.

SAKAI, S-I. et al. Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 18, p. 3601-3607, 2001.

SELLERS, K. Nanoparticle use in Pollution Control. In: **HAMBLEEN, J. et al. Nanotechnology and environment.** New York: CRC Press, 2008, Cap. 10, p. 225-248.

SEMPLE, K. T.; REID, B. J.; FERMOR, T. R. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. **Environ. Poll.** v. 112, p. 269-283, 2001.

SIMON, F. G.; MEGGYES, T.; TÜNNERMEIR, T. Groundwater remediation using active and passive processes. In: **Advanced Groundwater remediation (Active and passive technologies).** European Science Foundation. 2002. Cap. 1, p. 3-29.

STUMM, W.; LEE, G. F. Oxygenation of ferrous iron. **Ind. Eng. Chem.**, v. 53, n. 2, p. 143-146, 1961.

SUN, Y. P. et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. **Adv. Coll. Int. Sci.**, v. 120, n. 1-3, p. 47-56, 2006.

TIBURTIUS, E.R.L., ZAMORA, P.P.; LEAL, E.S. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quim. Nova.** v. 27, p. 441-446, 2004.

TIRAFERRI, A. et al. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. **J. Coll. Int. Sci.**, v. 324, n. 1, p. 71-79, 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D):** chemical summary. 2007. 12 pp. Disponível em: <http://www.epa.gov/teach/chem_sum/24D_summary.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Engineered approaches to in situ bioremediation of chlorinated solvents:** fundamentals and field applications. Washington, DC: EPA, 2000. 144 pp. (EPA 542-R-00-008). Disponível em: <<http://www.epa.gov/tio/download/remed/engappinsitbio.pdf>>. Acesso em: 5 mar. 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Brownfields Technology Primer**: Selecting and using phytoremediation for site cleanup. Washington, DC: EPA, 2001. 45 pp. (EPA 542-R-01-006) Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/remed/phytoemprimer.pdf>>. Acesso em: 31 maio 2012.

VENEZKY, D. L.; RUDZINSKI, W. E. **Anal. Chem.** v. 56, n. 2, p. 317-319, 1984.

XUE, X. et al. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 311, n. 1, p. 29-35, 2009.

WANG, W. et al. Reactivity characteristics of poly (methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation. **J. Hazard. Mater.**, v. 173, p. 724-730.

WATTS, R. J. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **J. Hazard. Mater.** v. 76, p. 73-89, 2000.

WEBER, R. Relevance of PCDD/PCDF formation for the evaluation of POPs destruction technologies-Review on current status and assessment gaps. **Chemosphere**, v. 67, n. 9, p. 109-117, 2007.

WELCH, K. D.; DAVIS, T. Z.; AUST, S. D. Iron autoxidation and free radical generation: effects of buffers, ligands, and chelators. **Arch. Biochem. Biophys.**, v. 397, p. 360-369, 2002.

WILLIAMS, J. B. Phytoremediation in wetland ecosystems: Progress, problems, and potential. **Crit. Rev. Plant Sci.**, v. 21, p. 607-635, 2002.

WILSON, S. C.; JONES, K. C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. **Environ. Poll.** v. 81, p. 229-249, 1993.

YU, X. et al. Supercritical fluid extraction of coal tar contaminated soil. **Environ. Sci. Technol.** v. 24, p. 1732-1738, 1990.

ZANG, V.; VAN ELDIK, R. Kinetics and mechanism of the autoxidation of iron (II) induced through chelation by ethylenediaminetetraacetate and related ligands. **Ino. Chem.**, v. 29, n. 9, p. 1705-1711, 1990.

ZHAN, J. et al. Transport characteristics of nanoscale functional zerovalent iron/silica composites for in situ remediation of trichloroethylene. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, n. 23, p. 8871-8876, 2008.

ZHANG, W.; ELLIOTT, D. W. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. **Remed. J.**, v. 16, n. 2, p. 7-21, 2006.

ZHOU, T. et al. Enhanced degradation of 2, 4-dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance. **Ultras. Sonochem.**, v. 15, n. 5, p. 782-790, 2008.

ZHOU, T. et al. Simultaneous degradation of 4CP and EDTA in a heterogeneous Ultrasound/Fenton like system at ambient circumstance. **Sep. Pur. Technol.**, v. 68, n. 3, p. 367-374, 2009.