



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

JOÃO PAULO FORTES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO
NANOESTRUTURADO E AVALIAÇÃO DE EFICÁCIA NA REMEDIAÇÃO
DE ÁGUA CONTAMINADA COM POPs.**

Bauru
2021

JOÃO PAULO FORTES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO
NANOESTRUTURADO E AVALIAÇÃO DE EFICÁCIA NA REMEDIAÇÃO
DE ÁGUA CONTAMINADA COM POPs.**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Área de Concentração Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Henrique Ribeiro da Silva



Bauru
2021

F738s	Fortes, João Paulo SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO NANOESTRUTURADO E AVALIAÇÃO DE EFICÁCIA NA REMEDIÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM POPs. / João Paulo Fortes. -- Bauru, 2021 118 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia, Bauru Orientador: Prof. Dr. Gustavo Henrique Ribeiro da Silva 1. Nanopartículas. 2. pop. 3. Ferro de valência zero nanoestruturado. 4. Remediação. 5. Água contaminada. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca da Faculdade de Engenharia, Bauru. Dados fornecidos pelo
autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOÃO PAULO FORTES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 12 dias do mês de julho do ano de 2021, às 10:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOÃO PAULO FORTES, intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO NANOESTRUTURADO EMPREGADO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM PCBS**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE RIBEIRO DA SILVA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. RENATO FALCÃO DANTAS (Participação Virtual) do(a) Ambiental / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. EDUARDO RADOVANOVIC (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Maringá - UEM. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE RIBEIRO DA SILVA

PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

A COMISSÃO EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DO ALUNO:
JOÃO PAULO FORTES

DE: "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO NANOESTRUTURADO
EMPREGADO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM PCBS"

PARA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO NANOESTRUTURADO E
AVALIAÇÃO DE EFICÁCIA NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM POPs

Bauru, 12 de julho de 2021.



Prof. Dr. Gustavo Henrique Ribeiro da Silva
Orientador

Dedico este trabalho à minha esposa Stefany e aos meus pais Anilton e Nielse e todos os demais familiares que participaram desta trajetória com todo tipo de apoio e ajuda. Sem cada um de vocês este momento não seria possível.

AGRADECIMENTOS

“PRIMEIRAMENTE A DEUS POR TUDO...”

A minha linda **esposa**, Stefany, por todo seu amor, pelo apoio, ajuda e paciência durante o período do meu mestrado e desde o início de nosso casamento, sem você este momento não seria possível.

Aos meus **pais**, Anilton e Nielse, por todo o amor, carinho e compreensão durante toda a minha vida e por sempre me apoiar e acreditarem em mim.

Aos meus **sogros**, Edvaldo e Cláudia, pelas palavras de apoio e ânimo durante toda esta empreitada.

Ao **Dr. Alberto Gonçalves Vieira de Carvalho Neto** pela coorientação e por toda a compreensão e ajuda nos momentos difíceis, paciência e ensinamentos que me tornaram mais preparado para a vida, tanto pessoal como profissional. Sem sua ajuda nada disso teria sido possível

Ao **Prof. Dr. Gustavo Henrique Ribeiro da Silva** por ter acreditado em mim, pela orientação e a ajuda prestada sempre que necessário.

À **Prof. Dr.^a Sandra Regina Rissato** (*In memoriam*) por toda paciência e palavras de estímulo durante todo meu mestrado, em especial por todo conhecimento compartilhado comigo durante todo este tempo.

À **CAPES**, pelo investimento na minha formação, através da Bolsa de Mestrado CAPES-DS, número do processo 88887.510027/2020-00.

À **Universidade Estadual Paulista** (UNESP) por ter possibilitado a minha inclusão como aluno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, bem como por providenciar toda infraestrutura e profissionais qualificados.

RESUMO

O uso frequente de poluentes orgânicos persistentes (POPs) juntamente com seu manuseio inadequado, acidentes industriais e descarte, causaram a degradação de muitas matrizes ambientais, em especial de sistemas aquáticos. Os métodos tradicionais de tratamento de água se demonstram ineficazes na remoção de tais compostos em meio aquoso, sendo então necessário o desenvolvimento de processos cada vez mais avançados voltados para este intuito. A proposta deste trabalho é sintetizar nanopartículas de Fe^0 em meio alcoólico reduzindo cloreto férrico (FeCl_3) com borohidreto de sódio (NaBH_4), na ausência de O_2 , em banho de ultrassom e empregá-lo na degradação de POPs. O material obtido por esta rota de síntese apresenta apenas um halo de difração largo em 2θ $45,13^\circ$ característico de Fe^0 , permitindo inferir que o método de síntese se demonstrou eficiente na produção de ferro de valência zero. Análises térmicas evidenciaram que o composto apresenta apenas uma perda de 25,75% oriunda da perda de água, enquanto as análises de Brunaer, Emmet e Teller (BET), demonstram que o composto sintetizado por essa rota apresenta elevada área superficial ($91,48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). As análises utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET) exibem um material de morfologia esférica, articulado em formato de corrente e estrutura *core-shell* com tamanho médio das partículas sempre menores que 50 nm. Análise de FT-IR, indicaram que o processo de lavagem da amostra foi eficiente para remoção de quaisquer resquícios de reagentes não reagidos na superfície do material final.

Um estudo quimiométrico foi proposto para a remediação de águas contaminadas com 24 POPs estudados no presente trabalho, tal estudo adotou como variáveis: tempo reacional, concentração de nanopartículas de ferro aplicada e valor de pH. Análises estatísticas demonstram que o tempo exerce maior importância no processo de degradação e testes cinéticos inferem que o processo se torna mais eficiente após uma hora de tempo reacional para os POPs. O processo de degradação apresenta-se sempre satisfatório para todos os POPs estudados, no entanto, as análises dos cromatogramas e dos espectros de massa dos compostos remediados indicam que compostos indesejados possam ter sido gerados durante o processo de degradação. O presente trabalho contribui para o desenvolvimento de técnicas de remoção e de remediação de águas contaminadas, demonstrando a importância do processo aplicado ao meio ambiente e como consequência à saúde humana.

PALAVRA-CHAVE: Nanopartículas, POP, ferro de valência zero nanoestruturado, remediação, água contaminada.

ABSTRACT

The frequent use of persistent organic pollutants (POPs) together with their inadequate handling, industrial accidents, and disposal, have caused the degradation of many environmental matrices, especially aquatic systems. The traditional methods of water treatment prove to be ineffective in removing such compounds in an aqueous medium, so it is necessary to develop increasingly advanced processes aimed at this purpose.

The purpose of this work is to synthesize Fe^0 nanoparticles in an alcoholic medium by reducing ferric chloride (FeCl_3) with sodium borohydride (NaBH_4), in the absence of O_2 , in an ultrasound bath and using it in the degradation of POPs. The material obtained by this synthesis route presents only a wide diffraction halo at 2θ 45.13° , characteristic of Fe^0 , allowing inferring that the synthesis method has been shown to be efficient in the production of zero-valent iron. Thermal analyzes showed that the compound has only a loss of 25.75% from water loss, while the analyzes by Brunauer, Emmet and Teller (BET) demonstrate that the compound synthesized by this route has a high surface area ($91.48 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Analyzes using transmission electron microscopy (TEM) show a material with spherical morphology, articulated in current shape and core-shell structure with mean particle size always smaller than 50 nm. FT-IR analysis indicated that the sample washing process was efficient in removing any traces of unreacted reagents on the surface of the final material.

A chemometric study was proposed for the remediation of contaminated water with 24 POPs studied in this work, this study adopted as variables: reaction time, concentration of applied iron nanoparticles and pH value. Statistical analyzes show that time plays a greater role in the degradation process and kinetic tests infer that the process becomes more efficient after one hour of reaction time for POPs. The degradation process is always satisfactory for all studied POPs, however, the analysis of the chromatograms and mass spectra of the remedied compounds indicate that unwanted compounds may have been generated during the degradation process.

This work contributes to the development of contaminated water removal and remediation techniques, demonstrating the importance of the process applied to the environment and as a consequence to human health.

KEYWORDS: Nanoparticles, POP, nanostructured zero-valent iron, remediation, contaminated water.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural das bifenilas policloradas (PCBs), onde $x+y \leq 10$	7
Figura 2: Constatações de grupos de contaminantes (dezembro de 2017).....	8
Figura 3: Mecanismos de descloração por ferro.....	22
Figura 4: Banho ultrassônico.....	25
Figura 5: Ilustração de um cartucho utilizado no SPE.....	25
Figura 6: Esquematização do início de processo de síntese, formação da solução contida no Becker A e Becker B.....	27
Figura 7: Esquematização do processo de síntese em banho de ultrassom e posterior transferência para tubo <i>falcon</i> e agitação.....	28
Figura 8: Cromatograma obtido por gc/ms com padrão na concentração de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$. 1) PCB 28; 2) PCB 52; 3) PCB 101; 4) PCB 118; 5) PCB 153; 6) PCB 138 e 7) PCB 180.....	32
Figura 9: Cromatograma obtido por gc/ms do padrão de pops $5 \mu\text{g.ml}^{-1}$. 1) 2,4,5,6-tetracloro-m-xileno; 2) α -bhc; 3) β -bhc; 4) γ -bhc; 5) δ -bhc; 6) heptacloro; 7) aldrin; 8) heptacloro epoxido; 9) trans-clordane; 10) α -endosulfan; ; 11) cis-clordane r; 12) dieldrin; 13) 4-4'-dde; 14) endrin; 15) β -endosulfan; 16) 4,4'-ddd; 17) endrin aldeído; 18)endosulfan sulfato; 19) 4,4'-ddt; 20) endrin cetona; 21) hexabromo benzeno; 22) metoxiclor; 23) mirex; 24) decaclorobifenila.....	33
Figura 10: Curva de calibração PCB 28.....	34
Figura 11: Curva de calibração α -endosulfan.....	35
Figura 12: Curva de DTA referente a amostra de ferro de valência zero nanoestruturado.....	43
Figura 13: Difratoograma de amostra de ferro metálico sintetizado em meio alcoólico em presença de N_2 e banho de ultrassom.....	44
Figura 14: Espectros de FT-IR para amostra de borohidreto de sódio.....	45
Figura 15: Espectros de FT-IR para amostra de ferro de valência zero nanoestruturado.....	45
Figura 16: Isotermas da amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado sem tratamento térmico. (Marcadores cheio: ramo adsorção e marcadores abertos: ramo dessorção).....	46

Figura 17: Distribuição de poros nas amostras sem tratamento térmico em função do tempo de reação em meio alcóolico.....	47
Figura 18: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) numa escala de 100 para amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado.....	48
Figura 19: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) numa escala de 50 nm para a amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado.....	49
Figura 20: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) numa escala de 20 nm para a amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado.....	49
Figura 21: % de degradação para os compostos (A) alfa-endosulfan, beta-endosulfan e endosulfan sulfato (B) alfa -BHC, gamma-BHC e sigma-BHC (C) cis-clordane e trans-clordane (D) o 4,4'-DDT e seus metabólitos primários 4,4'-DDE e 4,4'-DDD (E) Dieldrin e Endrin cetona (F) Heptacloro epóxido.....	51
Figura 22: Estudo cinético para os compostos (A) alfa-endosulfan, beta-endosulfan e endosulfan sulfato (B) alfa -BHC, gamma-BHC e sigma-BHC (C) cis-clordane e trans-clordane (D) o 4,4'-DDT e seus metabólitos primários 4,4'-DDE e 4,4'-DDD (E) Dieldrin e Endrin cetona (F) Heptacloro epóxido.....	60
Figura 23: Estudo da ordem de reação.....	61
Figura 24: Estudo da ordem de reação.....	62
Figura 25: Cromatograma após 5 horas de reação.....	64
Figura 26: Curva de calibração PCB 52.....	76
Figura 27: Curva de calibração PCB 101.....	76
Figura 28: Curva de calibração PCB 118.....	77
Figura 29: Curva de calibração PCB 153.....	77
Figura 30: Curva de calibração PCB 138.....	78
Figura 31: Curva de calibração PCB 180.....	78
Figura 32: Curva de calibração β -endosulfan.....	79
Figura 33: Curva de calibração alfa sulfato.....	79
Figura 34: Curva de calibração 2,4,5,6-Tetracloro-m-xileno.....	80
Figura 35: Curva de calibração Alfa-BHC.....	80

Figura 36: Curva de calibração Beta-BHC.....	80
Figura 37: Curva de calibração Gamma-BHC.....	81
Figura 38: Curva de calibração Delta-BHC.....	81
Figura 39: Curva de calibração Heptacloro.....	81
Figura 40: Curva de calibração Aldrin.....	82
Figura 41: Curva de calibração Heptacloroepoxido.....	82
Figura 42: Curva de calibração Trans-clordane.....	82
Figura 43: Curva de calibração Alfa-Endosulfan.....	83
Figura 44: Curva de calibração Cis-clordane.....	83
Figura 45: Curva de calibração Dieldrin.....	83
Figura 46: Curva de calibração 4-4`-DDE.....	84
Figura 47: Curva de calibração Endrin.....	84
Figura 48: Curva de calibração 4-4`-DDD.....	84
Figura 49: Curva de calibração Endrin aldeído.....	85
Figura 50: Curva de calibração Endosulfan sulfato.....	85
Figura 51: Curva de calibração 4-4`-DDT.....	85
Figura 52: Curva de calibração Endri cetona.....	86
Figura 53: Curva de calibração Hexabromo benzeno.....	86
Figura 54: Curva de calibração Metoxiclor.....	86
Figura 55: Curva de calibração Mirex.....	87
Figura 56: Curva de calibração Decaclorobifenila.....	87
Figura 57: Curva idealizada mostrando pico exotérmico e pico endotérmico.....	90
Figura 58: Principais formas das Isotermas de adsorção.....	91
Figura 59: Espectro de massa do Geranylgeraniol.....	92
Figura 60: Espectro de massa do Benzeno.....	92
Figura 61: Espectro de massa do BHT.....	93
Figura 62: Espectro de massa do 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzodioxin.....	93
Figura 63: Espectro de massa do 28-Nor-17-alpha(H)-Hopane.....	94
Figura 64: Molécula de PCB 28 (2,4,4'-Triclorobifenila).....	94
Figura 65: Molécula de PCB 52 (2,2',5,5'-Tetraclorobifenila.....	94
Figura 66: Molécula de PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenila).....	95

Figura 67: Molécula de PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentaclorobifenila).....	95
Figura 68: Molécula de PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenila).....	95
Figura 69: Molécula de PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenila).....	95
Figura 70: Molécula de PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenila).....	95
Figura 71: 2,3,5,6-Tetracloro-m-xileno.....	96
Figura 72: α -BHC.....	96
Figura 73: β -BHC.....	96
Figura 74: γ -BHC.....	97
Figura 75: δ -BHC.....	97
Figura 76: Heptacloro.....	97
Figura 77: Aldrin.....	98
Figura 78: Heptacloro Epoxido.....	98
Figura 79: Trans-Clordano.....	98
Figura 80: Cis-Clordano.....	99
Figura 81: α -Endosulfan.....	99
Figura 82: β -Endosulfan.....	99
Figura 83: Endosulfan Sulfato.....	100
Figura 84: Dieldrin.....	100
Figura 85: 4,4'-DDT.....	100
Figura 86: 4,4'-DDE.....	101
Figura 87: 4,4'-DDD.....	101
Figura 88: Endrin.....	101
Figura 89: Endrin Aldeído.....	102
Figura 90: Endrin Cetona.....	102
Figura 91: Hexabromo Benzeno.....	102
Figura 92: Metoxicloro.....	103
Figura 93: Mirex.....	103
Figura 94: Decaclorobifenila.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Toxicidade aguda das PCBs.....	17
Tabela 2: Lista de reagentes utilizados para síntese.....	26
Tabela 3: Condições do GC-MS.....	31
Tabela 4: Coeficiente de correlação (r^2) para todos os PCBs estudados.....	34
Tabela 5: Coeficiente de correlação (r^2) para todos os POPs estudados.....	36
Tabela 6: Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para PCBs estudadas.....	37
Tabela 7: Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para POPs estudados.....	38
Tabela 8: Resultados de recuperação para as PCBs estudadas utilizando coluna SPE-C18.....	39
Tabela 9: Resultados de recuperação para os POPs estudados utilizando coluna SPE-C18.....	40
Tabela 10: Condições analisadas no planejamento fatorial fracionado (2^{3-1}) para os estudos de remediação de amostras aquosas contaminadas com PCBs utilizando ferro nanoestruturado.....	42
Tabela 11: Condições analisadas no planejamento fatorial fracionado (2^{3-1}) para os estudos de remediação de amostras aquosas contaminadas com POPs utilizando ferro.....	42
Tabela 12: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do α -endosulfan.....	52
Tabela 13: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do β -endosulfan.....	52
Tabela 14: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do endosulfan sulfato.....	53
Tabela 15: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Beta-BHC.....	54
Tabela 16: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do gamma-BHC.....	54
Tabela 17: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do sigma-BHC.....	54
Tabela 18: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Cis-clordane.....	55
Tabela 19: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Trans-clordane.....	56

Tabela 20: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do 4-4'-DDT.....	56
Tabela 21: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do 4-4'-DDE.....	57
Tabela 22: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do 4-4'-DDD.....	57
Tabela 23: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Dieldrin.....	58
Tabela 24: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Endrin cetona.....	58
Tabela 25: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Heptacloroepoxido.....	59
Tabela 26: Relação dos compostos identificados no cromatograma pós degradação e suas toxicidades.....	65

Sumário

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	5
2. JUSTIFICATIVA	12
3. OBJETIVOS.....	13
3.1 Objetivo Principal.....	13
3.2 Objetivos Complementares.....	13
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
4.1 Contaminantes emergentes.....	14
<i>4.1.1 Poluentes Orgânicos Persistentes.....</i>	<i>15</i>
<i>4.1.2 Bifenilas policloradas.....</i>	<i>16</i>
4.2 Nanotecnologia em remediação ambiental	18
<i>4.2.1 Nanopartículas de Fe⁰ para remediação</i>	<i>19</i>
4.3 Sonoquímica.....	22
4.4 Extração em fase sólida (SPE)/ <i>Clean up</i>	25
5. MATERIAIS E MÉTODOS	26
5.1 Síntese das nanoestruturas de Ferro de valência zero	26
5.2 Preparo amostra a ser remediada.....	28
<i>5.2.1 Preparo da Solução Estoque</i>	<i>29</i>
<i>5.2.1.1 Preparo da Solução Estoque de PCBs.....</i>	<i>29</i>

5.2.1.2	<i>Preparo da Solução Estoque de POPs</i>	29
5.2.3	<i>Teste cinético</i>	30
5.3	Condições do GC-MS.....	31
5.4	Curvas analíticas.....	33
5.5	Limite de detecção e quantificação	37
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1	Caracterização do material nanoestruturado	43
6.1.1	<i>Análises térmicas (TG/DTA)</i>	43
6.1.2	<i>Caracterização estrutural por Difração de Raios x (DRX)</i>	44
6.1.3	<i>Espectroscopia Vibracional da região do infravermelho (FT-IR)</i>	45
6.1.4	<i>Isotermas de BET</i>	46
6.1.5	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	48
6.2.1	<i>Avaliação da degradação de POPs</i>	50
6.2.2	<i>Avaliação da degradação de PCBs</i>	63
6.3	Avaliação dos cromatogramas e compostos gerados	63
7.	CONCLUSÕES	67
8.	RECOMENDAÇÕES	69
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
10.	APENDICE	76
10.1	Curvas de calibração	76
10.2	Difratometria de Raios X (DRX)	88
10.3	Espectroscopia Vibracional da região do infravermelho (FT-IR)	89
10.4	Análises Térmicas (TG/DTA)	90
10.5	Análise textural por adsorção de N ₂ (BET)	91

10.6 Espectro de massa dos compostos gerados na degradação de POPs.....	92
10.7 Estruturas moleculares das PCBs estudadas.	94
10.8 Estruturas moleculares dos POPs estudados.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV - Ultravioleta

DRX - Difractometria de raios X

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TG - Termogravimetria

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

BET – Isotermas de adsorção modelada por Brunauer, Emmett e Teller

FT-IR – Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier

pH – Potencial hidrogeniônico

PCB – PolyChlorinated Biphenyl (Bifenila Policlorada)

POP – Poluentes Orgânicos Persistentes

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional que ocorreu após a década de 1950, onde a população mundial passou de 2 bilhões a 7,6 bilhões no ano 2017, tendo ainda previsão de aumento para 8,6 bilhões no ano de 2030 (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 2017), aliado a péssimos hábitos ambientais adotados pela população crescente, fez com que a indústria e a agroindústria aumentassem seu nível de produção visando suprir a demanda crescente de alimentos. Devido a este panorama, em nenhum outro momento da história ocorreu um desgaste ambiental tal como observado nas últimas décadas, onde grande parte do ar, solo e sistemas aquáticos acabaram contaminados, grandes florestas desmatadas ocasionando sérios problemas não apenas aos seres humanos, mas a todas as formas de vida no planeta (CÔRTEZ, P.L. *et al.*, 2011).

Nesse contexto, trazendo para o âmbito nacional, ainda na década de 1950, período pós Segunda Guerra Mundial, ocorreu no estado de São Paulo um grande aumento da implantação de novas indústrias, tendo em vista o grande crescimento populacional, em especial ao da cidade de São Paulo. Este crescimento industrial ocorreu, no entanto, em um período sem leis ambientais adequadas que só começaram a surgir na década de 1970 (CÔRTEZ, P.L. *et al.*, 2011). No entanto, este período sem leis ambientais acarretou sérias contaminações de solo e águas superficiais nas cidades em todo estado de São Paulo (CÔRTEZ, P.L. *et al.*, 2011).

Aliado a ausência de leis ambientais, havia também a crença por parte da população de que o meio ambiente tinha a capacidade de se regenerar, sendo então o problema de poluição pensado como algo pontual e momentâneo, imaginava-se que assim que a fonte poluidora fosse extinta, o meio ambiente recuperaria suas funções naturalmente (CALIJURI, M. C. *et al.*, 2013). Sobre a poluição pontual pode-se afirmar:

“A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Usepa) considera como poluição pontual qualquer fonte única identificável a partir da qual os poluentes são descarregados através de tubulações, valas e drenos. Uma fonte também é chamada de pontual porque, em modelagem matemática, pode ser aproximada como um ponto geométrico para simplificar a análise.”
(CALIJURI, M. C. *et al.*, 2013)

Sendo os esgotos industriais e o esgoto doméstico os tipos mais comuns de fontes de poluição pontuais, ao contrário do que se acreditava na época, tais fontes podem inclusive inviabilizar o uso da água para consumo, restringir ou até mesmo impedir atividades como pesca e natação e ainda, passar a ser foco de doenças que possuem veiculação hídrica (CALIJURI, M. C. *et al.*, 2013).

Os problemas ambientais ficaram cada vez mais evidentes em grandes centros urbanos, onde a concentração tanto da população quanto do setor produtivo era significativamente maior do que nas demais regiões. Um caso específico evidenciou a persistência de determinados poluentes, colocando em xeque ainda mais a importância da prevenção e controle ambiental. Na cidade de Paulínia, situada no Estado de São Paulo, uma das unidades da empresa Shell Brasil S.A, fabricante de agrotóxico durante o período entre 1975 e 1993, devido a falhas no processo causou a contaminação de solo e lençol freático na cidade contaminando o manancial do rio Atibaia com três importantes poluentes orgânicos persistentes organoclorados, Endrin, Andrin e Dieldrin. Apenas no ano de 2000, com análises realizadas pela CETESB, foi constatado uma contaminação 11 vezes superior ao que é permitido pelos órgãos legisladores do Brasil. Exames posteriores demonstraram que 156 pessoas haviam sido contaminadas, resultando em doenças como câncer e até mesmo óbitos. Ainda em relação aos poluentes orgânicos persistentes previamente citados, estes são classificados como substâncias orgânicas, utilizados em diversas aplicações, que devido a totalidade de seus efeitos tanto em relação a saúde humana bem como no meio ambiente, foram agrupados e classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) (TERRY, N. *et al*; 2000) em especial devido a características destes compostos tais quais alta toxicidade, baixa biodegradabilidade e biossolubilidade em tecido lipídico (GALASSI, S. *et al*, 1996). Por este motivo, são considerados a maioria dos poluentes apontados como prioritários pela *United Nations Environmental Programme* (UNEP) e foram então restritos ou banidos em maio de 2001 pela Convenção de Estocolmo. O episódio ocorrido em Paulínia/SP levantou ainda mais a preocupação acerca dos poluentes orgânicos persistentes, não apenas por seu potencial poluente, mas também por sua capacidade de se acumularem em microrganismos, plantas e animais, fenômeno conhecido como bioacumulação, que é a terminologia utilizada para descrever o processo em que o organismo absorve substâncias. (GALASSI, S. *et al.*, 1996; LANÇAS, F.M., 1997) O processo de bioacumulação pode vir a ocorrer tanto de maneira direta, que ocorre quando os poluentes são absorvidos diretamente do meio ambiente (água, solo, sedimento) ou o processo pode ocorrer de maneira indireta através do consumo de alimentos que tenham estes poluentes. Frequentemente, estes dois processos ocorrem simultaneamente, especialmente em ambientes aquáticos. (MATTA e ANDRADE, J.C. *et al.*, 2007) A comunidade internacional, revisando estes compostos, fez uma lista de doze deles que são prioridade para se remover do ambiente; são os chamados “Doze Sujos”, e são divididos em três categorias: Inseticidas, compostos industriais e subprodutos industriais.

Dentro dos POPs temos as PCBs, bifenilas policloradas (Figura 1), grupo especial de poluentes orgânicos persistentes que apresentam dois anéis aromáticos em sua composição, as quais foram primeiramente sintetizadas na Alemanha no início de 1800, tendo sua fabricação em grande escala iniciada em 1922 (BEYER, A; *et al*, 2009). A figura 1 exibe a fórmula estrutural genérica das PCBs onde é possível ter uma grande variedade na posição dos átomos de cloro, variando suas quantidades de 1 a 10 átomos, sendo possível obter uma quantidade de até 209 congêneres, ou seja, compostos com estruturas diferentes. (RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R, 1985)

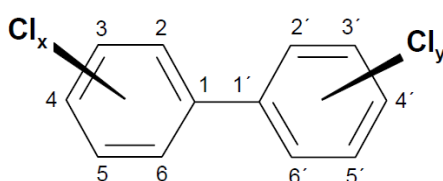


Figura 1: Fórmula estrutural das bifenilas policloradas (PCBs), onde $x+y \leq 10$

Fonte – Penteado, 2001

Um estudo que relaciona as áreas contaminadas e posteriormente reabilitadas realizado no Estado de São Paulo pela CETESB em dezembro de 2017 (Figura 2), o qual relaciona os principais poluentes encontrados no estado (eixo y) com o número de constatações anuais destes poluentes (eixo x) em função de caracterizar os poluentes mais comuns em áreas degradadas demonstrou que as bifenilas policloradas (PCBs) são uma problemática real a ser lidada apresentando 95 constatações no período de um ano. Tais compostos representam um grande risco, primeiramente pelo fato de serem altamente cancerígenas e pelo fato de sofrerem bioacumulação e biomagnificação sua concentração vai aumentando em organismos de maiores níveis tróficos, sendo um grande problema ao homem.

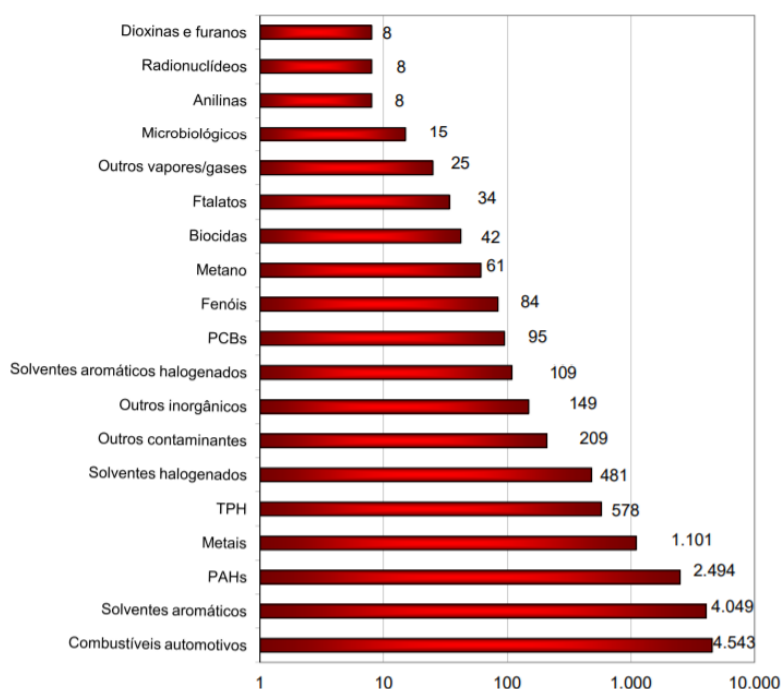


Figura 2 - Constatações de grupos de contaminantes (dezembro de 2017) eixo y relaciona os principais poluente encontrados, eixo x exibe o número de constatações no período de um ano.

Fonte – CETESB, 2017

O grande número de constatações de produtos contendo POPs em especial as PCBs ocorrem devido às suas características como por exemplo: elevada estabilidade térmica e baixa constante dielétrica, características que possibilitaram a utilização destas substâncias em inúmeras aplicações industriais tais quais: fluidos hidráulicos, aplicações como fluidos isolantes elétricos e térmicos para transformadores e capacitores elétricos, plastificantes em adesivos, retardantes de chama em equipamentos elétricos e eletrônicos, óleos de corte, resinas e tecidos, aditivos de tintas e agentes lubrificantes (PEREIRA, M.S.; 2004).

No Brasil, a primeira regulamentação para o uso dos PCBs foi implementada pela Portaria Interministerial dezenove, de dois de janeiro de 1981 (<https://www.ipef.br/legislacao/bdlegislacao/detalhes.asp?Id=235>, acessado em 19 de agosto de 2019 às 20:39h), o qual estabelece, a proibição de fabricação, comercialização e uso em todo território nacional. A regulamentação citada também proíbe que PCBs ou produtos contaminados por eles sejam descartados em cursos d'água, também regulamenta o local de instalação dos poluentes que ainda estejam em uso. Porém, a legislação dá permissão para que os equipamentos em funcionamento continuem trabalhando normalmente até sua futura

substituição total ou a troca do fluido dielétrico por algum fluido sem PCBs (PENTEADO, J.C.P.; *et al*, 2001).

Os processos de biodegradação de POPs podem ocorrer sob condições existentes (biorremediação intrínseca) ou ser estimulados por tecnologias de biorremediação, como a Fitorremediação, processo que faz uso de plantas como agentes de purificação de ambientes terrestres e aquáticos contaminados por compostos orgânicos e inorgânicos. Estes processos de biorremediação visam criar condições ideais para que ocorra a biodegradação necessária.

A Fitorremediação, é capaz de degradar poluentes orgânicos, tais quais os POPs, degradando a tal ponto onde as concentrações destes poluentes passam a ser menores que às máximas aceitas pelo organismo humano, bem como tem sido usada com sucesso na degradação de diversos POPs, inclusive as PCBs no solo e águas subterrâneas (BORJA, T.; *et al*, 2005). As características de plantas com potencial remediador são: tendência a se desenvolver rapidamente e adquirir elevada biomassa; competir com outras espécies; facilidade de absorção, tolerância ao contaminante e/ou concentração; sistema radicular profundo e denso, na relação raiz/parte aérea e arquitetura radicular; capacidade transpiratória elevada; fácil colheita quando necessária à remoção da mesma da área contaminada; elevada taxa de exsudação; resistência a pragas e doenças e ocorrência natural em áreas poluídas (LAMEGO, F.P.; *et al*, 2007).

Também podem ser ressaltados os processos oxidativos avançados (POA), processos químicos que são capazes de produzir radicais livres altamente oxidantes tais quais OH^- e H^+ . Dentre os POA se destaca a fotocatalise, que nada mais é que o processo pelo qual uma foto reação é acelerada pela presença de um catalisador. O processo se baseia em um fotocatalisador que passa a ser irradiado, passando a absorver a energia do fóton maior ou igual à energia do “band gap” (ou seja, a menor quantidade de energia necessária para causar a excitação um elétron) provocando assim transição eletrônica. Uma vez que o elétron irradiado é elevado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) forma-se então sítios redutores e oxidantes que catalisam o processo de degradação dos poluentes orgânicos, chamados de par elétron (e^-) / buraco (h^+), degradando até reduzir os poluentes à CO_2 e H_2O (ZIOILLI, Jardim; 1998).

Outro método conhecido como POA, faz uso das propriedades de materiais metálicos em procedimentos de remediação, desta forma, os materiais metálicos (matérias com número de valência zero) utilizados no processo de degradação se oxidam (cedem elétrons para os poluentes, passando a ter seu número de valência aumentado) em contato com os contaminantes organoclorados, tais quais o tetracloreto de carbono e diversos outros, por exemplo, o ferro

metálico tem capacidade para degradar de maneira efetiva uma grande quantidade de substâncias orgânicas como por exemplo POPs e diversos outros contaminantes (JOO, S.H.; *et al*, 2006). Neste processo de degradação, os compostos orgânicos são capturados durante o processo reacional e degradadas durante o processo oxidação/redução em compostos orgânicos menos tóxicos (ATTERBY, H., *et al*, 2002).

O uso de materiais metálicos nanoestruturados (matérias que possuem dimensões da ordem de 10^{-9} m, e, portanto, apresentam elevada área superficial) para remover ou estabilizar substâncias inorgânicas, contaminantes orgânicos e radioativos tem ganho cada vez mais destaque no meio científico (KAMAT, P.; *et al*, 2003). De acordo com Wang e Zhang (WANG, C.; ZHANG, 1997) o processo de degradação de poluentes é diretamente proporcional ao tamanho da área superficial do material metálico, ou seja, quanto maior sua área superficial, mais eficiente será o material no processo de degradação dos poluentes orgânicos. Corroborando com esta ideia, muitas pesquisas têm sido realizadas inferindo que a capacidade de descloração de compostos clorados e da redução destes em compostos não clorados pelo ferro de valência zero são diretamente proporcionais ao tamanho de sua área superficial (CUNDY, A.B.; *et al* 2008). Desta forma, justifica-se a importância do tamanho das partículas e o fato delas serem aplicadas em escala nanométricas no processo de remediação ambiental.

Partículas de Ferro nanoestruturado ($<1\ \mu\text{m}$) e partículas bimetálicas em nano escala (por exemplo, Pd/Fe⁰ e Ni/Fe⁰) foram investigadas como agentes de remediação para compostos orgânicos clorados e metais tóxicos apresentando resultado satisfatório com degradações por volta de 90% (KARN, B.; *et al*, 2009). No entanto, existem poucos estudos publicados na literatura sobre a reatividade dos POPs com Ferro em nano escala.

Tendo em vista que a chave da questão da remediação ambiental é: desenvolver métodos de remediação que são eficazes o bastante e possuam relativo baixo custo para fazer com que o tratamento de áreas contaminadas se torne viáveis (MATOS, E.S., 2010). O presente trabalho busca sintetizar nanopartículas com elevada área superficial. Para esta finalidade, propõe-se a realização do processo de síntese em banho de ultrassom visando desaglomerar, através do processo de cavitação, as partículas já sintetizadas no processo de síntese *bottom-up* causando um possível aumento na área superficial do composto, a fim de degradar Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), reduzindo-os à CO₂ e água. Pretende-se também caracterizar o material sintetizado, fazendo uso de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para avaliar as características relacionadas a morfologia do composto, Adsorção de N₂ para analisar a área superficial do composto, análises térmicas para investigar o comportamento do material em relação ao aumento da temperatura, difração de raios-x para avaliar os compostos gerados e

espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FT-IR) para analisar as bandas vibracionais do composto. As análises citadas são aplicadas ao material, a fim de fornecer uma ampla caracterização do composto permitindo assim otimizar as condições da remediação. Outro ponto fundamental do presente trabalho é a realização do processo de validação do método analítico em cromatografia gasosa, tais quais traçar as curvas de calibração de todos os poluentes ora estudados, assim como determinar tanto os limites de detecção quanto os limites de quantificação para desta forma obter dados confiáveis sobre o processo de degradação que será realizado e analisado através de análise em cromatografia gasosa. Também se tem como grande diferencial a análise preliminar dos espectros de massa e dos cromatogramas do composto degradado a fim de inspecionar quais íons/compostos foram formados pelo processo reacional.

2. JUSTIFICATIVA

O número de pesquisa acerca de nanoestruturas tem sido crescente desde meados dos anos 2000, em especial devido ao fato destas apresentarem grande usabilidade na remediação de compostos organoclorados tais quais dioxinas e pesticidas (SUN, Y.P., 2006).

O uso de materiais metálicos em procedimentos de remediação se justifica pela característica de que esses materiais metálicos têm de ter seu processo de oxidação intensificado pela presença de substâncias orgânicas em meio aquoso e ao se oxidarem agem ocasionando a redução dos poluentes causando consequentemente sua degradação (CUNDY, A.B. *et al.*, 2008; KIM, J.S. *et al.*, 2007). A oxidação do ferro e a degradação dos poluentes por redução é proporcional ao tamanho da área superficial do material metálico, justificando assim a síntese e uso destes metais em escala nanométrica (WANG, C.; ZHANG, 1997).

O presente trabalho se justifica, pelo fato de ainda não haver tantos trabalhos que envolvem a aplicação de nanoestruturas de Ferro de valência zero para remediação de POPs. Uma pesquisa no banco de dados Scopus (scopus.com) realizada empregando-se as palavras-chave do resumo deste trabalho apresentou apenas 135 artigos científicos desde o ano 2012 que abordam o tema.

No entanto, há ainda uma necessidade de se estabelecer parâmetros que aumentem a eficiência do processo de degradação dos poluentes orgânicos persistentes, o que pode ser proporcionado por um trabalho que ofereça uma caracterização mais profunda do ferro de valência zero nanoestruturado, analisando aspectos como morfologia, porosidade e área superficial, bandas de vibrações dos compostos presentes no material metálico etc.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Principal

- Sintetizar as nanopartículas de Ferro de valência zero em meio alcoólico utilizando borohidreto como agente redutor na presença de N₂ em banho de ultrassom.
- Realizar a caracterização de Ferro de valência zero nanoestruturado, através das seguintes análises: Difração de Raios X, FT-IR, Análises Térmicas, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Adsorção de N₂ (BET).
- Avaliar o poder oxidativo das nanopartículas de Ferro de valência zero nanoestruturado em relação aos POPs em meio aquoso, bem como avaliar os fatores que interferem no processo, tal qual valor de pH, tempo de contato bem como a concentração de nanopartículas adicionada.

3.2 Objetivos Complementares

- Validar um método para análise, detecção e quantificação de POPs.
- Identificar as espécies que são geradas durante o processo de remediação através da análise dos espectros de massa dos compostos gerados no processo de degradação dos POPs.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Contaminantes emergentes

O nome “contaminantes emergentes” foi criado como uma maneira de caracterizar compostos desenvolvidos em um período recente (LAPWORTH *et al*, 2012) e aqueles que já poluíam o ambiente por um longo período, porém passaram a ser notados e relatados, não tendo, na maioria das vezes uma legislação específica (MORAZ *et al*, 2007). Dentre tais contaminantes destacam-se produtos farmacêuticos e poluentes orgânicos persistentes (POPs) tais quais bifenilas policloradas (PCBs) (YAO *et al*, 2011; ANDRADE, J.C. *et al*, 2007).

A disseminação destes contaminantes emergentes em ambientes aquáticos se apresenta como um assunto cada vez mais relevante no que concerne à água e suas propriedades (IDE *et al*, 2017). Os POPs, os quais são liberados ao ambiente, por meio de lavatórios e lavouras são grande destaque dentro deste grupo de contaminantes (CHERNICHARO, 2013). A determinação da qualidade da água depende de uma variedade de componentes que são concedidos pelo ambiente de origem (REBOUÇAS, 2006) tais como natureza química, física e biológica. Visando a proteção deste recurso indispensável, tais características foram preservadas dentro de certos limites, gerando restrições institucionalizadas, as quais são apresentados como padrões, valores que determinam a biota, bem como a qualidade de água, e os sedimentos (Resolução Conama nº 357/2005 e Portaria Nº 518, do Ministério da Saúde).

Parte destes poluentes possuem propriedades que fazem com que sejam considerados como compostos recalcitrantes, ou seja, compostos orgânicos que apresentam elevada estabilidade química, fotoquímica além de apresentar taxa de biodegradação extremamente lenta sendo também considerados hidrofóbicos e bioacumulativos (SILVA, Isis Serrano, 2002) em relação a gestão de recursos hídricos. Sendo assim, alguns destes poluentes podem não ser degradados tão facilmente do meio ambiente e podendo então se acumular como sedimentos ou até mesmo serem arrastados por distâncias longas desde a origem da poluição, sendo transportado através dos recursos hídricos e consequentemente causando danos a todos os organismos expostos a tais poluentes (DAMSTRA *et al*., 2002).

De acordo com Castro (2017), uma quantidade significativa de estudos recentes tem abordado com frequência a presença de micro contaminantes no meio ambiente, destacando-se corpos de água utilizados para o consumo, as águas subterrâneas bem como estações de tratamento de esgoto, afluentes e efluentes. Tais estudos exibiram uma grande quantidade de micro contaminante em diversas concentrações nessas matrizes ambientais (LUO *et al*., 2014).

4.1.1 Poluentes Orgânicos Persistentes

Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são compostos orgânicos produzidos principalmente por indústrias e possuem periculosidade ambiental bastante variável. Possuem a capacidade de se acumularem em microrganismos, plantas e animais, no processo de bioacumulação e de apresentar acúmulo progressivo ao longo da cadeia alimentar, ou seja, biomagnificação. Por apresentarem características de semivolatilidade, podem ser transportados por longas distâncias pela atmosfera antes de se depositarem, sendo que sua eliminação não ocorre com facilidade e pode demandar décadas (MATTA; *et al.*, 2007).

Alguns destes contaminantes tem a capacidade de persistir por 15 a 20 anos em algumas matrizes ambientais como por exemplo o solo e alguns destes podem sofrer lixiviação e serem arrastados pelas chuvas sendo levados para cursos de água, os quais, por sua vez também são poluídos por estes poluentes através de outras fontes tais como esgotos, efluentes industriais, atmosfera bem como por contaminação causada diretamente pelo uso destes poluentes (MATTA; *et al.*, 2007).

Em relação a contaminação de seres humanos por POPs, estes podem causar diversos danos ao sistema nervoso, assim como câncer e malformações do feto, danos ao sistema endócrino e imunológico. Em relação aos danos causados ao sistema endócrino e no sistema reprodutivo destacam-se DDT, dioxinas e bifenilas policloradas (MATTA; *et al.*, 2007). Nota-se também que a exposição do ser humano a tais compostos pode causar outros problemas de saúde como hipersensibilidade, algumas alergias e até mesmo prejudicar a coordenação motora, além de causar problemas dificuldade de aprendizagem e problemas comportamentais. Os efeitos dos POPs parecem ser ainda mais agudos em crianças, idosos e mulheres. E como o ser humano se encontra num nível trófico elevado, os efeitos da contaminação de alimentos por POPs podem ser sentidos de maneira ainda mais agravada.

Ainda sobre os problemas ocasionados por POPs a saúde dos seres humanos, de acordo com a Associação de Consciência à Prevenção Ocupacional (ACPO), órgão que reúne e representa trabalhadores contaminados por POPs, ao menos 150 trabalhadores que operavam na fábrica da Rhodia em Cubatão, foram contaminados por BHC, poluente conhecido por ser altamente cancerígeno. Ao menos um dos trabalhadores tiveram diagnóstico de câncer de tireoide confirmado, outros problemas sérios tais quais problemas hepáticos e renais, distúrbios neurocomportamentais, infertilidade e problemas com o sistema imunológico foram identificados. Um estudo do greenpeace em 2002 (GREENPEACE, 2002) apresentou indícios de crianças que foram contaminadas por metais

pesados e organoclorados tais quais DDT, BHC ou HCH por consumirem peixes pescados em localidades próximas a fábrica.

4.1.2 Bifenilas policloradas

Um tipo especial de POPs são as chamadas bifenilas policloradas (PCBs) devido a estrutura química e características tais quais facilidade de bioacumulação, bacteriostaticidade e não biodegradabilidade (ANDRADE, J.C. *et al.*, 2007). As PCBs são compostos aromáticos clorados com um total aproximado de cerca de 209 compostos diferentes. Seu peso molecular é relativamente elevado, portanto, apresenta alta densidade e viscosidade.

Em relação ao fato de não serem biodegradáveis, pode-se dizer que as PCBs não são degradadas por nenhum microrganismo presente na natureza, e devido a sua grande estabilidade química, permanecem na natureza intactas por períodos extremamente longos (LANÇAS, F.M., 1997). Por apresentarem elevada capacidade de serem bioacumulativas são capazes de serem acumulados nas células de organismos vivos, sendo então um sério problema para saúde de todos os seres vivos. Todos os organismos vivos em contato com ambiente contaminado por PCBs irá concentrar gradativamente estes poluentes, como consequência os níveis de contaminação são maiores ao longo da cadeia alimentar (GALASSI, S. *et al.*, 1996). As PCBs já foram detectadas em várias espécies de animais marinhos em todo o planeta, em regiões que apresentam elevada contaminação as PCBs já foram detectadas na flora, estudos também apresentam que aves migratórias já apresentaram contaminação por PCBs (STEVENS, J. L. *et al.*, 2003).

Em relação a nomenclatura, PCBs são comercializados comumente com o nome de Aroclor, que nada mais é que uma mistura de PCBs. Tais produtos tiveram sua produção se iniciando em 1930 e continuada até 1979. Existem diversos produtos Aroclor, sendo que cada um possui um sufixo de quatro dígitos diferente o qual indica o grau de cloração, as numerações destes sufixos seguem o seguinte padrão: primeiramente tem-se dois dígitos que se referem a quantidade de átomos de carbono presentes nos anéis de fenil, o qual é sempre 12 no caso das PCBs, os dois últimos dígitos demonstram a porcentagem em massa de cloro no composto. A termos de ilustração tem-se o Aroclor 1242, o qual indica que esta mistura apresenta 12 carbonos da cadeia nos anéis de fenil e uma quantidade próxima de 42% de cloro em massa.

Em termos de toxicidade, de acordo com a ACGIH (American Conference of Government Industrial Hygienists) em 2018 as PCBs são classificadas como não tóxicas a levemente tóxicas. No entanto a problemática das PCBs se dá em geral pela exposição a elas de forma contínua e

a longo prazo. Os valores de TLV (Threshold Limit Values) que foram determinados pela ACGIH das principais PCBs são: Aroclor 1242: 1 mg/m³ e Aroclor 1254: 0,5 mg/m³, sendo estas concentrações os valores máximos presente no ar seco para uma jornada de trabalho de 8 horas por dia.

Em relação ao homem, a maior problemática das PCBs é a bioacumulação nas células hepáticas, adiposas, epiteliais e renais, sendo capazes de causar disfunções nestes órgãos após longos períodos de exposição (GALASSI, S. *et al.*, 1996). Por meio da Tabela 1 é possível visualizar os dados apresentados pelos estudos realizados pelo *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH) em 1985:

Composto	Oral/Ratos		Dermal/Coelhos	
	Forma	LD 50 g. Kg ⁻¹ de peso da cobaia	Forma	LD 50 g. Kg ⁻¹ de peso da cobaia
Aroclor 1221	Puro	3,98	Puro	2,00 – 3,169
Aroclor 1232	Puro	4,47	Puro	1,26 – 2,0
Aroclor 1242	Puro	8,65	Puro	0,794 – 1,269
Aroclor 1248	puro	11,0	puro	0,794 – 1,269
Aroclor 1260	A 50% em óleo de milho	10,0	A 50% em óleo de milho	1,26 – 2,0
Aroclor 1262	A 50% em óleo de milho	11,3	A 50% em óleo de milho	1,26 – 3,16
Aroclor 1268	A 50% em óleo de milho	10,9	A 50% em óleo de milho	2,5

Tabela 1: Toxicidade aguda das PCBs

Fonte: *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH), 1985

4.2 Nanotecnologia em remediação ambiental

A nanotecnologia é a ciência que compreende partículas com dimensões extremamente minúsculas, estando com tamanho entre um e cem nanômetros (1 – 100 nm). As nanopartículas sempre se apresentam com uma grande área superficial e de acordo com Callister e Rethwisch, compostos nanoestruturados, exibem frequentemente propriedades ópticas, mecânicas, químicas ou magnéticas diferentes de partículas e superfícies macroscópicas (CALLISTER, *et al*, 2008)

A utilização das propriedades mencionadas em aplicações tecnológicas é o principal foco da nanotecnologia de materiais, também é de fundamental importância mencionar que a nanotecnologia permite que haja significativos avanços para melhorar a recuperação do meio ambiente, por exemplo, no tratamento ou remediação frente à poluição, em especial de ambientes aquáticos (CHENG, I.F., 2006).

Considerando as propriedades e a aplicabilidade das nanopartículas, é imprescindível conhecer suas características através de uma caracterização adequado fazendo uso de técnicas de alta resolução, quais as informações que estas técnicas podem apresentar e principalmente a complementariedade entre as técnicas utilizadas na caracterização das nanopartículas.

Recentemente, pesquisas têm sido realizadas visando avaliar a aplicação das nanopartículas na remediação de águas contaminadas, incorporando estes materiais às tecnologias ambientais atualmente disponíveis, como por exemplo, filtros para tratamento de efluentes industriais. Esta tecnologia se apresenta com enormes vantagens em comparação com os métodos de remediação tradicionais. Há uma grande quantidade de exemplos que mostram a eficácia do processo de remediação de áreas contaminadas utilizando nanopartículas, dentre elas podemos citar o estudo realizado por Ghauch, (GHAUCH, 2001) que avaliou a degradação de compostos como Dicamba, Benomyl e Picloram em água fazendo uso de Fe^0 . Ghauch obteve resultados satisfatórios para os três pesticidas estudados sendo que a ordem de eficiência na degradação (Picloram>Benomyl>Dicamba) corroborou com o fato de que quanto maior a deficiência de elétrons o composto apresentar, mais susceptível a degradação deste por Fe^0 . Outro trabalho realizado por Sayles, (SAYLES G.D. *et al.*, 1997) estudou a capacidade de descloração dos compostos DDT, DDE e DDD em água com o uso do Fe^0 na presença ou ausência de surfactantes. Estes exemplos demonstram que o ferro representa uma ferramenta promissora na remediação ambiental.

4.2.1 Nanopartículas de Fe⁰ para remediação

O Ferro de valência zero nanoestruturado vem sendo cada vez mais estudado para a remediação ambiental. Metais com estado de valência zero (tais como: Fe⁰, Zn⁰, Sn⁰ e Al⁰) se apresentam como excelentes agentes para a remediação de contaminantes presentes na água e nos solos, sendo considerados como possíveis soluções para grande parte dos problemas ambientais, como por exemplo a redução de íons metálicos solúveis em água, tais quais, Cr⁶⁺ e Pb²⁺, forçando sua redução e posterior precipitação à Cr³⁺ e Pb⁰, íons insolúveis e também a desalogenação de compostos organoclorados, com alta toxicidade, convertendo-as em compostos menos tóxicos ou benignos (JOO, S.H.; CHENG, I.F, 2006; MATOS, E. S., 2010).

De acordo com Zhang (ZHANG, W., 2003), existem dois fatores primordiais que contribuem para fazer das nanopartículas ferramentas com grande eficiência para a remediação ambiental. Uma das características importantes das nanopartículas é o fato de terem suas dimensões extremamente pequenas, possibilitando assim serem transportadas pelo fluxo de água podendo ser liberadas sem problemas em estações de tratamento de efluentes. Outra característica importante das nanopartículas é que estas podem ser aplicadas juntamente com zeólitos e/ou carvão ativado para aumentar ainda mais a eficácia da remediação de água, correntes gasosas poluídas ou efluentes. Também é necessário mencionar que a aplicação de tecnologia de remediação baseadas no ferro em amostras de solo e águas podem utilizar o metal tanto como redutor ou como um adsorvente (ZHANG, W., 2003).

A capacidade do ferro (tanto Fe⁰ bem como Fe²⁺) para reduzir compostos susceptíveis a reações redox, tais como pesticidas, compostos contendo cromo e bifenilas policloradas ou desalogenar vários contaminantes orgânicos em água têm sido demonstrados, tanto em escala de laboratório como em testes de campo (CUNDY, A.B. *et al.*, 2008; KIM, J.S. *et al.*, 2007).

O Fe⁰ e sua forma dissolvida em água Fe²⁺ proporciona a formação do par redox com potencial padrão de redução, E⁰ de – 0,440 V em relação ao eletrodo de hidrogênio (Equação 1).



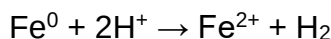
Equação 1

Fazendo com que o Fe^0 se torne um agente redutor quando comparado a vários outros compostos como carbonato, sulfato, íons hidrogênio, nitrato, oxigênio, além de uma grande variedade de substâncias orgânicos, das quais se destacam os organoclorados e os nitroaromáticos (ARRUDA, 2005; FREIRE, 2005; SOEIRA, 2007).

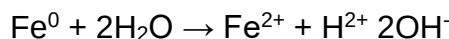
Em meio aeróbico, a molécula de oxigênio atua comoceptor de elétrons, tendo a formação do íon hidroxila, OH^- na reação (Equação 2). Considerando a reação em meio anaeróbico, tem-se H_2O e H^+ como aceptores de elétrons ocasionando então a produção de OH^- e H_2 conforme apresentado nas Equações 3 e 4.



Equação 2

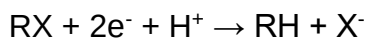


Equação 3



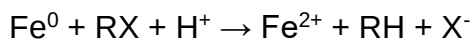
Equação 4

Em relação a meios reacionais que contém compostos orgânicos halogenados (RX), tais compostos orgânicos halogenados atuam como aceptores de elétrons e podem ser reduzidos no processo de corrosão do Fe^0 quando estão na presença de um doador de elétrons como por exemplo a H_2O , conforme apresentado na equação 5.



Equação 5

Observando a semirreação catódica de grande parte dos haletos de alquila, nota-se que os potenciais padrão de redução sempre se apresentam variando entre +0,5 e +1,5 V quando em meio reacional com valor de pH igual à 7 (MATHESON e TRATNYEK, 1994). Desta forma, a Equação 6 apresenta a reação global entre as Equações 1 e 5 a qual geralmente é realizada sob condições termodinâmicas favoráveis.



Equação 6

Ao analisar os processos de corrosão, os pesquisadores Matheson e Tratnyek (1994) apresentaram três diferentes mecanismos para remoção de cloros (descloração). Na figura 4 nota-se que o mecanismo (a) apresenta a transferência de forma direta de elétrons do Fe^0 para o composto organoclorado (RCl) que está sendo adsorvido na interface metal-água, proporcionando desta forma a descloração e posterior produção de $\text{Fe}(\text{II})$. Outro fator a ser observado através do mecanismo (b) o qual exhibe que o Fe^{+2} também atua como agente redutor, proporcionando, de forma bem lenta, a formação de Fe^{+3} . Por último, tem-se o mecanismo (c) o qual exhibe que o H_2 produzido através da corrosão do FZ em meio reacional anaeróbico pode então reagir com o organoclorado. Porém, quando ocorre de um catalisador não estar presente, o H_2 pode se acumular-se na superfície do Fe^0 , desacelerando e até mesmo podendo inibir o processo de degradação (MATHESON e TRATNEYK, 1994; SOEIRA, 2007).

Tendo em vista o atual cenário mundial e nacional em relação ao meio ambiente e considerando os processos descritos nas equações de 1 a 6, muitos estudos passaram a ser desenvolvidos no intuito de avaliar a eficácia do Fe^0 na degradação de compostos organoclorados no meio ambiente, porém a análise de amostras ambientais se apresenta como um grande problema para a Química Analítica, em especial devido ao fato de que tais análises se propõem a analisar poluentes em concentração traços, comumente encontradas na ordem de microgramas (10^{-6}) a pictogramas (10^{-12}), seus produtos de degradação, bem como seus metabolitos, geralmente no mesmo meio reacional com uma grande quantidade de materiais estranhos inerentes das amostras analisadas. Desta forma é necessário que haja o desenvolvimento de métodos analíticos que sejam eficientes para a análise pretendida.

Conforme observado na figura 3, o processo de degradação de poluentes por nanopartículas de Fe^0 ocorre por fenômenos que se dão na superfície do Fe^0 , sendo imprescindível que o tratamento ocorra, no caso de esgotos domésticos e outras formas de efluente com lodo orgânico seja feito como um tratamento secundário após a remoção da matéria orgânica, uma vez que a matéria orgânica pode vir a competir com os POPs pela degradação por Fe^0 . Outro fator pelo qual é imprescindível a remoção da matéria orgânica é o fato de que alguns POPs possuem baixíssima solubilidade em água e tendo uma massa

orgânica apolar grande como os lodos de esgoto doméstico pode influenciar ainda mais negativamente no processo de degradação dos POPs.

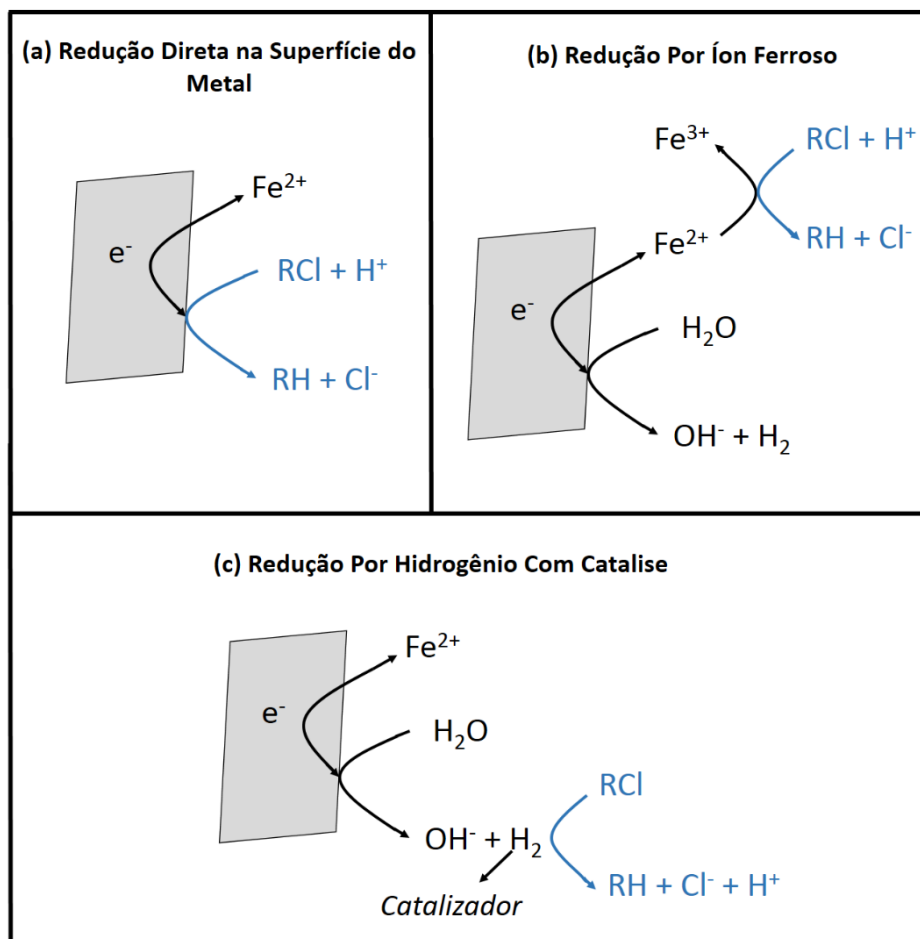


Figura 3 - Mecanismos de descloração por ferro

Fonte: Ribeiro; 2017

4.3 Sonoquímica

Este trabalho propõe a utilização da sonoquímica na forma de banho de ultrassom no processo de síntese das nanopartículas, que apesar de ser um processo *bottom-up* e não tendo influência significativa da sonoquímica no processo de síntese em si, espera-se que a cavitação causada pelo banho de ultrassom desagregue os aglomerados de partículas formadas, aumentando assim a área superficial das nanopartículas de Fe^0 . A sonoquímica faz uso de irradiações ultrassônicas como fonte de energia para ocorrência das reações químicas. Comparando-se com formas tradicionais de energia, como por exemplo luz e calor, o ultrassom difere em duração, pressão e energia por molécula. Aparelhos de ultrassom podem

proporcionar, no meio reacional, temperatura e pressão muito mais elevadas que as condições normais, podendo aumentar a reatividade em quase um milhão de vezes (MARTINEZ, M. A. U., 2000; SUSLICK, K. S., 1997). O equipamento de ultrassom aplica ondas sonoras com frequência maior que 20 KHz e que possui uma infinidade de aplicações em diversas áreas, como exemplos de estudos, testes estruturais e processamento de materiais, tratamento médico, limpeza e, recentemente, comunicações sem fio (WOOD, R. J., 2017). A sonoquímica apresenta-se como um método diferente de interagir energia e matéria, devido ao fato de não haver interação direta com as espécies moleculares (SUSLICK, K. S., 1990; SUSLICK, K. S., 1997). A fonte ultrassônica é aplicada a um líquido e favorece a quebra de ligações química por um processo denominado sonólise, formando radicais livres (WOOD, R. J., 2017). A energia necessária para que as reações químicas possam acontecer é fornecida pela cavitação acústica o qual é um fenômeno dividido em três etapas que incluem formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em líquidos, o que produzem locais extremamente energéticos. O colapso das bolhas proporciona aquecimento intenso no local e aumento de pressão, mesmo com tempo de vidas muito curtas. Por se tratar de um calor localizado em um líquido circundante frio, os pontos aquecidos são conhecidos como "hotspot" (SUSLICK, K. S., 1990; SUSLICK, K. S., 1997; WOOD, R. J., 2017). Primeiramente, há a formação de cavidades por nucleação através de bolhas que já existem na solução, resistentes a dissolução devido às características da superfície. Posteriormente, ocorrem os ciclos de oscilação. Nesta próxima etapa as ondas sonoras causam compressão ou descompressão no líquido, através do aumento ou diminuição/rarefação da pressão, simultaneamente (WOOD, R. J., 2017; N. SERPONE, 1994). Os ciclos de oscilação por pressão influenciam no tamanho das bolhas. Dessa forma, alta pressão força a bolha a se contrair e baixa pressão força a bolha a se expandir. A velocidade do colapso, para uma bolha, é observada acima de 1360 m. s^{-1} (WOOD, R. J., 2017). Dois tipos de bolhas são comumente observados na cavitação; as bolhas de cavitação estáveis (ou não inerciais), que atuam por vários ciclos de oscilação. E as bolhas transientes (ou inerciais), que crescem durante alguns ciclos até que a energia do ultrassom não seja mais absorvida ocorrendo um colapso violento. Os fragmentos dessa bolha que implodiu podem gerar bolhas menores que, por sua vez, podem repetir o processo ou dissolver (WOOD, R. J., 2017). Em um grupo de bolhas cavitantes, as temperaturas equivalem a aproximadamente 5000 K, pressões de cerca de 1000 atmosferas e taxas de aquecimento e resfriamento acima de 1010 K/s. Nos locais com apenas uma bolha, as condições podem ser mais extremas. Portanto, a cavitação tem a vantagem de criar condições físicas e químicas extraordinárias em líquidos frios (SUSLICK, K. S., 1997). A dificuldade na utilização desse método está na distribuição de energia de Boltzmann, ou seja,

controlar a maneira como a energia é distribuída por cada molécula (SUSLICK, K. S., 1997). Os fatores que sempre afetam as reações na presença de ultrassom são: temperatura, pressão externa, pressão do vapor do solvente, frequência e intensidade das ondas acústicas. Outro fator importante é o tipo de gás dissolvido na solução e a natureza das espécies geradas no solvente irradiado (SERPONE, 1994).

O equipamento básico de um banho ultrassônico (Figura 4) pode ser descrito como um reservatório de metal que contém um ou vários transdutores piezoelétricos fixados na parte exterior da sua base. Este material piezoelétrico é responsável por fornecer a fonte de ultrassons para o meio reacional. Ao utilizar este equipamento, geralmente, o recipiente com os reagentes é emerso no reservatório contendo água. Dessa maneira, o ultrassom se propaga para o frasco através do volume de água. Ainda é utilizado uma espécie de tela de fundo plano para evitar distorção do campo acústico (SUSLICK, K. S., 1990; SERPONE, 1994). Outra vantagem acerca do banho de ultrassom é não precisar de um recipiente específico. Porém, a complexidade de controlar a temperatura do sistema é uma desvantagem, pois o equipamento pode aquecer quando utilizado por muito tempo. Além disso, também é difícil quantificar a quantidade de energia fornecida para o meio reacional, porque o tamanho do banho e o tipo do frasco de reação podem influenciar (LUZ, L. P., 1998).

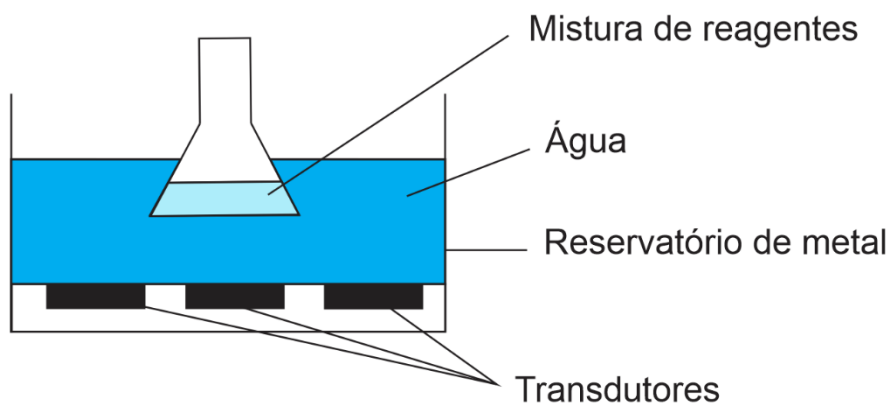


Figura 4: Banho ultrassônico.
Fonte: BRAGA, F. G, 1997

4.4 Extração em fase sólida (SPE)/ *Clean up*

Tendo por objetivo a eliminação de interferentes e a recuperação dos analitos de interesse acima de 70%, na etapa de *clean-up* utilizou-se cartuchos SPE-C18, através dos procedimentos preconizados pelo EPA (EICHELBERGER, J.W., 1988; EICHELBERGER, J.W., 1991; EICHELBERGER, J.W., 1994, MUNCH, J.W., 1995).

O seguinte procedimento foi executado para a etapa de recuperação do analito: Acondicionou-se inicialmente o cartucho SPE-C18 (1 g, 6 mL) com 20 mL de água destilada numa pressão do sistema de 10 mmHg. Em seguida a pressão foi ajustada para 5 mmHg e então foram adicionados respectivamente de 10 mL de acetato de etila, 10 mL de hexano, 10 mL de água destilada, 10 mL de metanol e novamente 10mL de água destilada. Adicionou-se então a amostra ao cartucho e a eluição foi realizada utilizando 5mL de acetato de etila e posteriormente 15 mL de hexano.

O eluato foi coletado, concentrado à secura sob fluxo de nitrogênio, sendo seu volume final ajustado para 1mL de hexano/tolueno 1:1(v/v) e então analisado por GC/MS. Na figura 5 é apresentado uma ilustração do cartucho SPE-C18 utilizado neste trabalho.

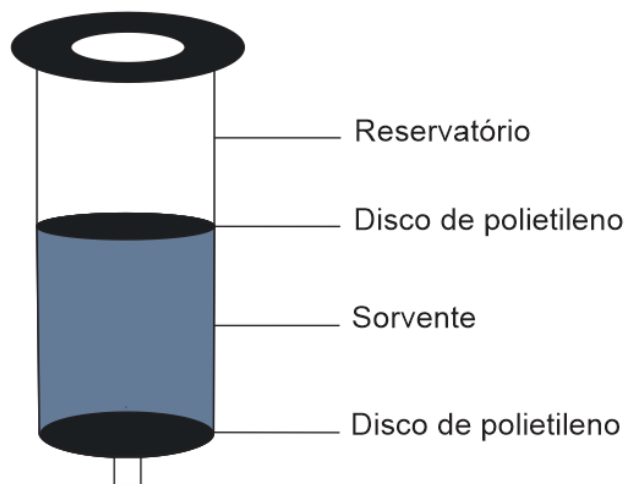


Figura 5: Ilustração de um cartucho utilizado no SPE

Fonte: SCHENEIDER, 2013

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo em mente que o processo de remediação de água contaminada por POP se dá pela decomposição desta por processos oxidativos avançados fazendo uso de nanoestruturas de Ferro de valência zero, no presente trabalho a metodologia se dá início com o preparo das nanoestruturas conforme descrito no tópico 5.1, sendo a execução deste de suma importância para o resultado final.

5.1 Síntese das nanoestruturas de Ferro de valência zero

A síntese do composto foi executada conforme descrito em Wang e Zhang (1997), a partir de Borohidreto de sódio (NaBH_4) e Cloreto férrico (FeCl_3) em meio alcoólico, a lista dos reagentes utilizados no processo de síntese estão listados na Tabela 2.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Cloreto de Ferro III	FeCl_3	Sigma-Aldrich	>98%
Hexahidratado			
Água deionizada	H_2O	-	-
Álcool Etílico P.A	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Dinâmica	P.A
Borohidreto de Sódio	NaBH_4	Aldrich	>98%
Nitrogênio	N_2	White Martins	Não
Comprimido			especificado

Tabela 2: Lista de reagentes utilizados para síntese

Fonte: Autoria própria

A presença do Borohidreto de sódio na solução promove a redução do Fe^{3+} em Fe^0 , conforme pode ser observado na reação química descrita na Equação 11.



Equação 11

Para alcançar este resultado, primeiramente foi preparada uma solução de álcool etílico 70% v/v. Para evitar com que a solução em questão contenha oxigênio diatômico (O_2)

dissolvido, borbulhou-se nitrogênio gasoso (N_2) por 30 minutos, para que o N_2 arraste o O_2 dissolvido no meio.

Após decorrido o tempo de 30 minutos, tomou-se uma alíquota de 10,0 mL em um becker e foram adicionados 0,7000 g de Borohidreto de Sódio ($NaBH_4$), poderoso agente redutor, este primeiro becker (becker A) foi então separado.

Em um novo becker (becker B) foi novamente tomada uma alíquota de 10mL da solução de etanol 70% v/v mas neste caso foram adicionados 2,7000 g de Cloreto de Ferro III, e com o auxílio de um bastão de vidro, a solução foi homogeneizada até completa dissolução do sal. Conforme é apresentado na Figura 6.

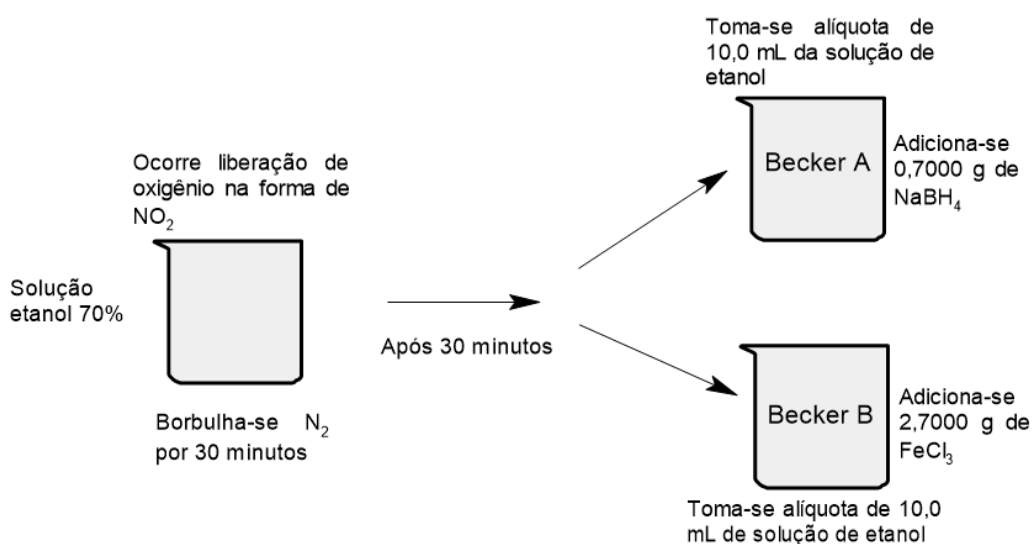


Figura 6: Esquematização do início de processo de síntese, formação da solução contida no Becker A e Becker B.

Fonte: Autoria Própria

A síntese então se deu com o auxílio de um balão volumétrico em banho de ultrassom, a solução contida no becker A (etanol 70% v/v com Borohidreto de sódio) foi então transferida para o balão volumétrico e com o auxílio de uma micropipeta, o conteúdo do Becker B (etanol 70% v/v com cloreto de Ferro III) foi transferido, sob ação do banho de ultrassom, gotejando-se 1 mL por vez em uma taxa de 20 gotas por minuto até todo o volume ser transferido lentamente. O conteúdo do Becker B foi então lavado com a solução do becker A para garantir que todo o volume do sal tenha ido para o balão volumétrico para reação e que nada fora perdido no processo de transferência.

Conforme investigado por Eljamal (ELJAMAL, R; 2018) a concentração de $NaBH_4$ determina a qualidade do material sintetizado e a velocidade da reação, também de acordo com

Eljamal (ELJAMAL, R; 2018) quanto maior a concentração de NaBH_4 no meio melhores são os resultados, neste trabalho utiliza-se NaBH_4 em excesso (0,20 g em excesso). Os cálculos estequiométricos podem ser feitos com base na reação química apresentada na Equação 11.

Após o tempo reacional de 15 minutos sob banho de ultrassom, a solução do balão volumétrico foi transferida para um tubo *falcon* e centrifugada a 2200 rpm por 10 minutos. Então este processo se repetiu por 3 vezes com lavagem com etanol para limpeza, sempre removendo o sobrenadante em cada uma das etapas, logo em seguida a parte sólida foi filtrada a vácuo e armazenada em atmosfera de nitrogênio.

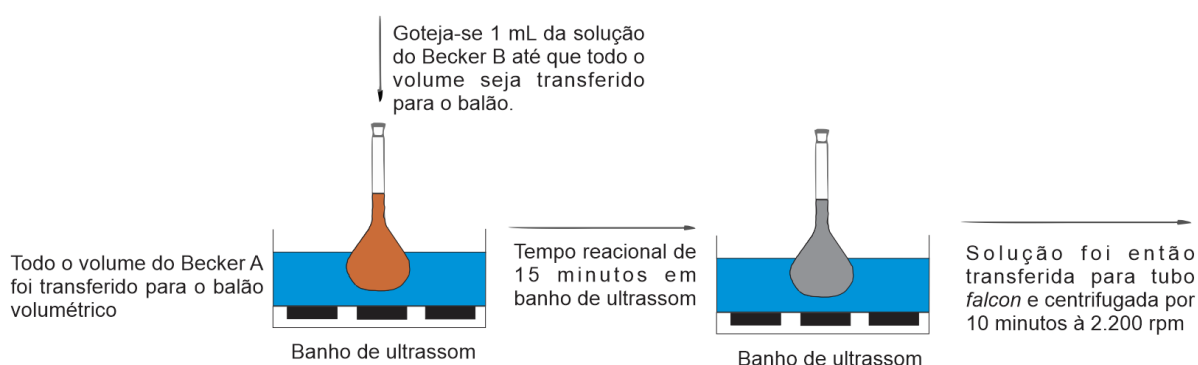


Figura 7: Esquematização do processo de síntese em banho de ultrassom e posterior transferência para tubo falcon e agitação.

Fonte: Autoria Própria

O processo de centrifugação e posterior lavagem com etanol, descrito na figura 7 se repetiu por 3 vezes para limpeza, sempre removendo o sobrenadante em cada uma das etapas, logo em seguida a parte sólida foi filtrada a vácuo e armazenada em atmosfera de nitrogênio.

5.2 Preparo da amostra a ser remediada

Uma vez sintetizadas as nanoestruturas de ferro de valência zero e sua posterior caracterização conforme descrito no tópico 6 deste trabalho. Deu-se início o preparo da solução estoque de POPs e de PCBs conforme descritos no item 5.2.1 deste trabalho.

5.2.1 Preparo da Solução Estoque

5.2.1.1 Preparo da Solução Estoque de PCBs

A solução estoque foi preparada a partir do “mix” de componentes de PCBs, de 10 µg. mL⁻¹ em Iso-Octano adquiridos da *Absolute Standard*. Os solventes usados no presente trabalho foram: Hexano Grau Pesticida, lote 53702 da Hexis Cientifica S/A; Tolueno Grau Pesticida, lote 3908V da *Sigma-Aldrich* e Mix de 7 PCBs na concentração de 1000 µg. mL⁻¹ em Iso-Octano, lote 062016 da Absolute Standards.

Para solução de trabalho, usou-se hexano como solvente, diluindo 1mL da solução estoque em balão volumétrico de 10 mL, sendo a solução de trabalho de 10 µg. mL⁻¹. Prepararam-se também soluções mais diluídas que foram usadas na determinação do limite de detecção e quantificação, estudos de recuperação e na obtenção da curva de calibração.

Os compostos estudados foram:

- PCB 28
- PCB 52
- PCB 101
- PCB 118
- PCB 138
- PCB 153
- PCB 180

A estrutura molecular de cada composto pode ser observada no apêndice.

5.2.1.2 Preparo da Solução Estoque de POPs

A solução estoque de padrão de POPs foi preparada a partir de um mix de 24 compostos organoclorados de concentração 1000 µg mL⁻¹ utilizando hexano/tolueno (1:1, v/v). Todas as soluções de trabalho foram preparadas com a diluição da solução estoque com hexano/tolueno (1:1, v/v). As estruturas dos POPs listados se encontram no apêndice deste trabalho.

- Cis-Clordano
- Trans-Clordano
- Decaclorobifenila
- Hexabromobenzeno

- 2,4,5,6-tetracloro-m-xileno
- Metoxicloro
- Mirex
- Aldrin
- α -BHC
- β -BHC
- γ -BHC
- δ -BHC
- 4,4'-DDD
- 4,4'-DDE
- 4,4'-DDT
- Dieldrin
- Alfa-Endosulfan
- Beta-Endosulfan
- Endosulfan Sulfato
- Endrin
- EndrinAldeído
- EndrinCetona
- Heptacloro
- Heptacloroepoxido

5.2.3 Teste cinético

No presente trabalho empregou-se o estudo de degradação dos compostos organoclorados em relação ao tempo. A amostra de água contaminada foi preparada na concentração de $5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e o pH ajustado para 7 (neutro). As nanopartículas foram então adicionadas à amostra aquosa na concentração de $4 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e então a mistura foi submetida a agitação mecânica. A amostra foi então submetida à etapa de *clean-up* utilizando cartuchos SPE-C18. O eluato foi então concentrado sob fluxo de N_2 , seu volume ajustado, sendo em seguida analisado e quantificado por GC/MS pelo método do padrão externo. O estudo cinético foi realizado, procedendo como descrito anteriormente para os tempos reacionais de 1, 2, 3, 4 e 5 h em experimentos individuais.

5.3 Condições do GC-MS

Os cromatogramas apresentados no presente trabalho foram obtidos por um equipamento de Cromatografia a gás da marca Agilent Technologies da série 7890A funcionando em conjunto com um Espectrômetro Massa também da Agilent Technologies serie 5975C. Para a obtenção e tratamento dos dados obtidos pelo equipamento utilizou-se o software MSD Productivity ChemStation Data Analysis. Os dados referentes as condições analíticas do cromatógrafo podem ser observadas na tabela 3.

CONDIÇÕES DO GC-MS

COLUNA	DB1-dimetilpolisiloxano (50 m x 0,22 mm x 0,2 µm)
TEMPERATURA DO INJETOR	250°C
TEMPERATURA INICIAL	100°C
RAMPA 1 DE TEMPERATURA	10°C/min
TEMPERATURA 2	190°C
TEMPO DE ESPERA EM 190°C	1 min
RAMPA 2 DE TEMPERATURA	8°C/min
TEMPERATURA FINAL	260°C
TEMPO DE ESPERA EM 260°C	5 min
TEMPO FINAL DA CORRIDA	31 min

Tabela 3: Condições do GC-MS.

Fonte: Autoria Própria

O cromatograma com padrão de PCBs na concentração de $1 \mu\text{g. mL}^{-1}$ podem ser observados na figura 8. Cada um dos 7 picos representam os PCBs estudados neste trabalho juntamente ao seu tempo de retenção. O PCB 153 identificado pelo pico de número 5 da figura 8 foi removido do presente estudo por apresentar r^2 menor que 0,99 conforme tabela 3.

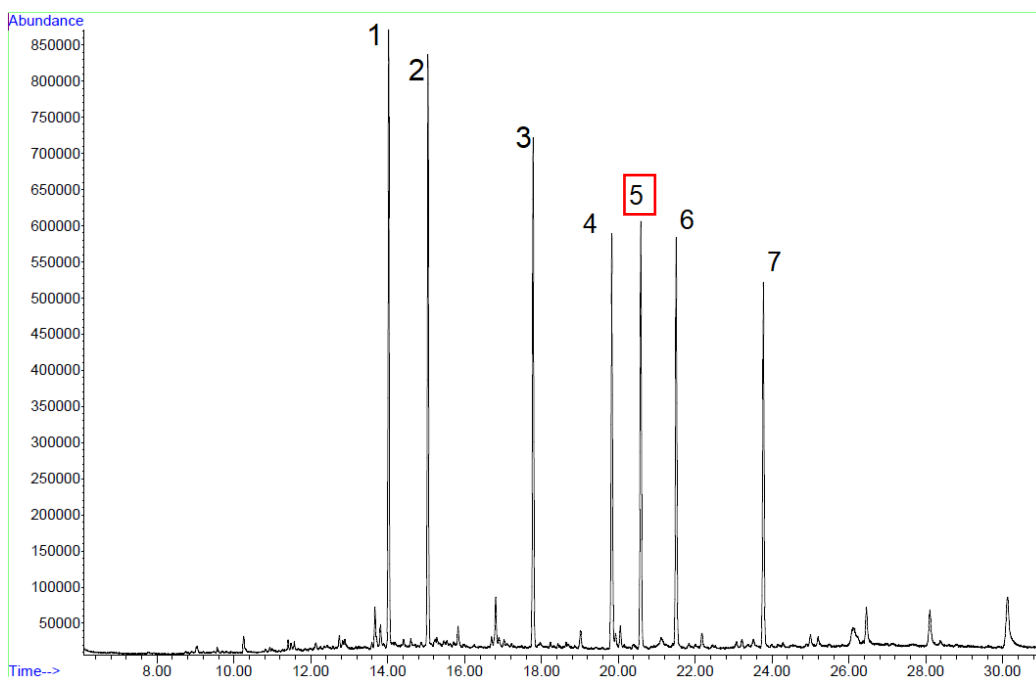


Figura 8: Cromatograma obtido por gc/ms com padrão na concentração de $1 \mu\text{g. mL}^{-1}$. 1) PCB 28; 2) PCB 52; 3) PCB 101; 4) PCB 118; 5) PCB 153; 6) PCB 138 e 7) PCB 180.

Em relação ao cromatograma com padrão dos POPs estudados no presente trabalho, ele foi preparado na concentração de $5 \mu\text{g. mL}^{-1}$ e podem ser observados na figura 9. Todos os 24 picos são apresentados e alguns picos destacados exibem POPs que foram excluídos do presente trabalho por não apresentarem r^2 acima de 0,99.

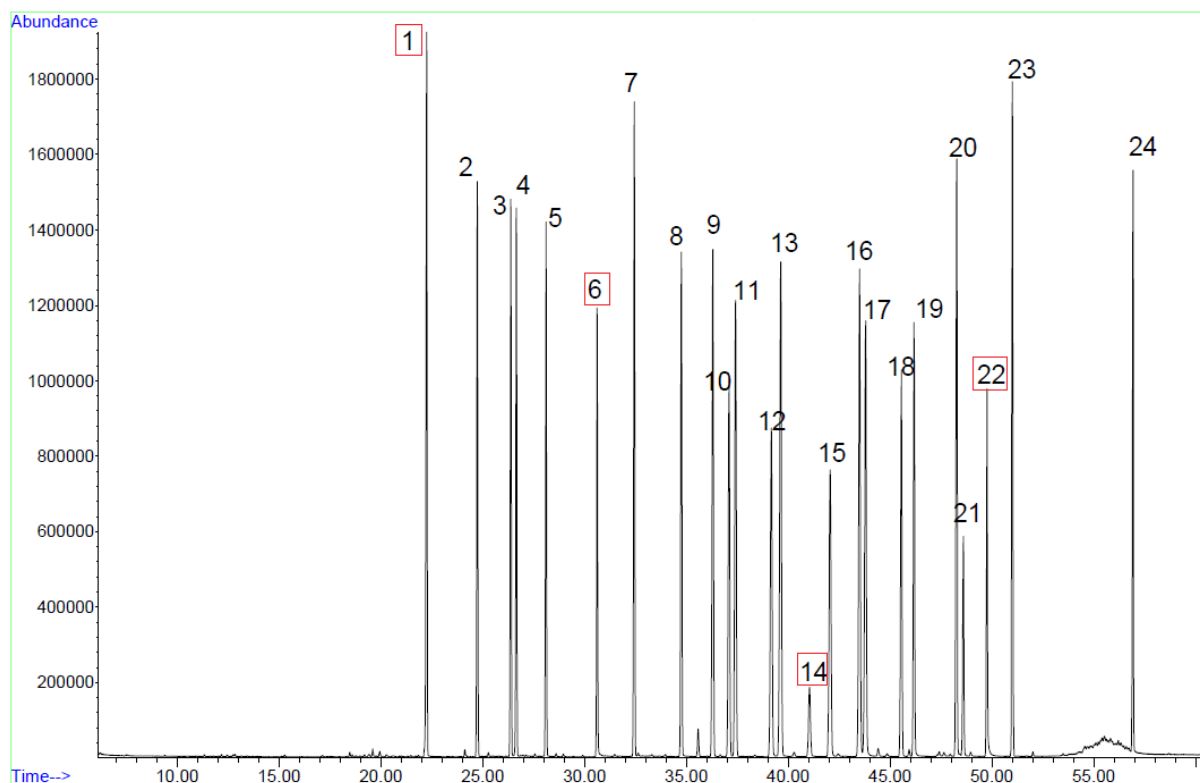


Figura 9: Cromatograma obtido por gc/ms do padrão de pops $5 \mu\text{g.mL}^{-1}$. 1) 2,4,5,6-tetracloro-*m*-xileno; 2) α -bhc; 3) β -bhc; 4) γ -bhc; 5) δ -bhc; 6) heptacloro; 7) aldrin; 8) heptacloro epoxido; 9) *trans*-clordane; 10) α -endossulfan; ; 11) *cis*-clordane *r*; 12) dieldrin; 13) 4-4'-dde; 14) endrin; 15) β -endossulfan; 16) 4,4'-ddd; 17) endrin aldeído; 18) endossulfan sulfato; 19) 4,4'-ddt; 20) endrin cetona; 21) hexabromo benzeno; 22) metoxiclor; 23) mirex; 24) decaclorobifenila

5.4 Curvas analíticas

As curvas analíticas foram construídas com a média de três leituras repetitivas de injeções sucessivas de cada ponto da curva, sempre da menor para a maior concentração. Todos os tratamentos estatísticos aplicados as análises bem como os coeficientes de correlação (r^2) e as equações das retas de cada pesticida foram realizados pelo software Origin®, versão 9.0.

Os valores dos coeficientes de correlação (r^2) que podem ser consultados na Tabela 2, foram superiores a 0,99 para todos os PCBs estudados no presente trabalho. Com exceção do PCB 153 (que apresentou valor de r^2 menor que 0,99), nenhum outro PCB foi removido do trabalho pois todos apresentaram valores de r^2 satisfatórios em termos analíticos, valores estes que vão de encontro com a recomendação da ANVISA de r^2 maior que 0,99 (ANVISA-RESOLUÇÃO 899).

A título de ilustração, pode ser observado na figura 10 a curva analítica e a equação da reta do PCB 28 com os valores dos coeficientes de correlação (r^2). A avaliação da curva de

calibração do PCB 28, mostra que conforme aumenta-se a concentração o desvio padrão também aumenta, demonstrando a importância de se determinar a faixa de trabalho da metodologia desenvolvida. A faixa máxima de trabalho não foi determinada devido à preocupação com os resíduos gerados e a restrição na aquisição dos PCBs. As curvas dos demais PCBs podem ser encontradas no apêndice deste trabalho.

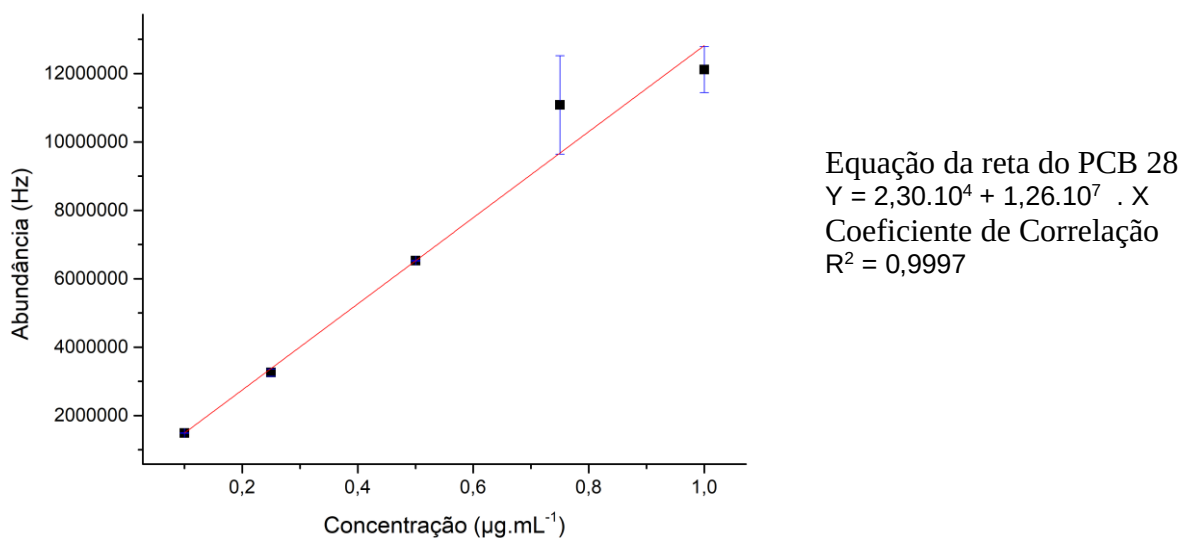


Figura 10: Curva de calibração PCB 28

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 4 está resumido os dados referentes aos valores de coeficiente de correlação (r^2) das curvas de calibração de todos os PCBs estudados neste trabalho.

PCB	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO - R^2
28	0,9997
52	0,9909
101	0,9931
118	0,9904
153	0,9872*
138	0,9910
180	0,9954

Tabela 4: Coeficiente de correlação (r^2) para todos os PCBs estudados

Fonte: Autoria própria

Da mesma maneira, na figura 11 tem-se a curva de calibração do e a equação da reta do composto α -endossulfan a título de ilustração, as curvas de calibração dos demais POPs se encontram no item Apêndice deste trabalho. Na tabela 5 nota-se todos os coeficientes de correlação dos POPs estudados no presente trabalho.

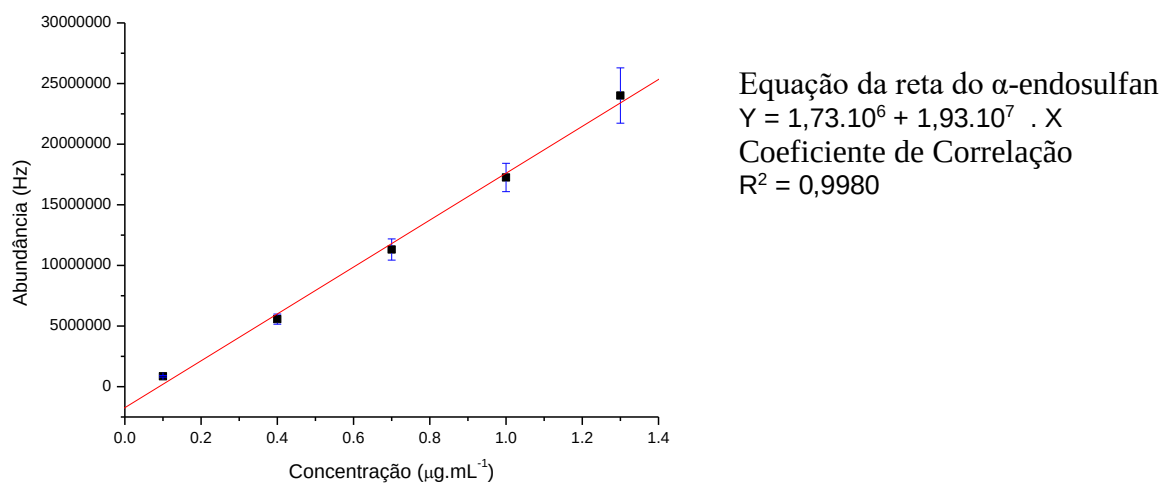


Figura 11: Curva de calibração α -endossulfan

Fonte: Autoria própria

POP	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO - R ²
2,4,5,6-TETRACLORO-M- XILENO	0,9681*
α -BHC	0,9994
B-HCH	0,9991
γ -HCH	0,9993
δ -HCH	0,9987
HEPTACLORO	0,9842*
ALDRIN	0,9990
HEPTACLOROEOXIDO	0,9939
TRANS-CLORDANO	0,9992
A-ENDOSULFAN	0,9980
CIS-CLORDANO	0,9996
DIELDRIN	0,9965
<i>P,P'</i> DDE	0,9987
ENDRIN	0,9401*
B-ENDOSULFAN	0,9958
<i>P,P'</i> DDD	0,9931
ENDRINALDEIDO	0,9937
ENDOSULFANSUFATO	0,9926
<i>P,P'</i> DDT	0,9920
ENDRINCETONA	0,9936
HEXABROMOBENZENO	0,9982
METOXICLORO	0,9761*
MIREX	0,9989
DECACLOROBIFENILA	0,9987

Tabela 5: Coeficiente de correlação (r^2) para todos os POPs estudados

Fonte: Autoria própria

Conforme já mencionado no item 5.3, os PCBs e os POPs marcados com asterisco foram eliminados no presente estudo por apresentarem valor de r^2 abaixo de 0,99.

5.5 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção é de extrema importância em qualquer metodologia analítica e se refere a menor concentração que pode ser detectada do analito de interesse na pesquisa, mas que não esteja obrigatoriamente quantificado. Em relação ao limite de quantificação, é a menor concentração do analito que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitáveis (RIBANI, M, *et al*, 2004). No presente trabalho utilizou-se a razão sinal/ruído para determinar os limites de detecção e quantificação. Sendo o limite de detecção aquele em que o pico se encontra com uma relação sinal/ruído de 3 a 4 vezes maior que a linha de base. O limite de quantificação foi definido com a relação sinal ruído 10:1. Os resultados de limite de detecção e quantificação obtidos para cada PCB estão apresentados na tabela 6.

PCB	LD (MG.ML ⁻¹)	LQ (MG.ML ⁻¹)
28	0,0018	0,0062
52	0,0018	0,0060
101	0,0035	0,0117
118	0,0022	0,0074
153	0,0017	0,0058
138	0,0041	0,0137
180	0,0040	0,0133

Tabela 6: Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para PCBs estudadas.

Fonte: Autoria própria

Em relação aos POPs estudados neste trabalho, os limites de detecção e quantificação estão apresentados na tabela 7.

POP	LD (MG.ML ⁻¹)	LQ (MG.ML ⁻¹)
2,4,5,6-TETRACLORO-M-XILENO	--	--
α-BHC	0,004	0,015
B-HCH	0,005	0,018
γ-HCH	0,007	0,026
δ-HCH	0,008	0,028
HEPTACLORO	--	--
ALDRIN	0,007	0,024
HEPTACLOROEOXIDO	0,001	0,049
TRANS-CLORDANO	0,008	0,028
A-ENDOSULFAN	0,001	0,049
CIS-CLORDANO	0,009	0,029
DIELDRIN	0,020	0,067
P,P' DDE	0,002	0,058
ENDRIN	--	--
B-ENDOSULFAN	0,017	0,058
P,P' DDD	0,015	0,049
ENDRINALDEIDO	0,021	0,071
ENDOSULFANSUFATO	0,022	0,073
P,P' DDT	0,030	0,099
ENDRINCETONA	0,018	0,059
HEXABROMOBENZENO	0,023	0,076
METOXICLORO	--	--
MIREX	0,004	0,013
DECACLOROBIFENILA	0,025	0,083

Tabela 7: Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para POPs estudados.

Fonte: Autoria própria

5.6 Estudo de recuperação

O estudo de recuperação é uma etapa importante para a validação de um processo analítico, pois está relacionado com a exatidão do método e reflete a quantidade de analito

recuperado no processo de extração, em relação à quantidade real presente na amostra (RIBANI, M., *et al*, 2004). O processo de recuperação de uma amostra pode ser realizado com a “fortificação”, ou seja, a adição de soluções de diferentes concentrações do analito em uma amostra livre de interferentes, sendo possível verificar a eficácia do método de extração realizado.

Os ensaios de recuperação do presente trabalho foram realizados através da extração líquido-líquido utilizando dois solventes; Hexano e Hexano/Tolueno (na proporção de 80% de Hexano e 20% Tolueno). As metodologias para os dois solventes foram idênticas. Realizaram-se três extrações com 10 mL de solvente cada, e então as amostras foram concentradas a securo, ou seja, concentrou-se até a eliminação de todo o solvente, em um soprador Supply Press 0.05-1.0 Mpa (Modelo: AEFR2000) e em seguida as amostras foram reconstituídas com 1 mL de Hexano para posterior análise cromatográfica.

O cálculo para a porcentagem de recuperação foi realizado através da equação da reta, utilizando a área de cada pico, encontrando a concentração analítica. Em seguida, determinou-se o valor do resíduo, multiplicando a concentração analítica pelo volume de padrão adicionado; 1 mL, e dividindo pelo volume de água usado como matriz livre de interferentes; usou-se 10 mL de água deionizada. Sabendo-se que foi injetado inicialmente 1 mL de padrão na concentração de $0,1 \mu\text{g.mL}^{-1}$, representando 100%, determina-se assim a porcentagem de recuperação individual dos compostos estudados.

PCBs	Tr (min)	R (%) Hex	R (%) Hex/Tol
28	14.029	19,42*	21,71*
52	15.051	36,41*	35,64*
101	17.786	76,79	73,82
118	19.834	96,22	98,00
153	20.584	92,39	100,53*
138	21.508	93,90	101,01*
180	23.776	100,62*	114,94*

Tabela 8: Resultados de recuperação para as PCBs estudadas utilizando coluna SPE-C18

Fonte: Autoria própria

POP	Tr (min)	R (%) nível 2µg mL ⁻¹	R (%) nível 4µg mL ⁻¹
α-BHC	24,7	36,0 ± 2,0*	68,4 ± 1,4*
β-HCH	26,3	92,0 ± 7,9	80,0 ± 6,6
γ-HCH	26,6	81,5 ± 2,5	72,6 ± 3,0
δ-HCH	28,0	73,5 ± 3,3	74,9 ± 8,5
Aldrin	32,4	40,5 ± 4,1*	60,1 ± 3,3*
Heptacloroepoxido	34,7	82,5 ± 0,3	86,3 ± 1,9
trans-clordano	36,2	84,5 ± 0,6	79,0 ± 1,8
α-Endosulfan	37,0	86,0 ± 5,3	76,0 ± 7,3
cis-Clordano	37,4	84,0 ± 3,0	77,3 ± 3,5
Dieldrin	39,1	90,5 ± 1,3	85,7 ± 2,2
p,p' DDE	39,6	91,0 ± 4,8	91,5 ± 5,0
β-Endosulfan	42,0	93,5 ± 5,8	77,3 ± 7,4
p,p' DDD	43,4	100,5 ± 2,5	94,6 ± 1,8
EndrinAldeido	43,7	74,0 ± 2,0	61,7 ± 4,6*
EndosulfanSufato	45,5	98,5 ± 2,0	91,6 ± 3,6
p,p' DDT	46,1	101,0 ± 0,1	95,7 ± 0,8
EndrinCetona	48,2	89,5 ± 3,0	73,6 ± 6,7
HexabromoBenzeno	48,5	--	--
Mirex	51	75,5 ± 23,7	64,3 ± 19,3*
DecacloroBifenila	56,9	77,4 ± 9,3	66,2 ± 11,7*

Tabela 9: Resultados de recuperação para os POPs estudados utilizando coluna SPE-C18

Fonte: Autoria própria

De acordo com os resultados apresentados na tabela 8, a recuperação dos PCBs com Hexano e Hexano/Tolueno foi satisfatória e com resultados similares, com exceção dos PCBs 28 e 52, que foram eliminados do presente estudo por apresentarem recuperação insatisfatória (abaixo de 70%). Além destes os PCBs 138, 153 e 180 também foram removidos do presente estudo, uma vez que apresentaram recuperação acima de 100% tanto na recuperação em hexano quanto em hexano/tolueno. De acordo com o manual de garantia da qualidade analítica, de 2011, valores de recuperação acima de 100% podem ser explicados pelo efeito matriz, que é um estudo de seletividade que objetiva averiguar possíveis interferências causadas pelas substâncias que compõem a matriz amostral gerando, basicamente, fenômenos de diminuição ou ampliação do sinal instrumental ou resposta instrumental, justificando desta forma a eliminação dos PCB mencionado.

Em relação à recuperação dos POPs (tabela 9), os resultados ficaram satisfatórios e sempre acima de 70% para 14 dos POPs estudados, sendo que os POPs que não apresentaram resultados satisfatórios de recuperação foram excluídos do estudo. Os compostos retirados foram α -BHC, Aldrin, EndrinAldeido, Hexabromobenzeno, Mirex e Decaclorobifenila.

5.7 Quimiometria

Tendo como foco o planejamento e otimização a condição experimental das remediações dos POPs e PCBs com as nanoestruturas de Ferro de valência zero nanoestruturado, empregou-se análise quimiométrica para as variáveis como concentração de Fe^0 , tempo e valor de pH no experimento. Para tanto empregou-se um experimento fatorial fracionado do tipo 2^{3-1} , tendo a execução de 4 experimentos, metade do que seria necessário para um planejamento fatorial completo de 2^3 . A matriz do experimento foi obtida utilizando a versão trial do software Design Expert versão 11.

Os experimentos ora testados estão descritos na Tabela 10 utilizando o ferro nanoestruturado sintetizado pelo método proposto por Wang (WANG, Q. *et al.*, 2009) com o diferencial apresentado neste trabalho de utilizar banho de ultrassom no processo reacional.

Teste	pH	Tempo (min)	Quantidade de nanopartícula adicionada ($\mu\text{g. mL}^{-1}$) *	Concentração dos PCBs ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
1	3	90	400,0	4,0
2	10	90	200,0	4,0
3	3	180	200,0	4,0
4	10	180	400,0	4,0

*massa de Fe por volume de amostra

Tabela 10 – Condições analisadas no planejamento fatorial fracionado (2^{3-1}) para os estudos de remediação de amostras aquosas contaminadas com PCBs utilizando ferro nanoestruturado.

Fonte – Autoria própria

Em relação aos POPs estudados empregou-se o mesmo padrão de experimento utilizando meio fatorial, 2^{3-1} e empregando as mesmas amostras de ferro conforme tabela 11.

Teste	pH	Tempo (min)	Quantidade de nanopartícula adicionada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) *	Concentração dos POPs ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
1	3	90	400,0	4,0
2	10	90	200,0	4,0
3	3	180	200,0	4,0
4	10	180	400,0	4,0

*massa de Fe por volume de amostra

Tabela 11 – Condições analisadas no planejamento fatorial fracionado (2^{3-1}) para os estudos de remediação de amostras aquosas contaminadas com POPs utilizando ferro nanoestruturado.

Fonte – Autoria própria

Vale ressaltar que a aplicação das nanopartículas no processo de remediação foi feita com as amostras secas, justificando desta forma que os valores de massa de nanopartículas aplicadas na remediação já consideram a perda de massa de água.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do material nanoestruturado

6.1.1 Análises térmicas (TG/DTA)

A análise térmica dos materiais obtidos foi empregada com o intuito de verificar se, após a síntese das nanopartículas há resquícios dos reagentes, assim como verificar o comportamento térmico do material.

Por meio do termograma (Figura 12) é possível notar, na linha referente ao TG (massa em porcentagem) que há uma perda de 26% de massa na temperatura de 69,4°C sendo possivelmente resquícios de água proveniente da solução de etanol 70% v/v empregado na síntese e posterior lavagem do material, que pode ser contrastado com a curva referente ao DTA ($\mu\text{V} \cdot \text{mg}^{-1}$) o qual indica os eventos térmicos do material, utilizado na síntese e posterior lavagem das nanopartículas de Ferro de valência zero, onde então a curva de perda de massa (curva azul) se estabiliza, indicando que o composto atingiu estabilidade em termos de perda de massa. Comportamento similar foi observado por Baikousi (BAIKOUSI, M., 2015) no qual foi evidenciado uma perda de aproximadamente 15% da amostra obtida na mesma faixa de temperatura pelo mesmo processo de síntese.

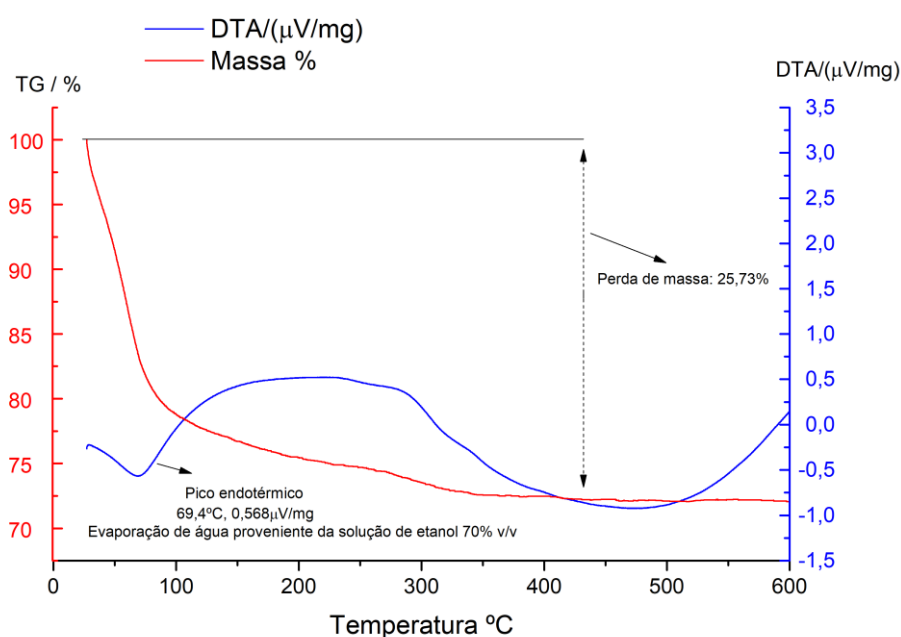


Figura 12 – Curva de DTA referente a amostra de ferro de valência zero nanoestruturado.

Fonte: Autoria própria

6.1.2 Caracterização estrutural por Difração de Raios x (DRX)

O difratograma apresentado na figura 13 nota-se um halo de difração largo em $45,13^\circ$ de 2θ o qual é um indicativo da presença de ferro de valência zero em sua forma cristalina como descrito por Taha e Ibrahim (2014), também pode inferir que a amostra de ferro apresenta estrutura nanométrica ao estimar o tamanho do cristalito de acordo com a equação de Scherrer (Equação 13 no item 10.2 do apêndice deste trabalho) em 8,3 nm (ZACHARIASEN, 1945; WILKINS, 1978].

Pelo difratograma também é possível afirmar que a metodologia empregada impediu a oxidação do Fe^0 , uma vez que não foram detectados halos em 2θ $62,1^\circ$, típicos de óxidos de Ferro III (Fe_2O_3) (ZHANG, W. X. *et al*, 2007). Verifica-se que o etanol não só ajuda a prevenir a oxidação, mas por ter uma polaridade mais baixa do que a água também é capaz de estabilizar as nanopartículas durante a síntese. Além da similaridade com o resultado obtido por Zhang, o mesmo halo de $45,13^\circ$ foi obtido por Sun (SUN, Y.P. 2006) sem, no entanto, ter obtido halos menores por volta de 30° e 35° típicos de Óxido de Ferro II (FeO) os quais foram obtidos por ele. Considerando que o autor não utilizou N_2 em seu método, se torna uma evidência maior de que o método sol gel na presença de N_2 é realmente eficaz na prevenção do processo de oxidação da amostra.

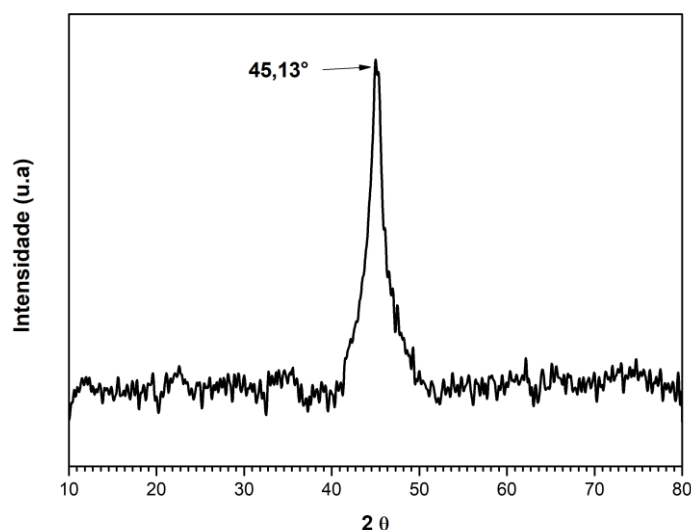


Figura 13 - Difratograma da amostra de ferro metálico sintetizado em meio alcoólico em presença de N_2 e banho de ultrassom.

Fonte: Autoria própria

6.1.3 Espectroscopia Vibracional da região do infravermelho (FT-IR)

No intuito de verificar possíveis resquícios de redutor Borohidreto de Sódio na amostra final, foi realizada uma análise de FT-IR apenas do reagente em questão, conforme apresentado na figura 14, o qual foi comparado com o espectro da amostra obtida no processo de síntese descrito acima (Amostra de Fe^0 – figura 15).

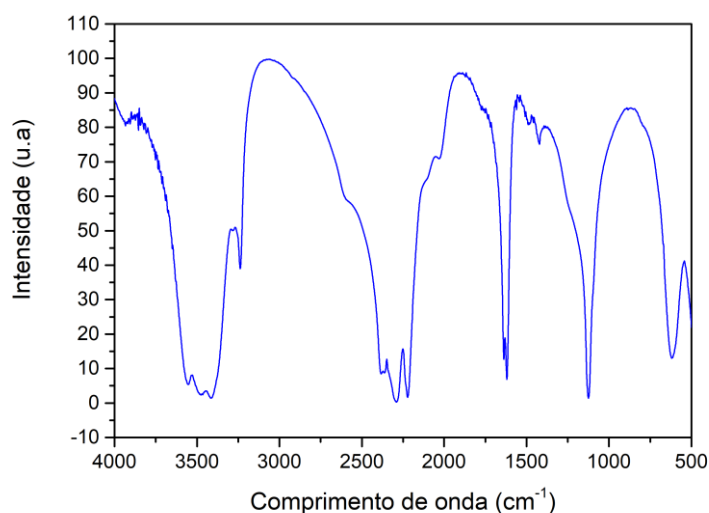


Figura 14 – Espectros de FT-IR para amostra de borohidreto de sódio.

Fonte: Autoria própria

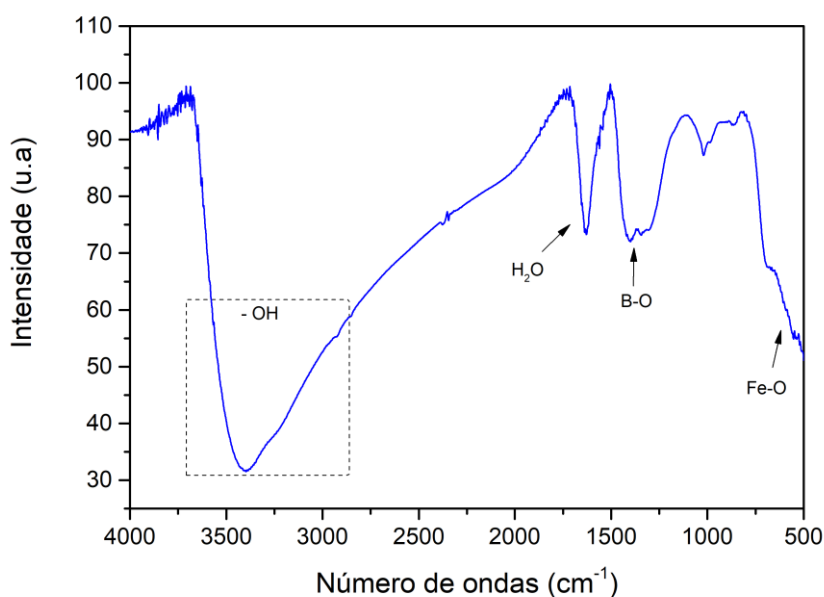


Figura 15 – Espectros de FT-IR para amostra de ferro de valência zero nanoestruturado.

Fonte: Autoria própria

Na figura 15, é apresentado o espectro da região do infravermelho médio (entre 4000 e 400 cm^{-1}), do ferro tal como sintetizado e sem tratamento térmico prévio. Claramente, algumas das vibrações detectadas nas amostras só poderiam ser observadas devido ao fato de as amostras não terem sido expostas a tratamentos térmicos, como por exemplo as associadas ao estiramento da ligação O-H do sólido e água residual, detectadas em 3447-3392 cm^{-1} e estiramento de H_2O em 1620-1670 cm^{-1} . Observa-se também uma banda por volta de 1350 cm^{-1} referente ao estiramento de B-O, proveniente do redutor borohidreto de sódio utilizado no processo de síntese das nanopartículas. Observa-se também a formação de uma banda próxima de 670 cm^{-1} característica de óxido de Ferro (estiramento Fe-O) proveniente de oxidação superficial do composto corroborando com os resultados apresentado no item 6.1.5 nas análises de MET apontando óxido de ferro como *shell* das nanopartículas. Os dados analisados estão em concordância com os dados encontrados por Baikousi (BAIKOUSI, M., 2015) o qual também sintetizou Ferro de valência zero nanoestruturado através da redução de Fe^{+3} com borohidreto de sódio.

6.1.4 Isotermas de BET

A figura 16 mostra as isotermas de adsorção de N_2 nas CNTP sobre a amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado.

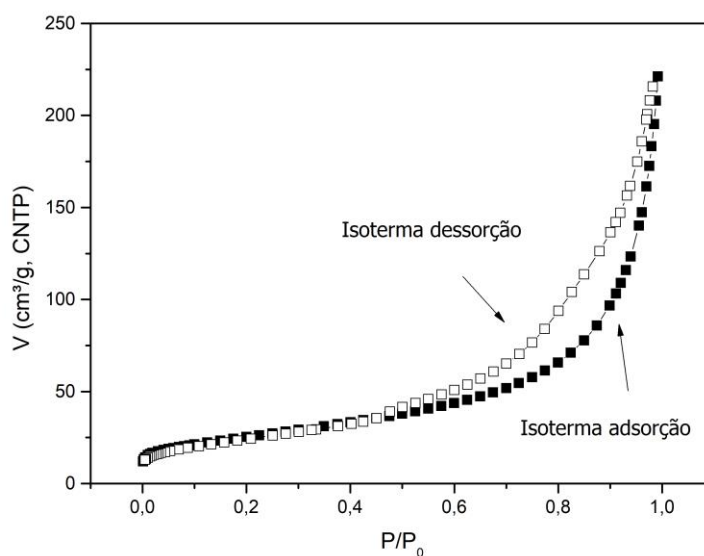


Figura 16: Isotermas da amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado sem tratamento térmico. (Marcadores cheio: ramo adsorção e marcadores abertos: ramo dessorção)

Fonte: Autoria própria

Como pode ser observado na figura 16, as isotermas da amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado se enquadram como do tipo II na escala de Brunauer e são consideradas os tipos mais comuns em modelos de adsorção, ocorrem comumente em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos (material poroso cujos poros têm diâmetro entre 2,5 e 100 nm). Com os dados já apresentados no item 6.1.2, onde a equação de Scherrer sugere um diâmetro médio dos cristalitos em 8,3 nm, infere-se que a histerese observada na figura 16 se dá não pelos poros da partícula em si, mas como resultados das cavidades formadas pela aglomeração das partículas, conforme apresentadas no item 6.1.6.

A figura 17, permite observar, através do método de BJH a distribuição do tamanho médio dos poros das amostras em relação a dV/dD em função do diâmetro dos poros.

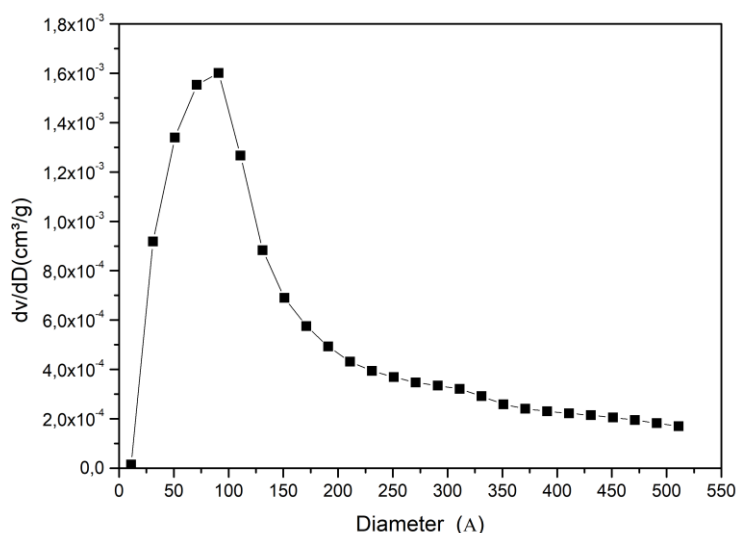


Figura 17: Distribuição de poros nas amostras sem tratamento térmico em função do tempo de reação em meio alcóolico.

Fonte: Autoria própria

Através da análise de BET é possível concluir que o composto apresenta uma elevada área superficial ($91,48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), cuja maioria dos poros apresentou diâmetro médio de 8,5 nm, sendo incompatível com os dados observados pelas análises de MET apresentadas no item 6.1.6, sendo então a média de poros medida apenas as cavidades formadas pela aglomeração das partículas. A área superficial encontrada no presente trabalho se apresenta 161% maior do que foi apresentado por Zhang (ZHANG, W., 2006) onde a amostra foi sintetizada pelo mesmo método, porém sem a presença de ultrassom no meio reacional. A melhoria significativa

relacionada ao aumento da área superficial pode ser atribuída à dispersão das partículas gerada pela cavitação oriunda da onda ultrassônica, esta impede que as partículas se aglomerem aumentando assim significativamente a área superficial. Comportamento similar foi descrito por Esmaeili (ESMAEILI, A.; 2014) durante o processo de síntese de óxido de grafeno empregando método de redução de grafeno e por Jamei (JAMEI, M.R.; 2013) que avaliou o efeito do ultrassom na síntese de ferro de valência zero nanoestruturado em comparação com métodos convencionais. Outro fator importante é que as características de histerese no intervalo de pressão relativa se assemelham aos do Tipo H3, materiais que apresentam seus poros em formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas, corroborando com as análises MET do presente trabalho.

6.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi empregada no intuito de avaliar a área das nanoestruturas, para tanto, foram estudadas as amostras numa escala de 100 nm, 50 nm e 20 nm. Por meio da Figura 18 é possível observar que o tamanho médio das partículas se apresenta abaixo da escala de 50 nm.

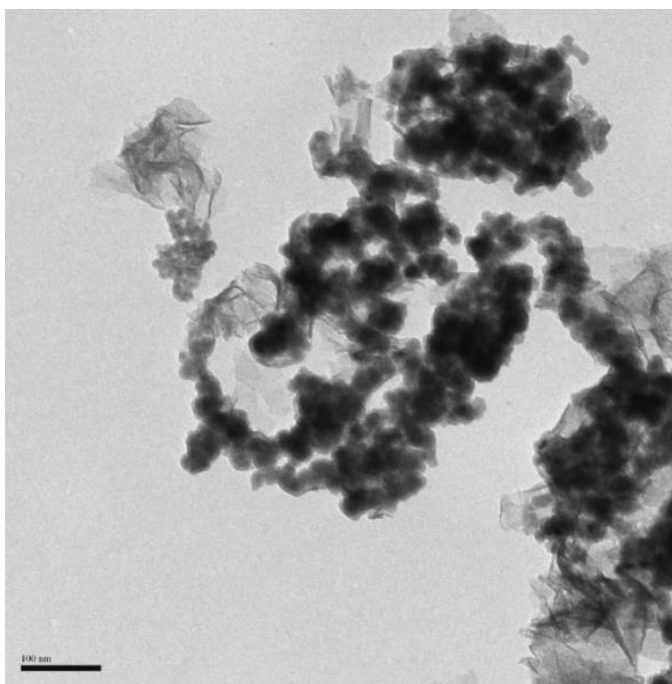


Figura 18: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) numa escala de 100 para amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado

Fonte: Autoria própria

Uma análise ainda mais minuciosa pode ser concluída ao se observar as Figuras 19 e 20:

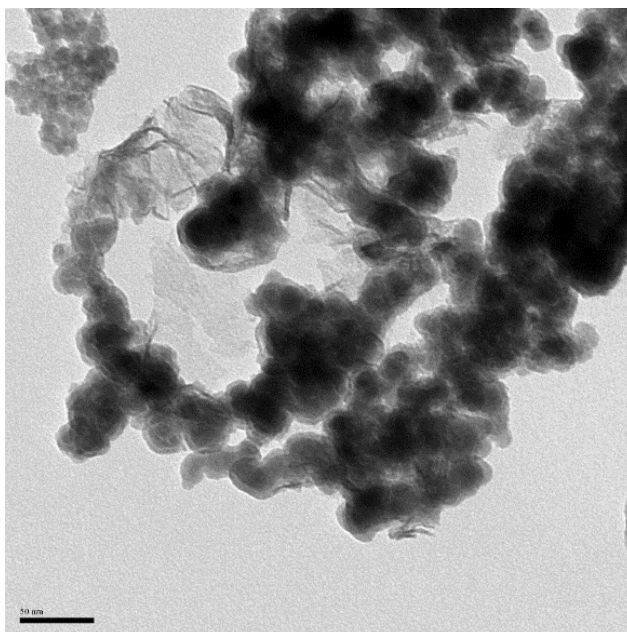


Figura 19: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) numa escala de 50 nm para a amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado.

Fonte: Autoria própria

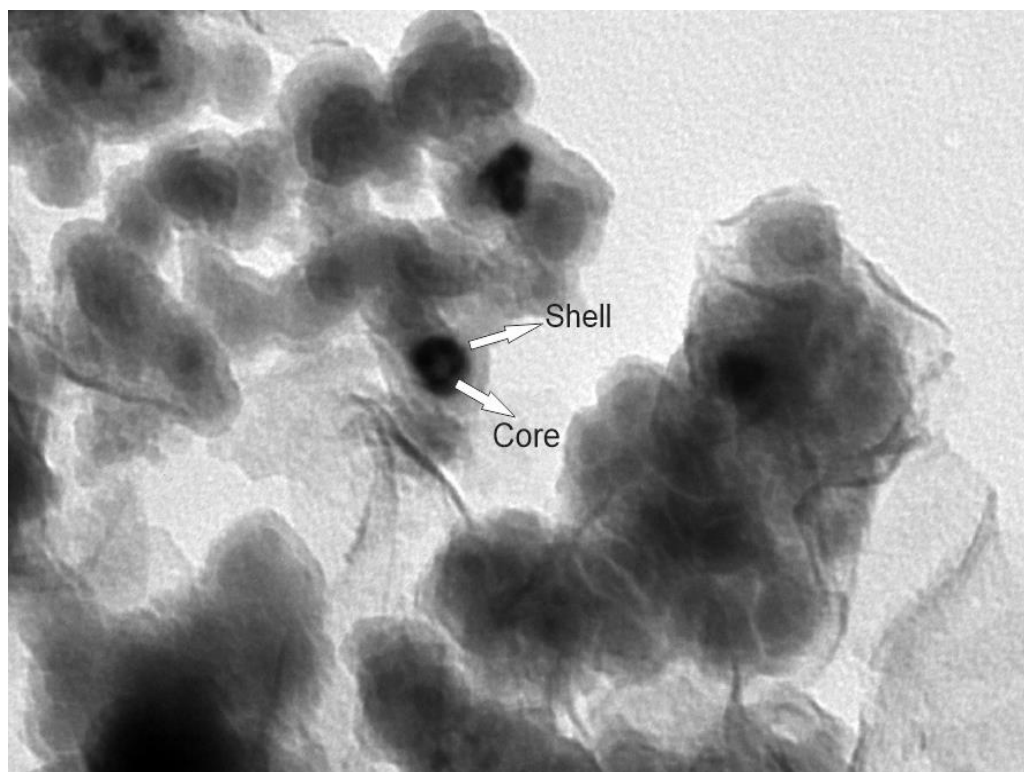


Figura 20: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) numa escala de 20 nm para a amostra de Ferro de valência zero nanoestruturado.

Fonte: Autoria própria

O estudo das figuras 18, 19 e 20 permite a conclusão de que o composto preparado apresenta aspecto amplamente esférico característico de partículas sintetizadas em solução (SUN, Y. P., 2006) o que corroboram com as análises de BET em relação ao formato das histereses do tipo H3. As Imagens MET, apresentadas nas figuras 18, 19 e 20, demonstram a presença de uma camada superficial (casca), que seria composta por óxido de ferro proveniente da oxidação superficial do material corroborando assim com as análises de FT-IR que identificou a presença do estiramento Fe-O. As imagens MET também demonstram que há um núcleo que corresponde a partícula de Ferro de valência zero nanoestruturado. A cor mais escura representa o núcleo, enquanto a cor mais clara representa a casca do Ferro de valência zero nanoestruturado (TAHA, *et al*, 2014). Resultados estes que também foram encontrados em trabalhos como os de Li (LI, X., 2006), Sun (SUN, Y. P., 2006) e Baikousi (BAIKOUSI, M., 2015), que sugere uma estrutura *core-shell* para o Ferro de valência zero nanoestruturado. Infere-se também, através das análises das imagens MET, que o tamanho médio das partículas se encontra sempre menores que 50 nm, apresentando-se menores que o tamanho médio observado por Sun (SUN, Y. P., 2006) de 70,2 nm.

6.2 Avaliação com Fe⁰ e quimiometria

A análise quimiométrica do presente trabalho foi aplicada utilizando um fatorial 2^{3-1} , ou seja, meio fatorial, avaliando a influência do valor de pH, quantidade de nanopartícula adicionada e o tempo de exposição do poluente à nanopartícula, como já descrito na tabela 10 no item 5.4. Importante frisar que os dados de quimiometria apresentados no presente trabalho representam apenas os 3 POPs ora estudados: α -endossulfan, β -endossulfan e endossulfan sulfato.

6.2.1 Avaliação da degradação de POPs

Na figura 21, podem ser observados o processo de degradação para todos os POPs estudados no presente trabalho que não foram eliminados nos processos anteriores devido a falta de qualidade dos dados obtidos.

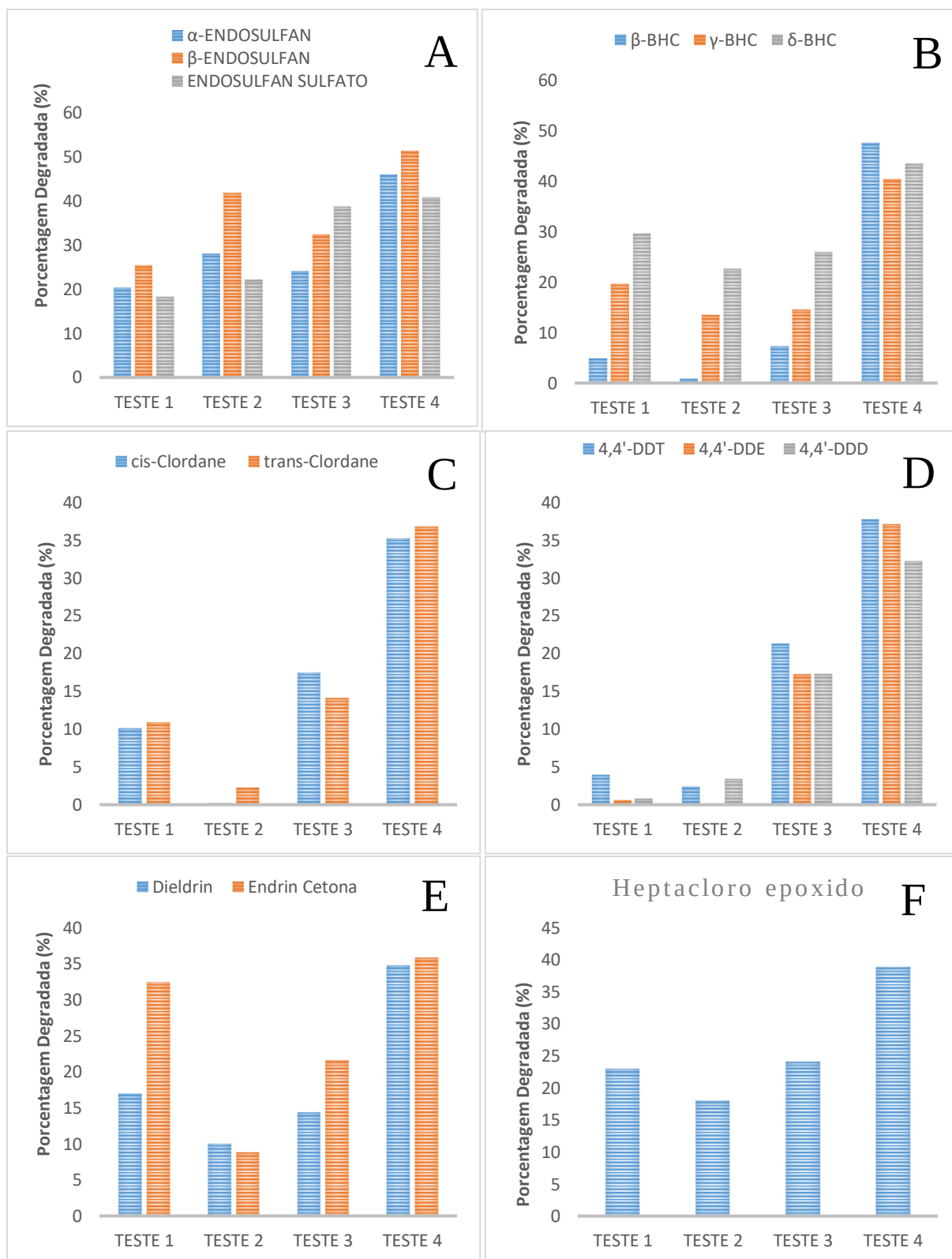


Figura 21: % de degradação para os compostos (A) alfa-endosulfan, beta-endosulfan e endosulfan sulfato (B) alfa-BHC, gamma-BHC e sigma-BHC (C) cis-clordane e trans-clordane (D) o 4,4'-DDT e seus metabólitos primários 4,4'-DDE e 4,4'-DDD (E) Dieldrin e Endrin cetona (F) Heptacloro epóxido.

Fonte: Autoria própria

Para se obter um panorama mais completo sobre o efeito das variáveis estudadas no processo de degradação dos POPs estudados, os dados obtidos foram tratados no programa Design Expert 11 e pode ser analisado nas tabelas 12, 13 e 14.

A-ENDOSULFAN

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	29.705
pH	14.780	7.390
TEMPO (min.)	10.900	5.450
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	7.150	3.575

Tabela 12: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do α -endosulfan

Fonte: Autoria própria

B-ENDOSULFAN

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	37.7575
pH	17.6050	8.8025
TEMPO (min.)	8.2550	4.1275
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	1.2250	0.6125

Tabela 13: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do β -endosulfan

Fonte: Autoria própria

ENDOSULFAN SULFATO

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	30.0450
pH	2.9300	1.4650
TEMPO (min.)	19.5300	9.7650
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$)	-0.8900	-0.4450

Tabela 14: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do endosulfan sulfato

Fonte: Autoria própria

Pelos dados obtidos pelo software Design Expert, infere-se que o valor de pH aparece como fator mais relevante na degradação do α -endosulfan, β -endosulfan, apresentando uma melhoria significativa na eficiência de degradação em pH 10. A variável tempo se apresenta como a segunda variável mais relevante e a concentração de nanopartículas representa a variável menos relevante para o processo de remediação.

Resultado semelhante foi encontrado por Cong (CONG, L. *et al*, 2015) que alcançou um valor de degradação de 90% para o endosulfan e seus isômeros na mesma faixa de pH e tempo, porém com a utilização de zinco de valência zero. Como identificado pelo próprio Cong (CONG, L. *et al*, 2015), zinco de valência zero se apresenta muito mais eficiente na degradação do endosulfan do que o ferro de valência zero que apresentou uma degradação de 50% em média para os isômeros estudados.

Em relação aos dados do endosulfan sulfato a variável tempo se mostra como mais relevante para a eficiência da degradação, em segundo tem-se a variável pH e por fim a concentração de nanopartículas adicionada. A solubilidade dos POPs estudados podem estar diretamente relacionadas com a importância da variável tempo na eficiência de degradação (As solubilidades do α -endosulfan, β -endosulfan e endosulfan sulfato em água são respectivamente $1,73 \text{ mg.L}^{-1}$, $1,16 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,1025 \text{ mg.L}^{-1}$). Ou seja, infere-se que os isômeros alfa e beta do endosulfan podem ser transferidos com maior facilidade para a solução aquosa, aumentando assim sua interação com as nanopartículas de ferro, enquanto o endosulfan sulfato, por apresentar baixíssima solubilidade em água, teria menor interação com o meio aquoso e consequentemente com as nanopartículas.

Os dados das tabelas 12 e 13 demonstram que a variável pH seja a de maior relevância para a degradação do α -endossulfan e do β -endossulfan, o estudo demonstrou que a maior eficiência de degradação ocorre com o meio ácido, corroborando assim com a sugestão de aplicação das nanoestruturas em pH com valores entre 2,5 e 4,5.

B-BHC

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	11.150
pH	10.130	5.065
TEMPO (min.)	16.540	8.270
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	14.090	7.045

Tabela 15: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Beta-BHC
Fonte: Autoria própria

GAMMA-BHC

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	22.080
pH	9.860	4.930
TEMPO (min.)	10.890	5.445
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	16.030	8.015

Tabela 16: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do gamma-BHC
Fonte: Autoria própria

SIGMA-BHC

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	30.455
pH	5.280	2.640
TEMPO (min.)	8.640	4.320
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	12.270	6.135

Tabela 17: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do sigma-BHC
Fonte: Autoria própria

As tabelas 15, 16 e 17 apresentam a relação de efeitos das variáveis para os compostos β -BHC, γ -BHC e δ -BHC. Os compostos γ -BHC e δ -BHC apresentam uma relação decrescente de importância de variáveis conforme se segue: concentração das nanopartículas se demonstra mais significativo que o tempo de reação que por fim se demonstra mais significativo que o valor de pH. Sendo todas as variáveis tendo efeitos positivos no processo de degradação. O composto β -BHC se apresenta de forma diferente, sendo o tempo a variável de maior relevância no processo de degradação do contaminante, sendo a concentração de nanopartículas a segunda variável mais importante e por último o valor de pH. Comportamento similar apresentado com os isômeros endosulfan, sendo também justificado pelo fato de que o β -BHC (solubilidade $0,542 \text{ mg.L}^{-1}$) possui solubilidade drasticamente menor que a dos demais isômeros γ -BHC ($5,75 \text{ mg.L}^{-1}$) e δ -BHC ($2,59 \text{ mg.L}^{-1}$). Um ponto importante a ser ressaltado é apesar de os melhores resultados de degradação se apresentaram no teste 4 (que apresentam tempo reacional e concentração de nanopartículas máximos) o composto δ -BHC exibiu potencial para degradação maior em qualquer condição aplicada.

De acordo com a figura 35(B) percentual de degradação para o teste 4 atingiu valor entre 40 e 50%, similar ao encontro por Su (SU, Y.; 2012) nas mesmas condições de trabalho.

CIS- CLORDANE

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	15.733
pH	3.875	1.937
TEMPO (min.)	21.145	10.572
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	13.815	6.908

Tabela 18: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Cis-clordane
Fonte: Autoria própria

TRANS- CLORDANE

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	16.038
pH	7.025	3.513
TEMPO (min.)	18.875	9.437
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	15.645	7.823

Tabela 19: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Trans-clordane
Fonte: Autoria própria

Nas tabelas 18 e 19 estão apresentados os efeitos das variáveis analisadas no processo de degradação dos compostos Cis-clordane e Trans-clordane. É possível observar que a variável tempo é que se apresenta mais significativa no processo de degradação, imediatamente seguido pela concentração de nanopartículas sendo o valor de pH a variável menos significativa. Sendo todas elas apresentando fator positivo para degradação dos poluentes em questão. Uma vez mais, nota-se que compostos com baixa solubilidade como o cis-clordane ($0,0464 \text{ mg.L}^{-1}$) e o trans-clordane ($0,056 \text{ mg.L}^{-1}$) apresentam dificuldade na interação com as nanopartículas de ferro que estão dispersas em solução aquosa. Uma vez que a degradação depende diretamente da concentração das nanopartículas de ferro e considerando que o processo não é seletivo, mas que a degradação dos 24 poluentes ocorre simultaneamente, é imprescindível que o processo se de com excesso de nanopartículas, pois uma vez que compostos com maior solubilidade em água interagem primeiro com as nanopartículas, poderia ocorrer uma diminuição da eficiência no processo de degradação dos compostos menos solúveis.

4,4'-DDT

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	16.385
pH	7.450	3.725
TEMPO (min.)	26.400	13.200
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	8.980	4.490

Tabela 20: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do 4-4'-DDT
Fonte: Autoria própria

4,4'-DDE

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	13.783
pH	9.695	4.848
TEMPO (min.)	26.765	13.382
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	10.155	5.078

Tabela 21: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do 4-4'-DDE
 Fonte: Autoria própria

4,4'-DDD

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	13.465
pH	8.770	4.385
TEMPO (min.)	22.670	11.335
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	6.130	3.065

Tabela 22: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do 4-4'-DDD
 Fonte: Autoria própria

Através dos dados que se observam das tabelas 20, 21 e 22, infere-se que os compostos 4,4'-DDT e o 4,4'-DDE apresentam a variável tempo como a mais significativa, seguida pela concentração das nanopartículas e por fim o valor de pH. Embora o fator tempo também tenha sido o mais importante para o composto 4,4'-DDD, a ordem de importância foi diferente para este composto, sendo o valor de pH a variável que apresenta a segunda maior importância no fator de degradação. O fator tempo se mostra a variável que apresenta maior significância muito pelo fato destes compostos serem aqueles que apresentam as menores solubilidade dentre todos os POPs estudados ($0,0031 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,065 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente). O presente estudo aponta uma degradação média de 35% para o DDT e seus metabólicos com um tempo reacional de 3 horas e excesso de nanopartículas de ferro, considerando que tais compostos apresentam tempo de meia vida entre 5 e 7 anos, considera-se o presente método satisfatório. Embora tendo aplicado ferro de valência zero na remediação de DDX em solo,

Yang (YANG, S.; 2010) também concluiu que o tempo é a variável mais significativa na remediação de tais compostos.

DIELDRIN

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	19.020
pH	6.750	3.375
TEMPO (min.)	11.100	5.550
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	13.690	6.845

Tabela 23: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Dieldrin
Fonte: Autoria própria

ENDRIN CETONA

TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	24.665
pH	-4.680	-2.340
TEMPO (min.)	8.090	4.045
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	18.860	9.430

Tabela 24: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Endrin cetona
Fonte: Autoria própria

Em relação aos dados exibidos nas tabelas 23 e 24 a concentração de nanopartículas se destaca como a variável mais significativa para a degradação dos compostos, em segundo lugar apresenta-se a variável tempo e por último o valor de pH. Em relação ao efeito negativo do valor de pH para o composto Endrin cetona demonstra que ele apresenta uma degradação maior em pH mais baixo, uma possível explicação para tal efeito já foi observado em outros trabalhos (YIN, W., 2012; NIE, X., 2013) demonstraram que em condições de baixo pH há um aumento nas taxas de reação de desalogenação, a qual é justificada pelo aumento na concentração de H^+ na solução. Entretanto, em valores de pH mais elevados ocorre uma diminuição da atividade da nanopartícula de ferro relacionada à presença de OH^- que facilita a adesão de óxidos de Fe (II) e Fe (III) sobre a superfície metálica.

HEPTACLORO EPOXIDO		
TERMO	EFEITO	COEFICIENTE
CONSTANTE	-	25.883
pH	4.745	2.373
TEMPO (min.)	10.865	5.432
CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULA ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	9.725	4.863

Tabela 25: Relação de efeito das variáveis analisadas no processo de degradação do Heptacloro epoxido
 Fonte: Autoria própria

Em relação a tabela 25, que exhibe a relação do efeito das variáveis no processo de degradação do Heptacloro epoxido, apresenta o tempo como fator mais significativo seguido da concentração de nanopartículas e finalmente o valor de pH, diferentemente dos compostos da família Endrin, todas as variáveis apresentam efeito positivo na degradação do composto. De acordo com a Figura 35 (B) o método apresentou uma degradação de 38%, o que parece ser um número tímido, mas quando levando em conta o tempo de meia vida de aproximadamente 3 anos do composto em questão, o número se torna interessante.

Outro fator determinante para se ter um panorama em relação ao processo de degradação é o estudo cinético do processo de degradação dos compostos estudados, o qual exhibe a velocidade de reação em função do tempo. Na figura 22 são exibidos os estudos cinéticos de todos os POPs ora estudados.

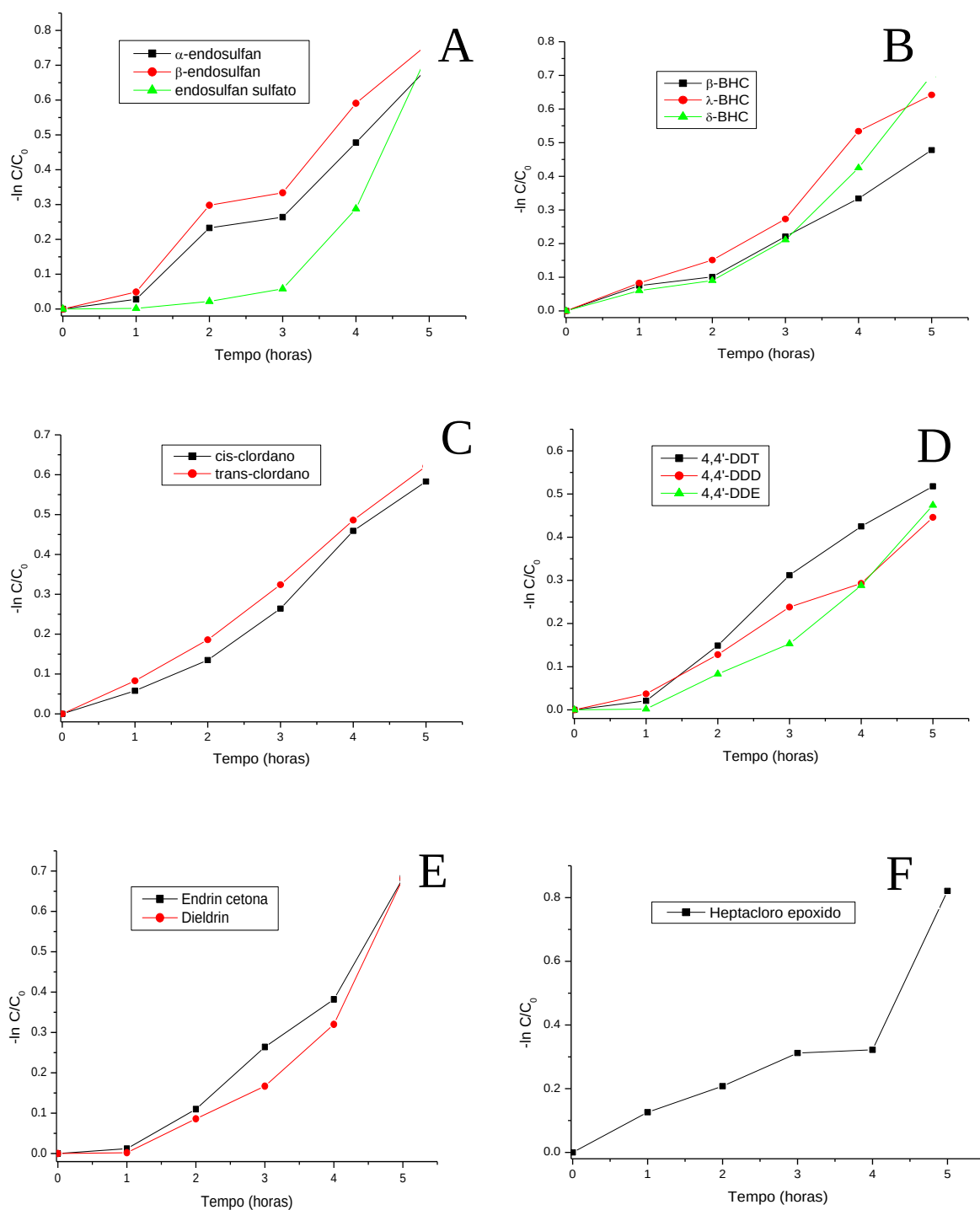


Figura 22: Estudo cinético para os compostos (A) alfa-endosulfan, beta-endosulfan e endosulfan sulfato (B) alfa-BHC, gamma-BHC e sigma-BHC (C) cis-clordane e trans-clordane (D) o 4,4'-DDT e seus metabólitos primários 4,4'-DDE e 4,4'-DDD (E) Dieldrin e Endrin cetona (F) Heptacloro epóxido.

Fonte: Autoria própria

Em relação a figura 22 (A) nota-se que processo se torna mais efetivo após uma hora de reação, tendo um atraso maior ainda para o composto endosulfan sulfato, provavelmente devido a menor solubilidade deste composto em meio aquoso. Quanto a figura 22 (B) evidencia uma

vez mais a diferença de solubilidade entre os três compostos apresentados. Sendo que o isômero β -BHC apresenta maior dificuldade de degradação. Diferentemente do analisado nas figuras anteriores, a figura 22 (C) exhibe que os isômeros cis-clordane e trans-clordane apresentam comportamento igual, apresentando taxas de degradação muito semelhantes. Na figura 22 (D) infere-se que os compostos 4,4'-DDE e 4,4'-DDD apresentaram uma taxa de degradação pouco menor em relação ao composto 4,4'-DDT e na figura 22 (E) tanto o Endrin cetona quando o Dieldrin apresentou comportamento semelhante em relação a degradação, sendo que o resultado após 5 horas de reação foi o mesmo. Por fim, a figura 22 (F) exhibe o estudo cinético do heptacloro epoxido, no qual apresenta um início lento e após 4 horas de reação o processo aumentou consideravelmente.

De forma resumida, o processo de degradação de todos os compostos estudados apresenta maior eficiência após uma hora de reação com as nanopartículas de ferro, evidenciando assim a importância da variável tempo na degradação de organoclorados fazendo uso de ferro de valência zero nanoestruturado. As figuras 23 e 24 apresentam o perfil $\ln C/C_0$ versus tempo se mostra como sendo de primeira ordem para quase todos os compostos com exceção ao endosulfan sulfato, dielldrin e endrin cetona, os quais apresentam mecanismo de segunda ordem.

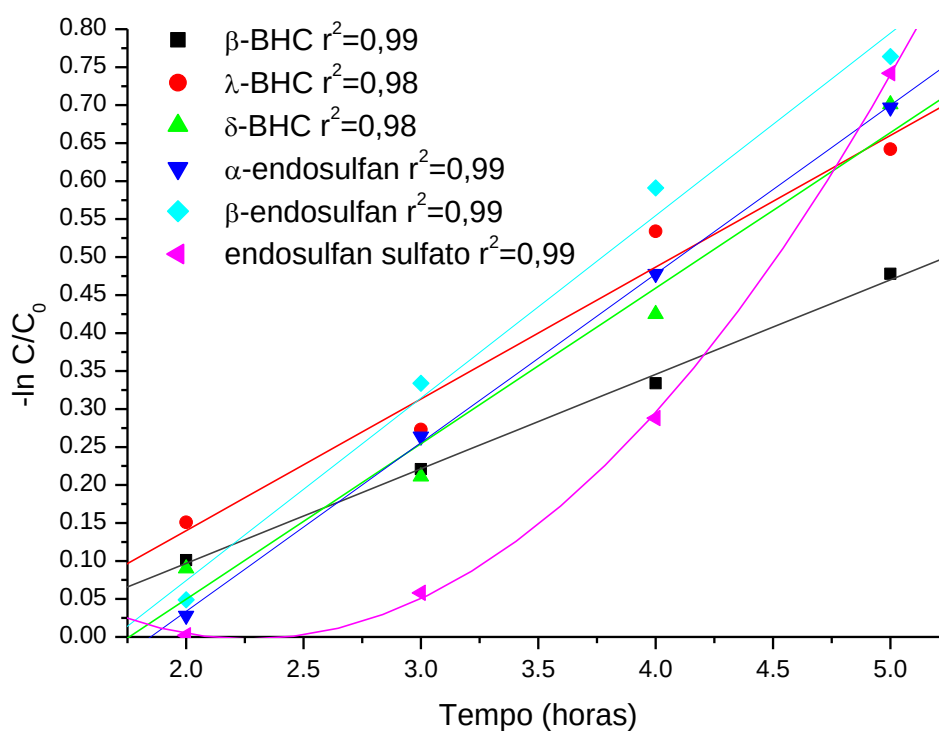


Figura 23: Estudo da ordem de reação
Fonte: Autoria própria

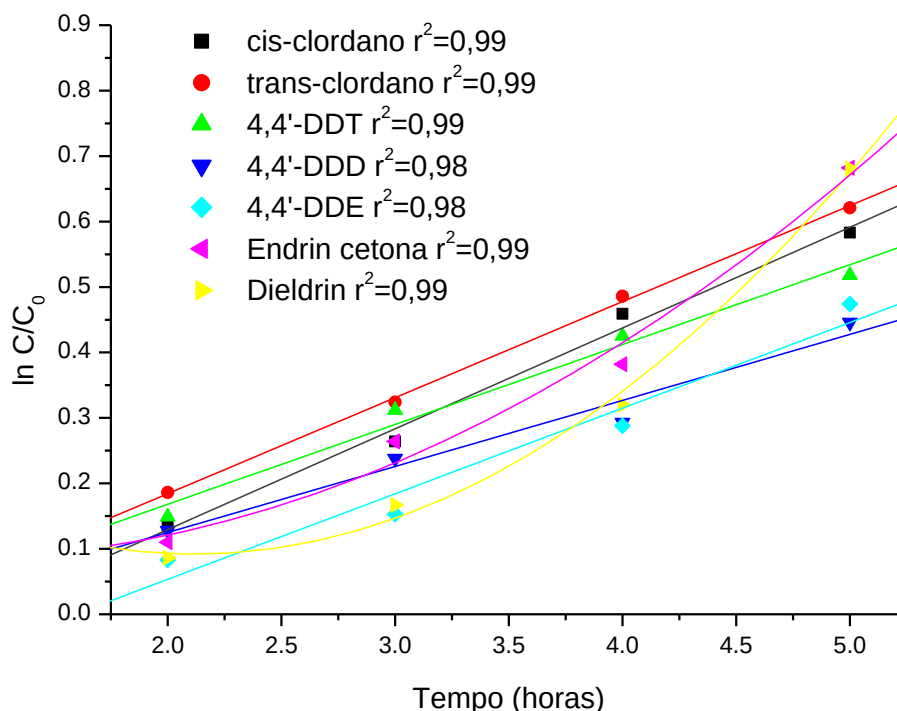


Figura 24: Estudo da ordem de reação
Fonte: Autoria própria

Outros trabalhos na literatura já observaram a cinética de primeira ordem (ORTH, W.S. E GILLHAM R.W., 1996; CONG, X. *et al.* 2010; CAO, M. *et al.* 2013) que estuda a degradação de compostos orgânicos por ferro nanoestruturado estando em concordância com os resultados obtidos no presente trabalho.

Com os dados ora apresentados demonstra-se que o tempo reacional é de extrema importância para a eficiência do processo de degradação dos compostos estudados, devendo ser criteriosamente ajustado. Outro ponto importante é a solubilidade dos compostos a serem remediados e sua capacidade de interagirem com um meio polar, levando em consideração o “lodo” de rios e de sistemas de tratamento de água que apresentam uma enorme quantidade de matéria orgânica podem interferir negativamente na degradação de compostos com baixa solubilidade.

O estudo da degradação dos POPs estudados neste trabalho são de grande importância, pois há poucos trabalhos na literatura que estudam a degradação deles em meio aquoso, sendo a maioria dos trabalhos dedicados ao estudo da degradação destes contaminantes em solo.

6.2.2 Avaliação da degradação de PCBs

Embora todo o processo analítico referente a avaliação da degradação de PCBs do presente trabalho já terem sido realizadas, tais quais as curvas de calibração apresentado no item 5.3.1, os limites de detecção e quantificação apresentados no item 5.3.2 e o estudo de recuperação apresentados no item 5.3.3, bem como todo o processo de preparo de amostra seguindo o processo de meio fatorial apresentado no item 5.4 o equipamento Agilent Technologies série 7890A não se encontrava operante desde o início de Janeiro de 2021 e tendo em vista o prazo para a defesa deste, não foi possível aguardar seu conserto.

Os dados referentes a avaliação da degradação de PCBs do presente trabalho será executado numa etapa futura e publicada em forma de artigo científico.

6.3 Avaliação dos cromatogramas e compostos gerados

O estudo e a avaliação dos cromatogramas dos compostos degradados e seu contraste com a formação de novos íons no meio é de vital importância para o sucesso de qualquer estudo de degradação de poluentes, uma vez que é possível analisar não apenas o percentual de poluente degradado, mas também quais foram os produtos formados, uma vez que eles podem ter a mesma toxicidade ou até mesmo uma maior toxicidade do que os compostos que se almeja degradar.

Na figura 25 é observado o cromatograma da degradação dos 24 POPs estudados após 5 horas de reação, nele é possível identificar 5 picos, identificados pelo equipamento GC-MS e o estudo de seus íons permite a conclusão de que há a formação dos compostos exibidos na tabela 26, qual identifica os compostos e sua toxicidade.

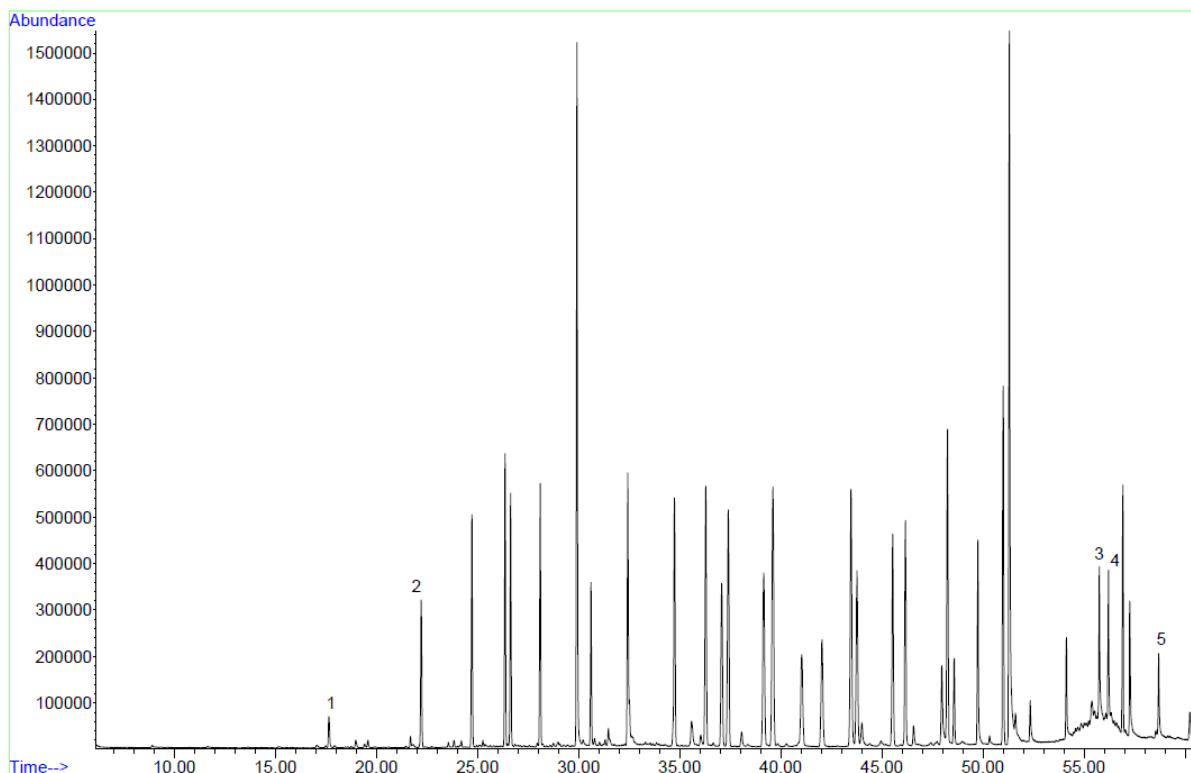


Figura 25: Cromatograma após 5 horas de reação
Fonte: Autoria própria

Pode-se observar por meio da figura 25 que há formação de novos compostos a partir dos POPs degradados, indicando que o processo de degradação não ocorre a mineralizar por completo os poluentes (gerando apenas CO_2 e H_2O), mas embora os compostos gerados apresentem massa molar menor que a dos POPs de origem, alguns dos compostos gerados podem apresentar toxicidade tão aguda quanto dos poluentes a serem degradados. As informações sobre os compostos podem ser observadas na tabela 26.

PICO	NOME DO COMPOSTO	MASSA MOLECULAR	TOXICIDADE
1	BHT	230,3	H400 (47,31%): Muito tóxico para a vida aquática [Aviso Perigoso para o ambiente aquático, perigo agudo] H410 (89,1%): Muito tóxico para a vida aquática com efeitos duradouros [Aviso Perigoso para o ambiente aquático, perigo a longo prazo]
2	1,2,3,5-tetracloro-4,6-dimetil-benzeno	243,9	H302 (100%): Nocivo por ingestão [Aviso Toxicidade aguda, oral] H413 (100%): Pode causar efeitos nocivos de longa duração à vida aquática [Perigoso para o ambiente aquático, perigo a longo prazo]
3	Geranilgeraniol	290,5	H315 (100%): Causa irritação à pele [Advertência, corrosão / irritação cutânea] H319 (100%): Causa irritação ocular grave [Aviso Lesões oculares graves / irritação ocular] H335 (100%): Pode causar irritação respiratória [Aviso Toxicidade para órgãos-alvo específicos, exposição única; Irritação do trato respiratório]
4	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-P-dioxin	356,4	H300 (100%): Fatal se ingerido [Perigo, toxicidade aguda, oral] H413 (100%): Pode causar efeitos nocivos de longa duração à vida aquática [Perigoso para o ambiente aquático, perigo a longo prazo]
5	28-nor-17alpha(H)-hopane	398,7	Não identificado

Tabela 26: Relação dos compostos identificados no cromatograma pós degradação e suas toxidades
Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Com os dados observados na tabela 26, é importante frisar que todo processo de degradação necessita de um estudo mais amplo sobre os compostos gerados e sua relação com a saúde humana e com o meio ambiente, estudando a necessidade de uma revisão do processo de degradação ou até mesmo a inclusão de tratamentos secundários antes do descarte destes em corpos de água. No entanto, vale ressaltar que os dados apresentados na tabela 26 são resultados

de um estudo preliminar fazendo uso de apenas um banco de dados. A análise dos íons gerados foi realizada com o software MSD Productivity ChemStation Data Analysis e mais bancos dados devem ser consultados para se ter resultados mais satisfatórios, porém os dados apresentados no presente trabalho servem como um indicativo de que maiores estudos devem ser realizados.

Os espectros de massa contendo os íons formados dos compostos identificados na tabela 25 são exibidos no apêndice deste trabalho.

7. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos no presente trabalho é possível elencar as seguintes conclusões:

- O processo de síntese aplicado ao material se demonstrou de extrema eficiência na síntese de Fe^0 nanoestruturado. A análise de DRX demonstrou que houve apenas um halo de difração largo em $45,13^\circ$ em 2θ , o que é uma comprovação de que a presença de N_2 bem como a síntese em meio alcoólico preveniu a oxidação do material durante o processo de redução do FeCl_3 , não gerando assim quantidades consideráveis de óxidos do composto. A equação de Scherrer infere que o diâmetro médio dos cristalitos é de 8,3 nm.
- Análises térmicas permitem concluir que o material teve uma única perda de massa de aproximadamente 26% ao longo do processo de aquecimento à $69,4^\circ\text{C}$, oriundo da perda de água remanescente da solução de etanol 70% v/v, proveniente do processo de síntese e da lavagem das nanoestruturas, o que comprova que o composto ora sintetizado não tem variação de massa e não apresenta eventos térmicos significativos com variação da temperatura.
- A análise de BET permite concluir que as nanoestruturas apresentam elevada área superficial ($91,48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A elevada área superficial do composto (significativamente maior que o encontrado nos demais trabalhos que sintetizam o composto pelo mesmo método) pode se dar pela síntese ocorrer em banho de ultrassom que devido ao processo de cavitação pode desaglomerar as nanopartículas já sintetizadas e aumentar a área superficial.
- As imagens MET do composto mostram que o tamanho médio das partículas estão sempre abaixo de 50 nm, corroborando com as análises de BET, as imagens também nos mostram que o composto se apresenta em forma de corrente, com partículas no formato *core-shell*.
- Melhores condições de aplicação puderam ser definidas pela análise quimiométrica aplicada aos POPs, tal técnica propiciou redução de custos, tempo e principalmente de resíduos gerados.
- As três variáveis afetaram a eficiência da degradação, porém o tempo de reação exerce maior importância no processo de degradação, muito em função da variação de solubilidade que há entre os compostos.

- Testes cinéticos demonstram que o processo se torna mais eficiente após uma hora de tempo reacional nos três POPs estudados.
- O estudo sugere que a velocidade de degradação para os POPs estudados está diretamente relacionada a solubilidade deles em água.
- Ainda em relação aos estudos cinéticos, 14 dos POPs estudados apresentam mecanismos de primeira ordem enquanto apenas 3 compostos apresentam mecanismo de reação de segunda ordem.
- A análise dos cromatogramas exhibe a formação de compostos indesejados (com alta toxicidade) no processo de degradação dos POPs, indicando que maiores estudos deverão ser conduzidos para atestar de fato a eficiência do processo.

A presente caracterização do composto contribui para o controle do processo de síntese e infere que o composto sintetizado pelo método proposto apresenta todas as características necessárias para remediação de poluentes, em especial daqueles com carga superficial negativa.

Com os dados apresentados no presente trabalho sugere-se também que as nanoestruturas ora sintetizada e estudada sejam aplicadas como uma alternativa de tratamento terciário de esgotos e águas contaminadas de forma geral, tendo em vista que tratamentos convencionais não são eficientes na remediação de compostos tais quais POPs e PCBs. Porém maiores estudos devem ser conduzidos a fim de avaliar os subprodutos da degradação.

8. RECOMENDAÇÕES

- Realizar a injeção das amostras de PCBs em GC/MS e avaliar os fatores que mais influenciam na eficiência da degradação, tal qual já executado neste trabalho para os POPs.
- Analisar um estudo dos íons formados pela degradação dos PCBs, identificando os compostos formados após a remediação e suas respectivas toxicidades.
- Comparar os fatores que interferem positivamente os POPs e PCBs encontrando um parâmetro no qual as nanoestruturas possam apresentar eficiência na degradação de ambos combinados.
- Analisar o desempenho das nanoestruturas como tratamento terciário de esgoto doméstico e industrial.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TERRY, N.; BANUELOS, G.S. **Phytoremediation of Contaminated Soil and Water**, CRC Press, 2000.

DUBOIS, A.N. **Soil contamination; new research**. New Science Publishers, 2008.

GALASSI, S.; VIGANO, L.; SANNA, M.; **Bioconcentration of organochlorine pesticides in rainbow trout caged in the River Po**. Chemosphere, 1996, 32, 1729.

UNEP; **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**. Disponível em: <<http://www.pops.int>>. Acesso em 27/07/2019.

UNEP; **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Fifth meeting of the Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC5)**. Disponível em: <<http://chm.pops.int/>>. Acesso em 27/07/2019.

BEYER, A; BIZIUK, M.; **Rev Environ Contam Toxicol**. 2009, 201, 137.

PEREIRA, M.S.; **Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDD), Dibenzofurans PCDF) and Polychlorinated Biphenyls (PCB): Main Sources, Environmental Behaviour and Risk to Man and Biota**. Química Nova, 2004, 27, 934.

PENTEADO, J.C.P.; VAZ, J.M.; **O legado das Bifenilas Policloradas (PCBs)**. Química Nova, 2001, 24, 390.

PIEPER, D.H.; SEEGER, M.; **Bacterial Metabolism of Polychlorinated Biphenyls**. Mol. Microb. Biotech., 2008, 15, 121.

LIU, J.; SCHONOR, J.L.; **Uptake and translocation of lesser-chlorinated polychlorinated biphenyls (PCBs) in whole hybrid poplar plants after hydroponic exposure**. Chemosphere, 2008, 73, 1608.

VAN AKEN, B; CORREA, P.A. , SCHONNOOR, J.L.; **Phytoremediation of polychlorinated biphenyls: new trends and promises.** Environ Sci Technol. 2010, 44(8), 2767.

WONG, C.; LEE, C. M. *et al.*; **Chiral Polychlorinated Biphenyl Transport, Metabolism and Distribution: A Review.** Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 2757-2766.

BORJA, T.; TALEON, D.M.; *et al.*; **Polychlorinated Biphenyls and Their Biodegradation.** Process. Biochemistry, 2005, 40, 1999.

LAMEGO, F.P.; VIDAL, R.A. **Fitorremediação: plantas como agentes de despoluição.** Pesticidas: R. Ecotoxicol. e meio ambiente, Curitiba, v. 17, p. 9-18, jan./dez.2007.

MATTA e ANDRADE, J.C.; TAVAREZ S.R.L.; MAHLER, C.F. **Fitorremediação: O uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental.** São Paulo: Oficina de texto, 2007. 176p.

KAMAT, P.; MEISEL, D. **Nanoscience opportunities in environmental remediation.** Comptes Rendus Chimie. 2003, 6, 999.

LITCHFIELD, C. **Thirty Years and Counting: Bioremediation in Its Prime?** BioScience. 2005, 55 (3), 273.

ATTERBY, H., SMITH, N., CHAUDHRY, Q., STEAD, D. **Exploiting microbes and plants to clean up pesticide contaminated environments.** Pesticide Outlook 2002, 9-13.

JOO, S.H.; CHENG, F. **Nanotechnology for environmental remediation,** Springer Science, 2006.

LIEN, H.L.; ZHANG, W.X. **Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001, 191, 97.

CUNDY, A.B.; HOPKINSON, L.; WHITBY, R.L.D. **Use of iron-based Technologies in contaminant land and groundwater remediation: a review.** Sci. Total Environ. 2008, 400, 42.

KARN, B.; KUIKEN, T; OTTO, M. **Nanotechnology and in situ Remediation: A review of the benefits and potential risks**. Environmental Health Perspectives. 2009, 117, 12.

JOSHI, H.; AGARWAL, A. **Application of nanotechnology in the remediation of contaminated groundwater: a short review**. Recent Research in Science and Technology. 2010, 2, 51-57

NOUBACTEP, C.; CARÉ, S.; CRANE, S.; **Nanoscale Metallic Iron for Environmental Remediation: Prospects and Limitations**. Water Air Soil Pollut. 2012, 223, 1363-1382.

WANG, C.; ZHANG, W. **Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs**. Environ. Sci. Technol. 1997, 31 (7), 2154-2156.

GRIGER, K. D; FJORDBOGE, A; HARTMANN, N.B.; **Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off?** J Contam Hydrol. 2010 Nov 25;118(3-4):165-83. Epub 2010 Aug 6.

KIM, J.H.; TRATNYEK, P.G.; CHANG, Y.S.; **Rapid dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by bimetallic and nanosized zerovalent iron**. Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 4106-4112.

THOMPSON, J.M.; **Selected Pesticide Remediation with Iron Nanoparticles: Modeling and Barrier Applications** – Technical Report N° ND08-04, North Dakota Water Resources Research Institute, 03/2007 a 08/2008.

SHANS, G.; YAN, S.; TYAGI, R.D.; SURAMPALLI, R.Y.; **Applications of nanomaterials in Environmental Science and Engineering: Review**. Practice Periodical of Hardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 2009, april, 110-119.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**. 7ª ed. Ed: LTC, Rio de Janeiro, 2008.

HUGGINS, M. L. **Theory of X-ray Diffraction in Crystals** (Zachariasen, William H.). Journal of Chemical Education, 22(7), 364.

DENNEY, R.C; **A dictionary of spectroscopy**, 2nd edn, Macmillan, London, p.89.

ZHANG, W., Wang, M. *et al*; **Hit or Miss: Sensor Design via Scaled Collision Theory**, Journal of Engineering Mechanics, 01 September 2018, Vol.144.

SUN, Y. P.; LI, X.; J. ZHANG C. W.; **Characterization of zero-valent iron nanoparticles**. Adv. Colloid Interface Sci. 120 (2006) 47–56.

LI, X.; ELLIOTT, D. W.; ZHANG, W.; **Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects**, Crit. Rev. Solid State 31 (2006) 111–122.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Química orgânica experimental: técnicas de escala pequena**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009

NBR ISO/IEC 17025. **Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Calibração e de Ensaios**. 2001 ABNT. RJ. Brasil

ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; **Resolução nº 899**, de 29 de maio de 2003.

INMETRO; Instituto Nacional de Metrologia, normalização e qualidade industrial. **DOQ-CGCRE-008** - Orientações sobre Validação de métodos de Ensaios Químicos, Rio de Janeiro.

ZHANG, G., REN, Z., ZHANG, X.; **Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions**. *Water Research*, 2013. 47(12), 4022–4031.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. Quim. Nova 1995, 18, 171.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, Inc.: San Diego, 1990.

BRINKER, C. J.; **Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure**. Journal of Non-Crystalline Solids; 1988, 100, 31. 30.

HENCH, L. L.; WEST, J. K.; **The sol-gel process**. Chemical Reviews. 1990, 90, 33

RIZZATO, A.P. **“Vidros a base de Fluoretos de Metais Pesados e de Borossicatos recobertos com camadas delgadas de SnO₂ e ZrO₂”**, Araraquara, 1999. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de Araraquara – Unesp

BAIKOUSI, M., GEORGIU, Y., DAIKOPOULOS, C., BOURLINOS. **Synthesis and characterization of robust zero valent iron/mesoporous carbon composites and their applications in arsenic removal**. *Carbon*, 93, 2015, 636–647.

SUSLICK, K. S.; **Sonoluminescence and sonochemistry**. IEEE Ultrasonics Symposium (1997) 523-532

SUSLICK, K. S.; **Sonochemistry**. Science 247 (1990) 1439-1445.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; **O efeito do ultra-som em reações químicas**. Química Nova 23 (2000) 251-256.

SERPONE, N.; COLARUSSO, P.; **Sonochemistry I. Effects of ultrasounds on heterogeneous chemical reactions – a useful tool to generate radicals and to examine reaction mechanisms**. Res. Chem. Intermed 20 (1994) 635-679

LUZ, L. P; **Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. Dissertação de mestrado, 98p.

BRAGA, F. G.; **A sonoquímica**. Química 65 1997 42-47.

ESMAEILI, A. **Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation**. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 432, 19–25.

RIBANI, M.; BOTTOLI, Carla Beatriz Grespan; COLLINS, Carol H.; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes; MELO, Lúcio Flávio Costa. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Química Nova, Brasil, v. 27, n.5, p. 771-780, 2004.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. DOQ-CGCRE-008 - **Orientações sobre Validação de métodos de Ensaio Químicos**, Rio de Janeiro.

JAMEI, M.R.; KHOSRAVI, M.R.; ANVARIPOUR, B. **Investigation of ultrasonic effect on synthesis of nano zero valent iron particles and comparison with conventional method**. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2013; 8: 767–774

ELJAMAL, R; ELJAMAL, O; KHALIL, A.M.E; SAHA, B.B; MATSUNAGA, N. **Improvement of the chemical synthesis efficiency of nano-scale zero-valent iron particles**, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 4727–4735.

CONG, L.; GUO, J.; LIU, H; Shi, M. **Rapid degradation of endosulfan by zero-valent zinc in water and soil**, J. Environ. Manage. 150 (2015) 451–455. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.028>.

SAYLES, G.; YOU, G.; WANG, M.; KUPFERLE, M.J.; DDT, **DDD, and DDE dechlorination by zero-valent iron**, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 3448–3454. <https://doi.org/10.1021/es9701669>.

10. APENDICE

10.1 Curvas de calibração

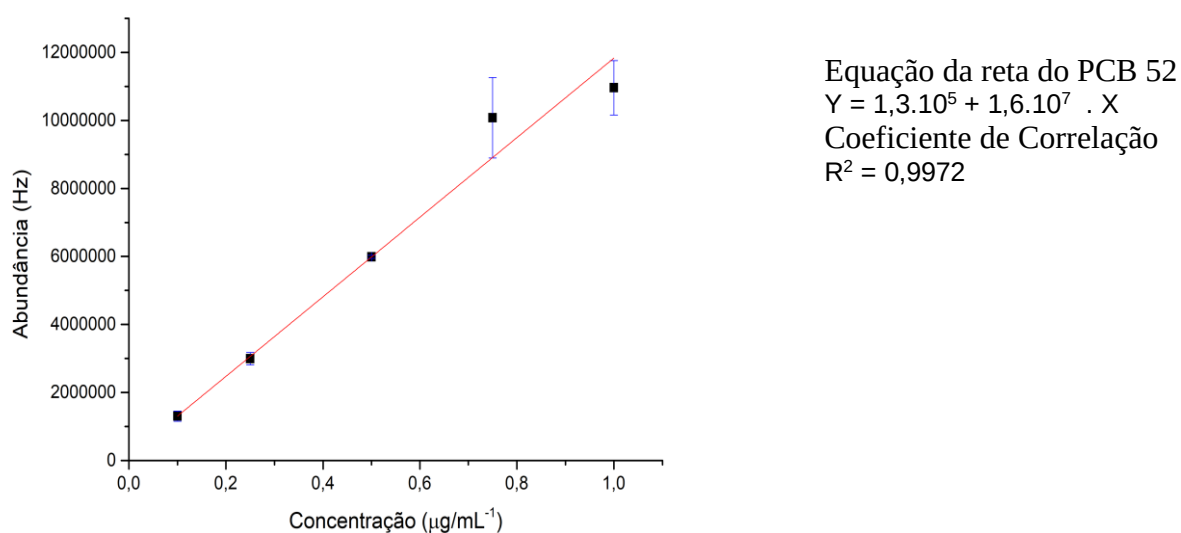


Figura 26: Curva de calibração PCB 52

Fonte: Autoria própria

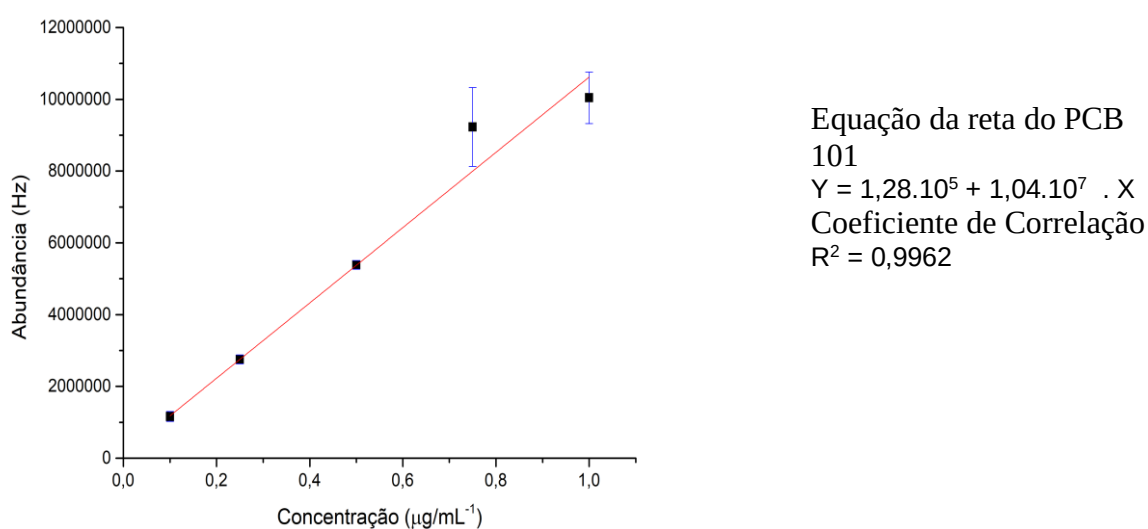
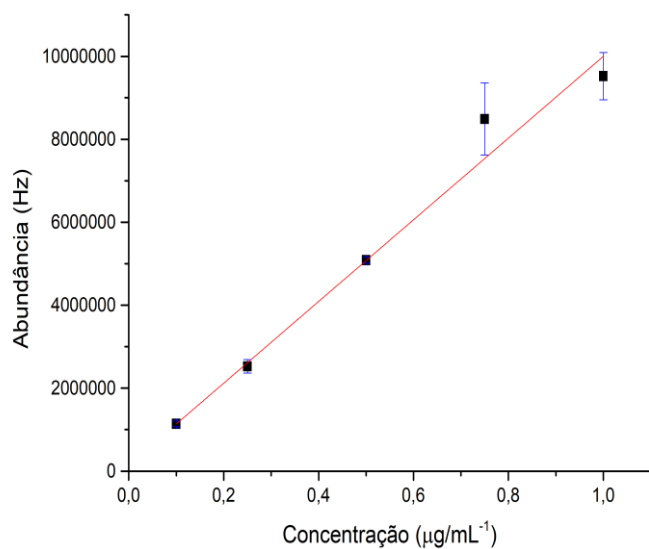


Figura 27: Curva de calibração PCB 101

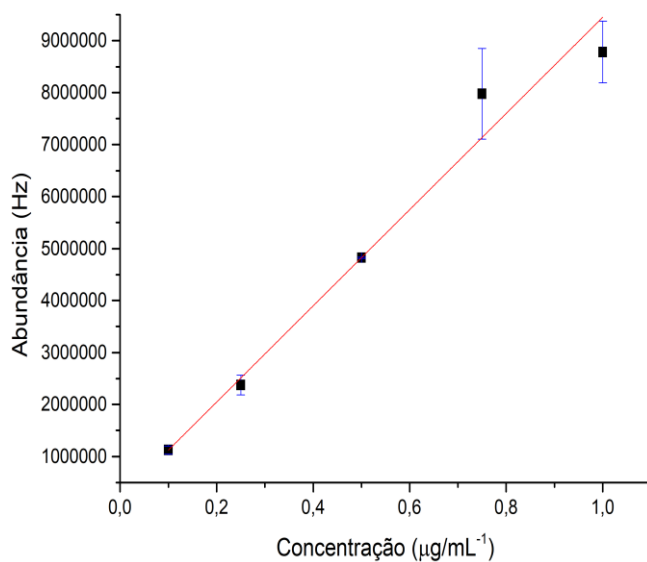
Fonte: Autoria própria



Equação da reta do PCB
118
 $Y = 1,49.10^5 + 9,84.10^6 \cdot X$
 Coeficiente de Correlação
 $R^2 = 0,9984$

Figura 28: Curva de calibração PCB 118

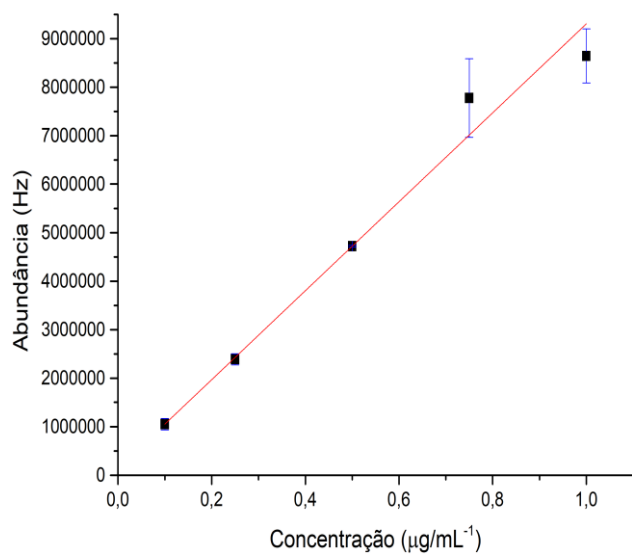
Fonte: Autoria própria



Equação da reta do PCB
153
 $Y = 1,94.10^5 + 9,25.10^6 \cdot X$
 Coeficiente de Correlação
 $R^2 = 0,9985$

Figura 29: Curva de calibração PCB 153

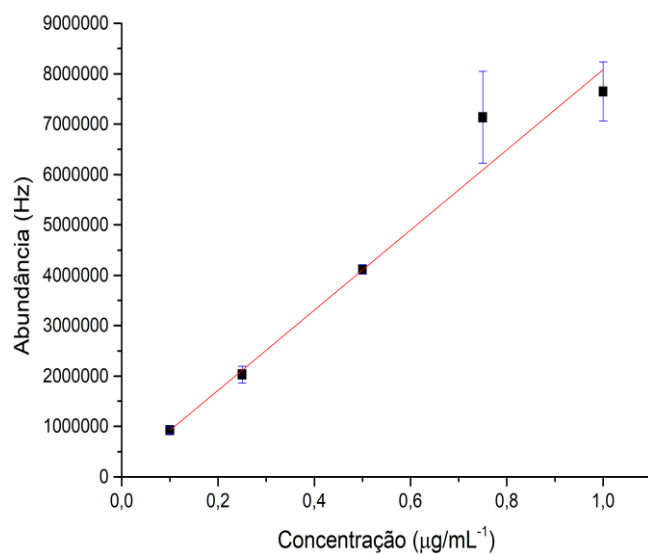
Fonte: Autoria própria



Equação da reta do PCB
138
 $Y = 1,32 \cdot 10^5 + 9,17 \cdot 10^6 \cdot X$
 Coeficiente de Correlação
 $R^2 = 0,9976$

Figura 30: Curva de calibração PCB 138

Fonte: Autoria própria



Equação da reta do PCB
180
 $Y = 1,22 \cdot 10^5 + 7,95 \cdot 10^6 \cdot X$
 Coeficiente de Correlação
 $R^2 = 0,9969$

Figura 31: Curva de calibração PCB 180

Fonte: Autoria própria

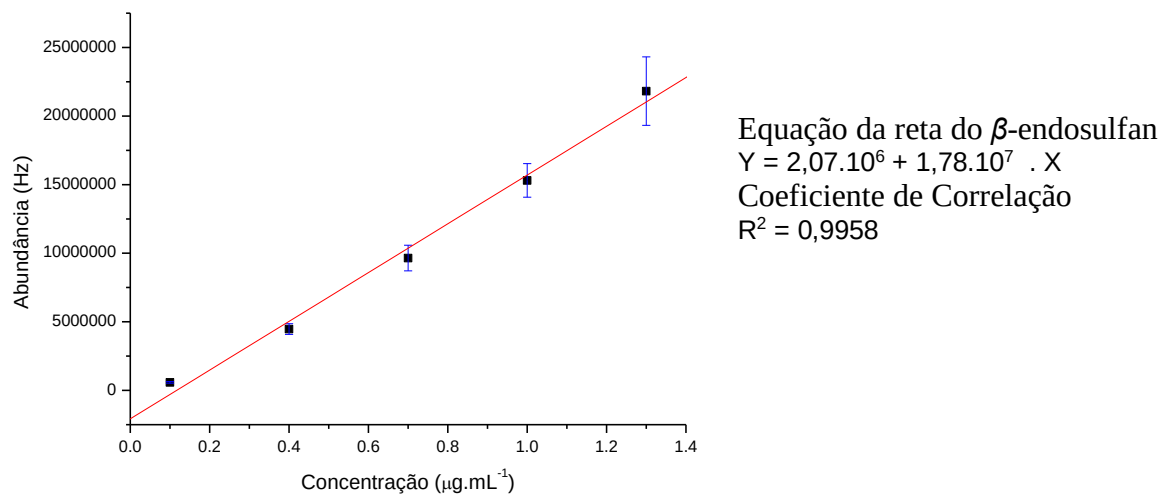


Figura 32: Curva de calibração β -endosulfan

Fonte: Autoria própria

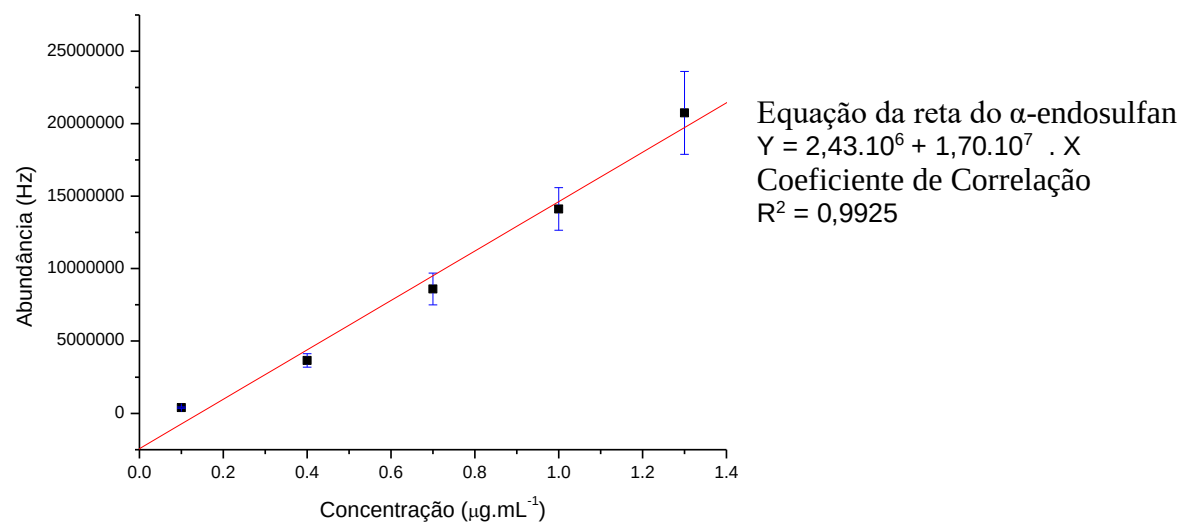


Figura 33: Curva de calibração alfa sulfato

Fonte: Autoria própria

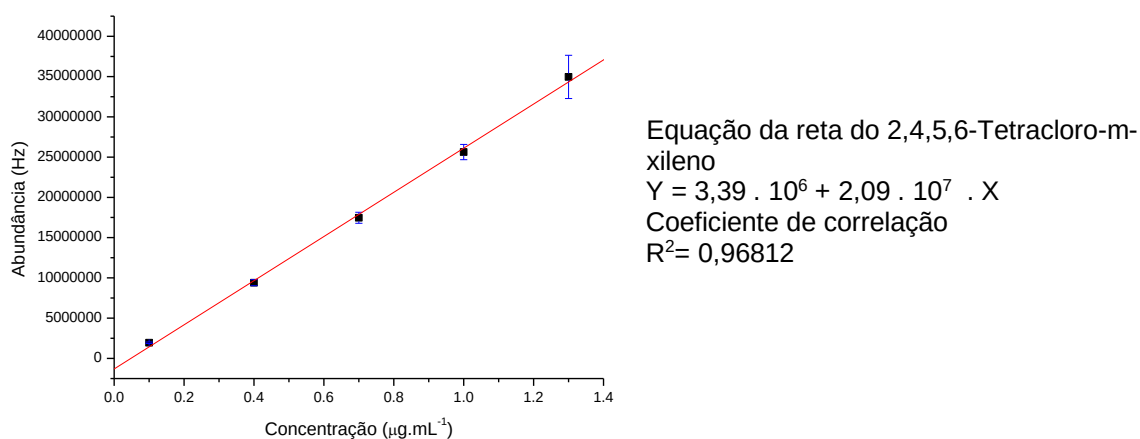


Figura 34: Curva de calibração 2,4,5,6-Tetracoloro-m-xileno

Fonte: Autoria própria

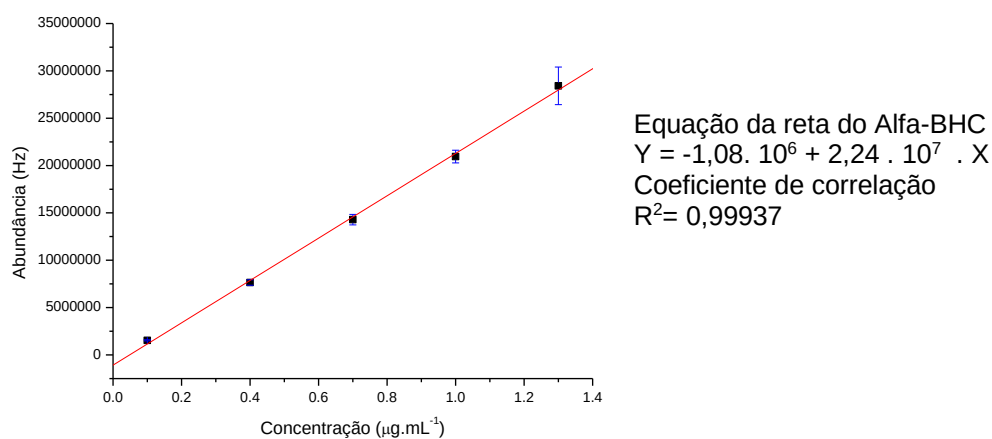


Figura 35: Curva de calibração Alfa-BHC

Fonte: Autoria própria

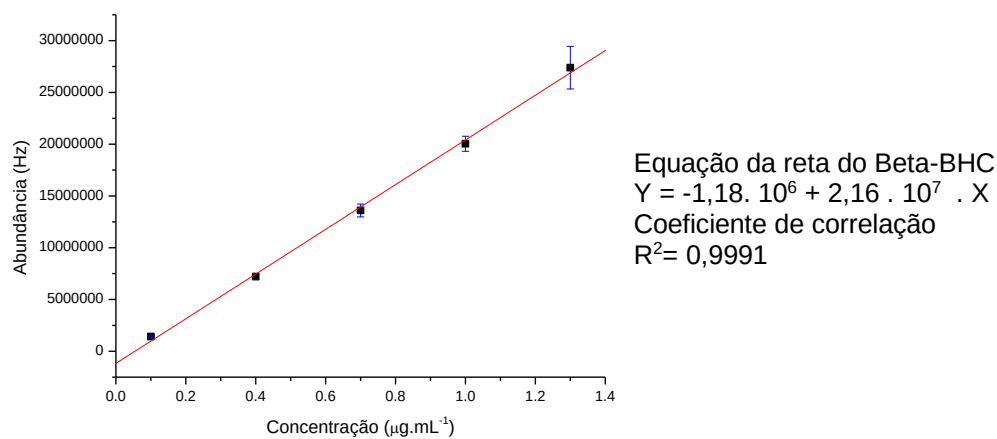


Figura 36: Curva de calibração Beta-BHC

Fonte: Autoria própria

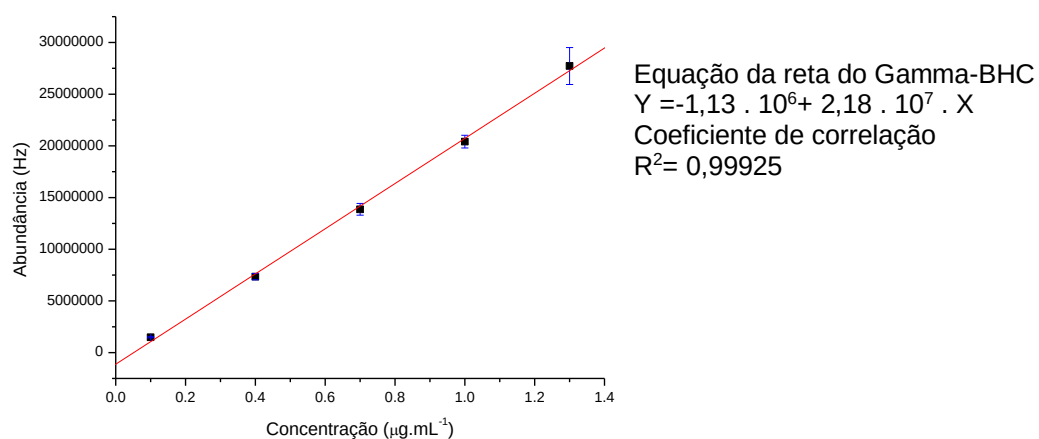


Figura 37: Curva de calibração Gamma-BHC

Fonte: Autoria própria

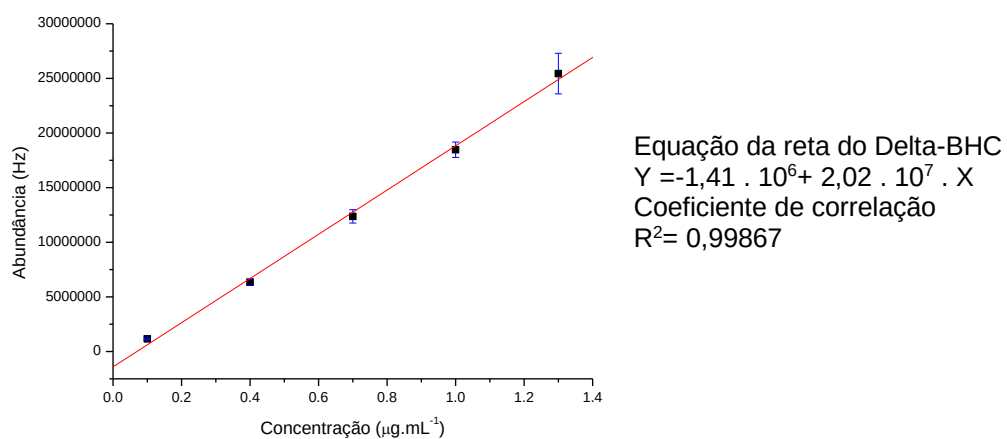


Figura 38: Curva de calibração Delta-BHC

Fonte: Autoria própria

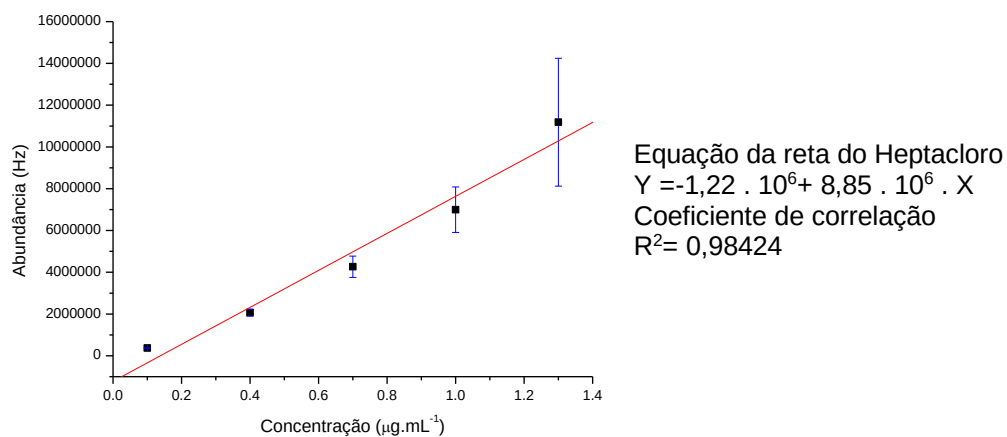


Figura 39: Curva de calibração Heptacloro

Fonte: Autoria própria

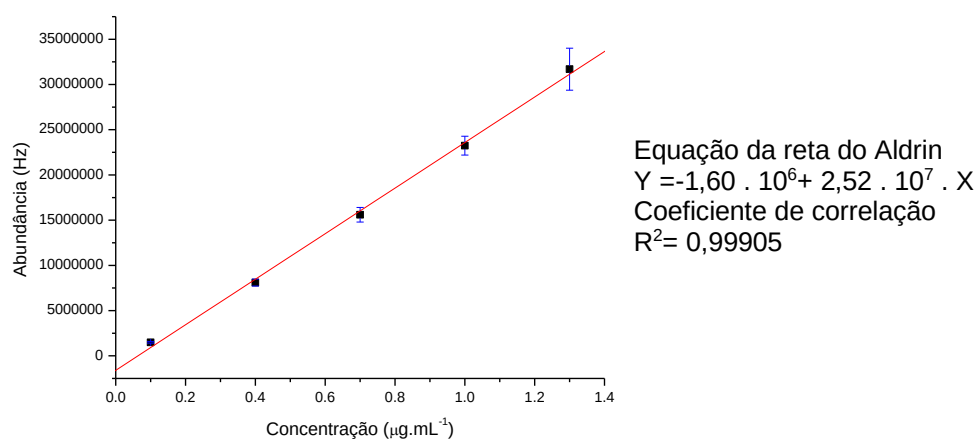


Figura 40: Curva de calibração Aldrin

Fonte: Autoria própria

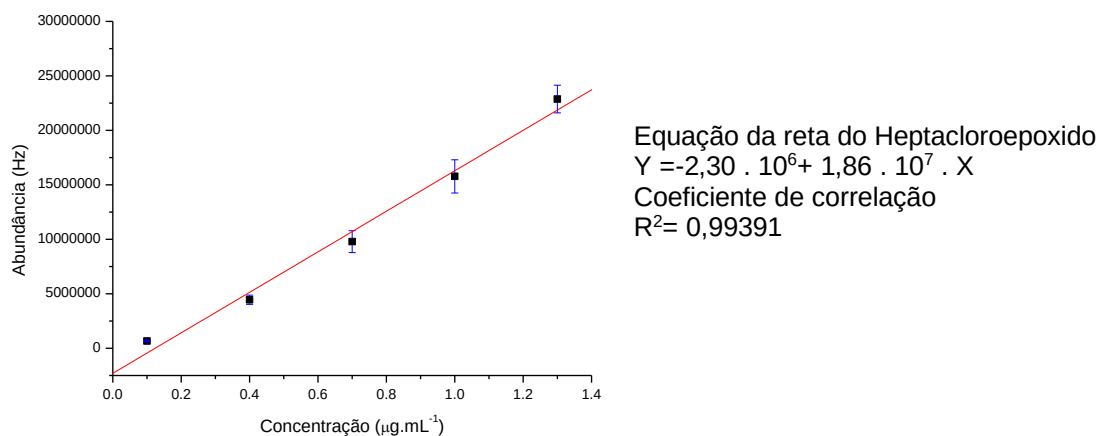


Figura 41: Curva de calibração Heptacloroepoxido

Fonte: Autoria própria

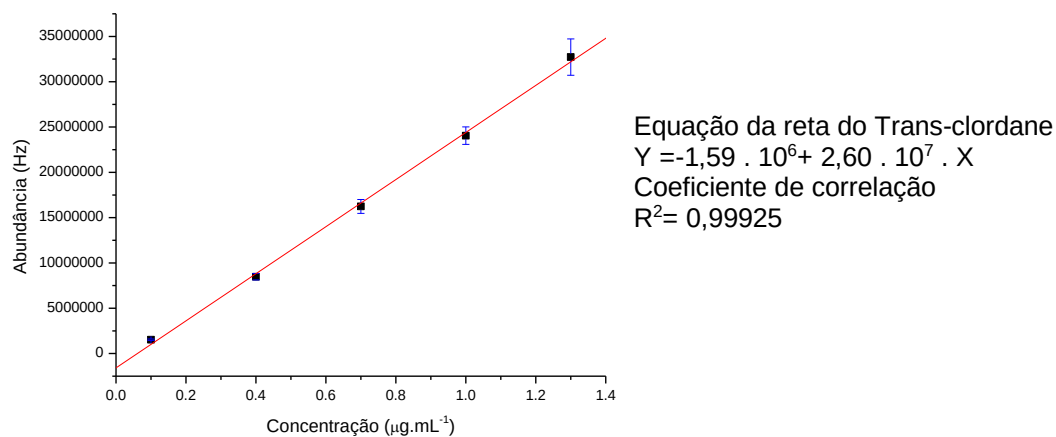


Figura 42: Curva de calibração Trans-clordane

Fonte: Autoria própria

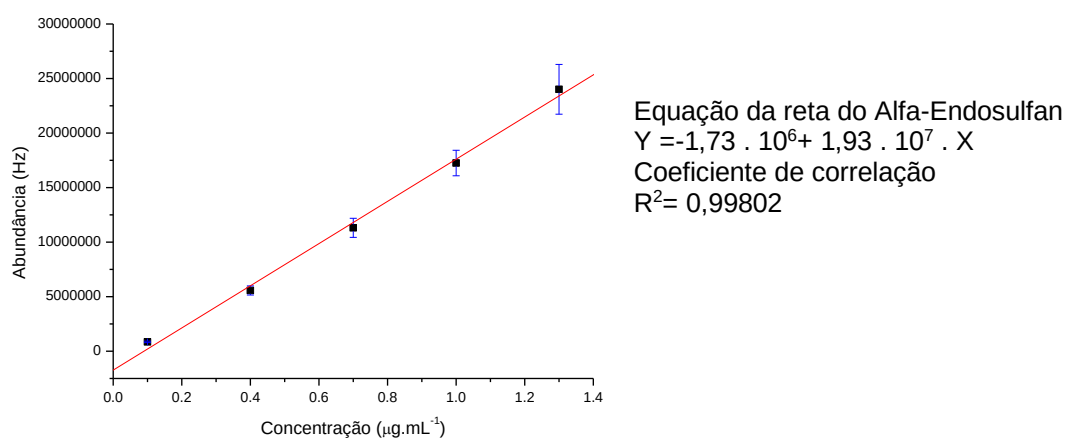


Figura 43: Curva de calibração Alfa-Endosulfan

Fonte: Autoria própria

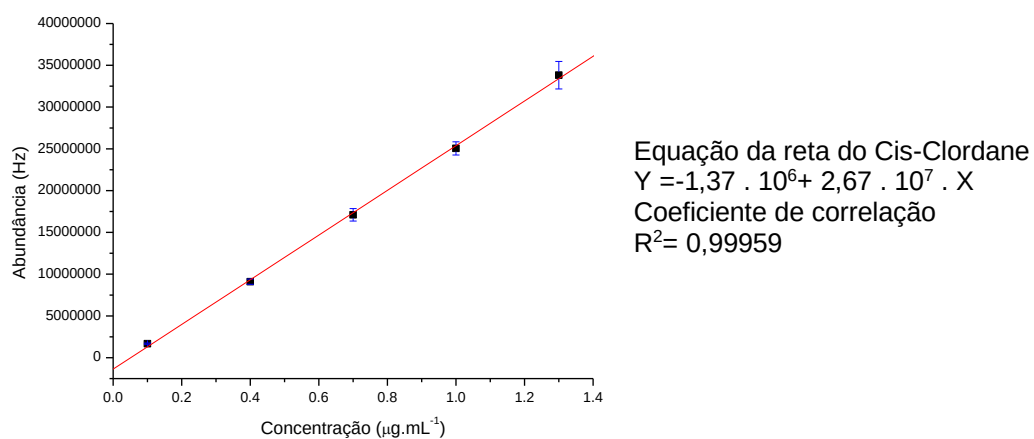


Figura 44: Curva de calibração Cis-clordane

Fonte: Autoria própria

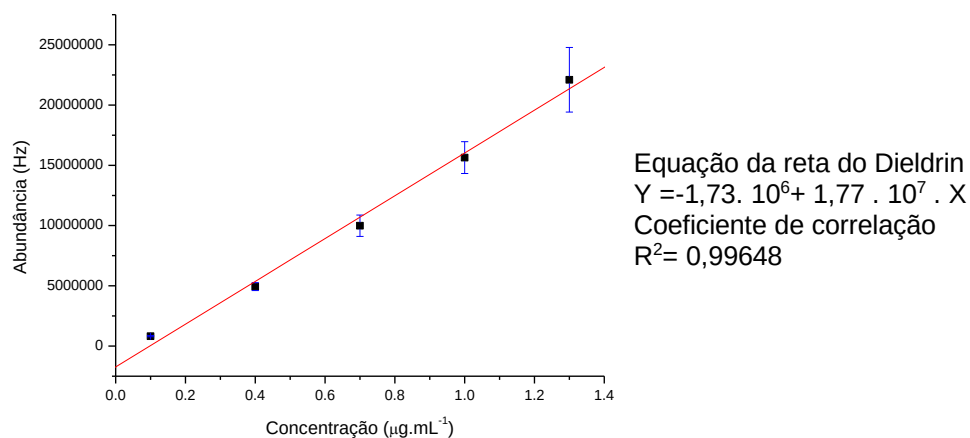


Figura 45: Curva de calibração Dieldrin

Fonte: Autoria própria

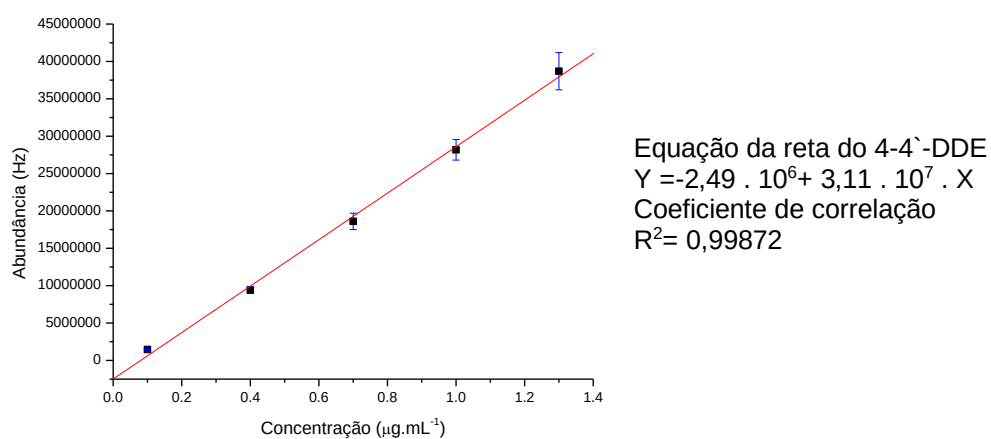


Figura 46: Curva de calibração 4-4'-DDE

Fonte: Autoria própria

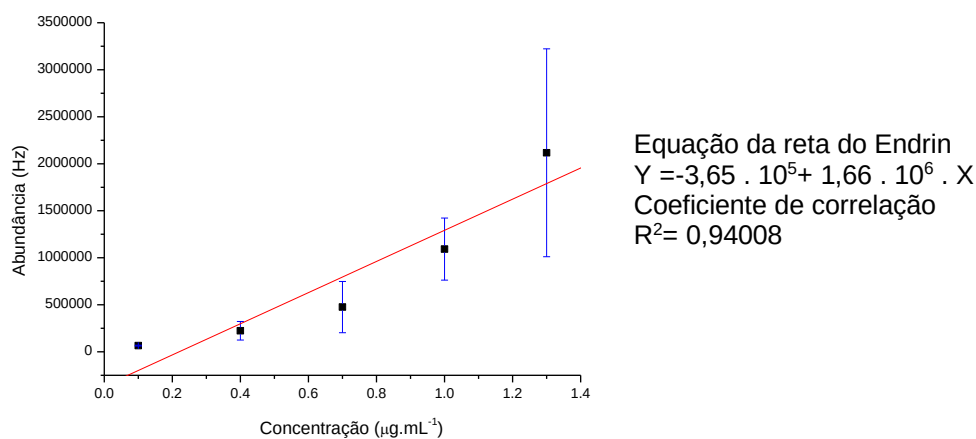


Figura 47: Curva de calibração Endrin

Fonte: Autoria própria

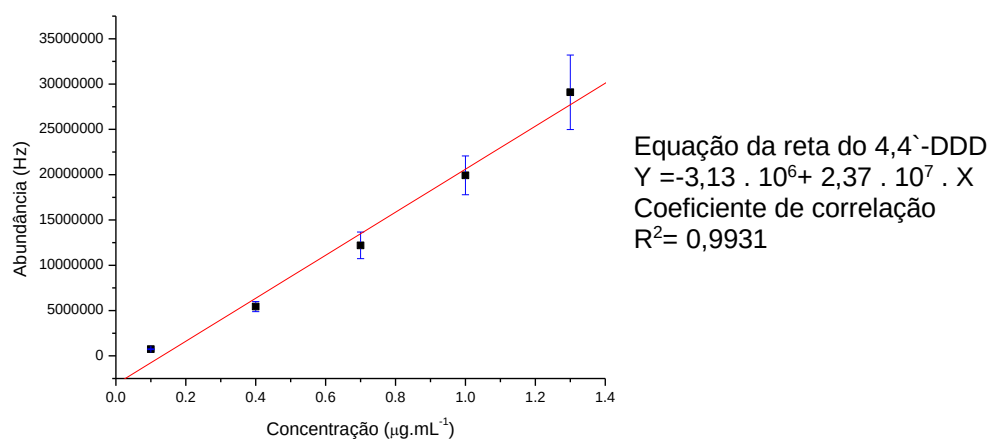


Figura 48: Curva de calibração 4-4'-DDD

Fonte: Autoria própria

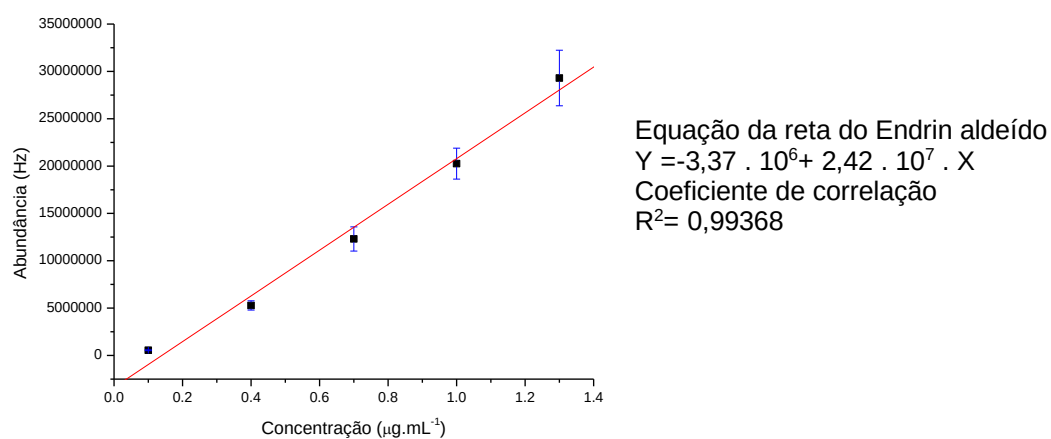


Figura 49: Curva de calibração Endrin aldeído

Fonte: Autoria própria

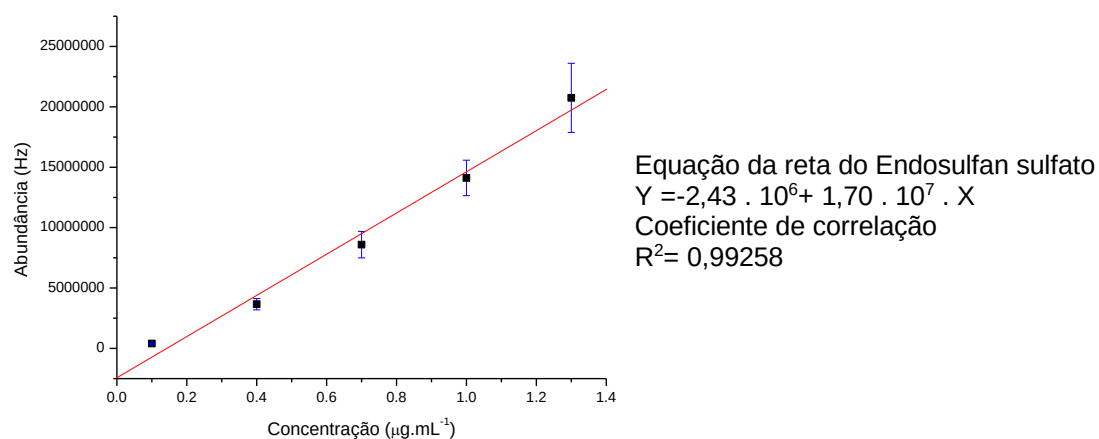


Figura 50: Curva de calibração Endosulfan sulfato

Fonte: Autoria própria

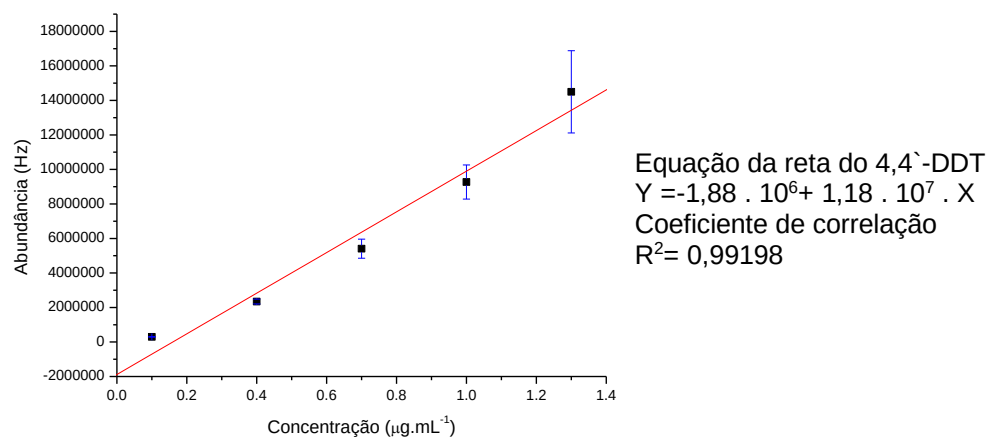


Figura 51: Curva de calibração 4,4'-DDT

Fonte: Autoria própria

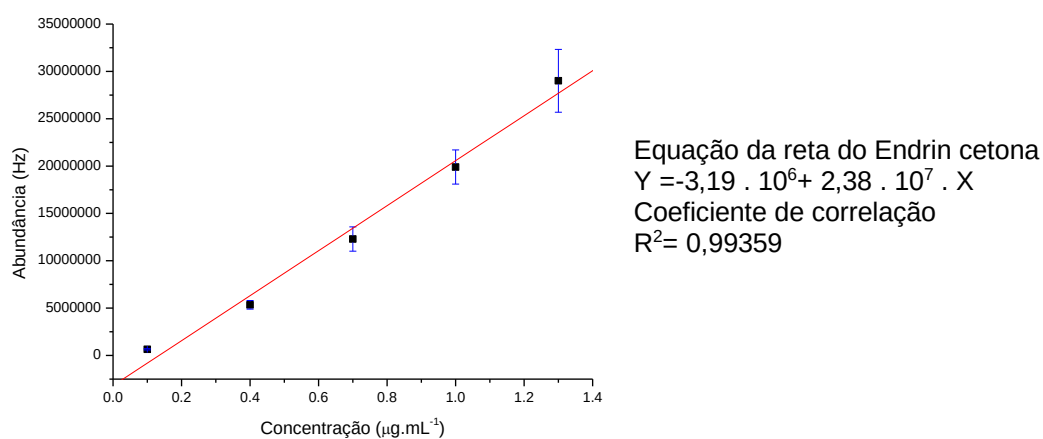


Figura 52: Curva de calibração Endri cetona

Fonte: Autoria própria

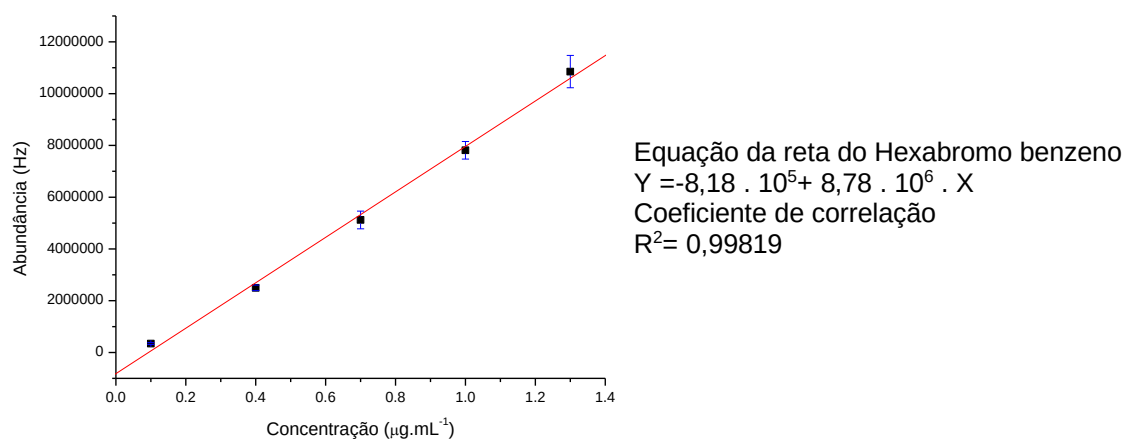


Figura 53: Curva de calibração Hexabromo benzeno

Fonte: Autoria própria

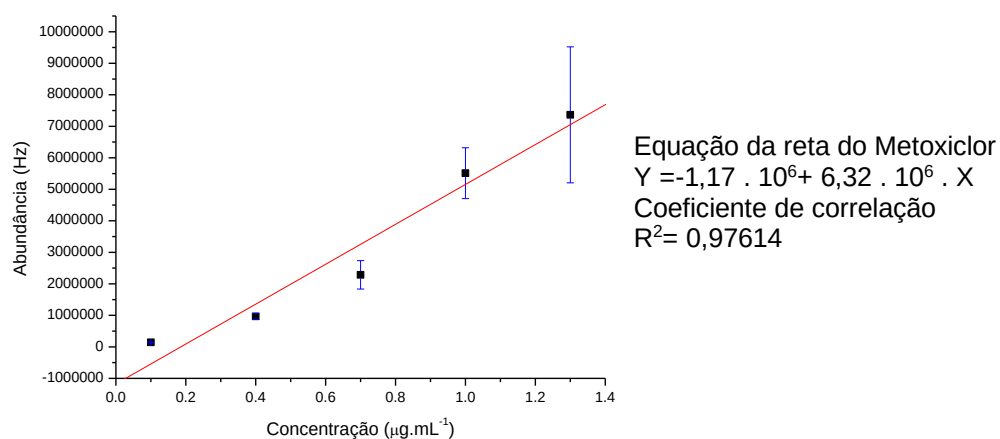


Figura 54: Curva de calibração Metoxiclor

Fonte: Autoria própria

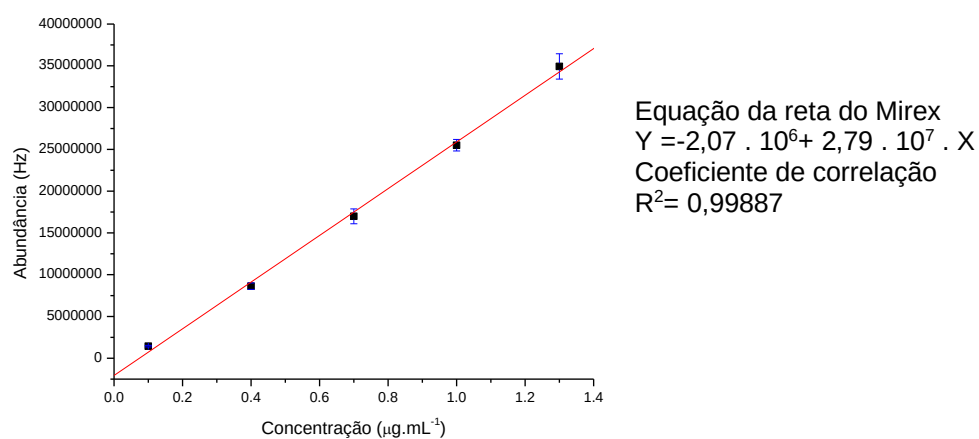


Figura 55: Curva de calibração Mirex

Fonte: Autoria própria

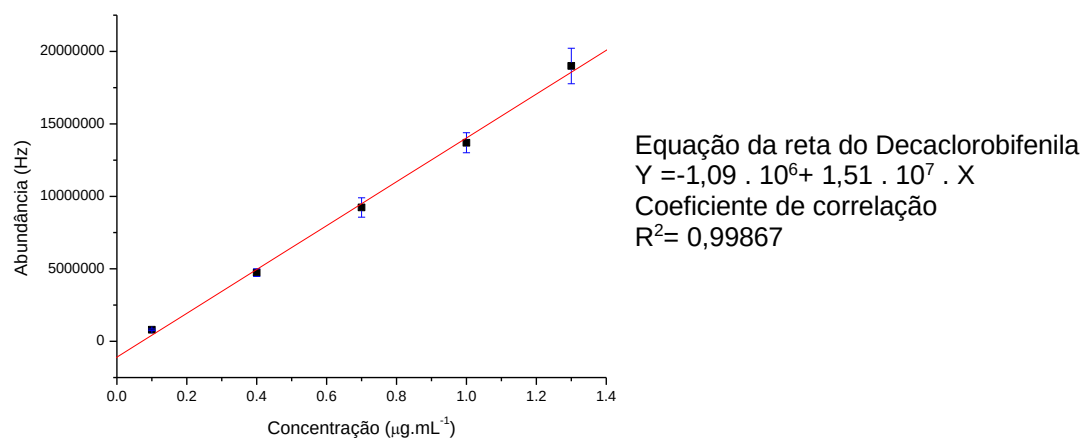


Figura 56: Curva de calibração Decaclorobifenila

Fonte: Autoria própria

10.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A análise de Difração de Raios X (DRX) é uma ferramenta extremamente eficiente para identificar as fases de substâncias amorfas ou cristalinas.

É incidido sobre o material um feixe de Raios X com um comprimento de onda, na mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, estes raios são espalhados em todas as direções. Estas radiações são então anuladas pela emissão de ondas de outros átomos do composto. Porém, nem todas as ondas são anuladas, os Raios X ao atingirem alguns planos cristalográficos interferem construtivamente quando atingem ângulos específicos. Esse fenômeno recebe o nome de difração (CALLISTER, 2008).

Ocorre então a difração dos Raios X de acordo com a Lei de Bragg na Equação 12:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Equação 12

Infere-se pela Equação 12 que o ângulo θ é referente à metade do ângulo entre a direção original do feixe e o feixe difratado, λ é corresponde ao comprimento de onda dos raios X e d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos que provocam o reforço construtivo do feixe.

Neste trabalho a difração de Raios X foi utilizada tendo como principal objetivo confirmar a presença de Ferro de valência zero em sua fase cristalina e também averiguar se o processo de síntese em meio alcoólico e com presença de N_2 teve sucesso na prevenção da oxidação do composto, tendo como evidência a ausência de halo referente a óxido de ferro. Outro ponto importante desta análise é estimar o diâmetro médio dos cristalitos de acordo com a equação de Scherrer apresentada na Equação 13.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Equação 13

Onde D_{hkl} é representa o diâmetro médio das partículas analisadas, K corresponde a constante que relacionada a forma que a partículas apresentam, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ corresponde ao ângulo de difração e β (2θ) é a largura referente a metade da altura atingida pelo pico de difração.

Os difratogramas analisados no presente trabalho foram obtidos em um difratômetro modelo PC-Max 2500 da marca Rigaku, operando nas condições de 40 kV e 15 mA. As determinações foram realizadas utilizando radiação $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda=1,5403\text{\AA}$) com taxa de varredura de $0,02^\circ\text{min}^{-1}$ no intervalo (2θ) de 20° a 60° .

As análises apresentadas neste trabalho foram todas realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturado (LDMFN) na UNESP campus de Bauru.

10.3 Espectroscopia Vibracional da região do infravermelho (FT-IR)

O nome “espectroscopia vibracional” é utilizado para descrever tanto ambas as técnicas de espectroscopia de Raman quando a espectroscopia de infravermelho, sendo que um pode ser utilizado complementarmente ao outro.

As regiões do infravermelho podem ser divididas em infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho distante (DENNEY, 1992), sendo, em termos analíticos, a região mais interessante a zona do infravermelho médio, cujo número de ondas estão entre 4000 e 400 cm^{-1} . Os equipamentos utilizados para espectrofotometria de infravermelho de ponta atualmente são baseados na interferometria para produção do espectro, técnica também conhecida como espectroscopia de infravermelho com transformações de Fourier (FT-IR) (GRIFFITHS, *et al*, 1986).

Neste trabalho o FT-IR teve o objetivo analisar as bandas de vibrações referentes aos compostos químicos presentes no material. Foi utilizado um equipamento da marca Bruker, Vertex 70, em que operou no modo de transmitância. As amostras foram preparadas misturando-se com KBr (grau espectroscópico) a 1% e pastilhada antes de submeter à análise na região considerada como infravermelho médio (4000 cm^{-1} a 350 cm^{-1}). As presentes análises foram conduzidas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP)– da Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

10.4 Análises Térmicas (TG/DTA)

A análise de TG/DTA é considerada a primeira análise a ser chamada de calorimetria de varredura diferencial, a qual mede a energia total que se necessita para fazer com que a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência em função da temperatura ou do tempo se mantenha nula (VOGEL, 2011). Como o aumento de energia é equivalente à energia que foi absorvida na transição, pode-se medir diretamente a energia de transição, gerando picos para cima (pico exotérmico) ou para baixo (pico endotérmico) conforme a Figura 57.

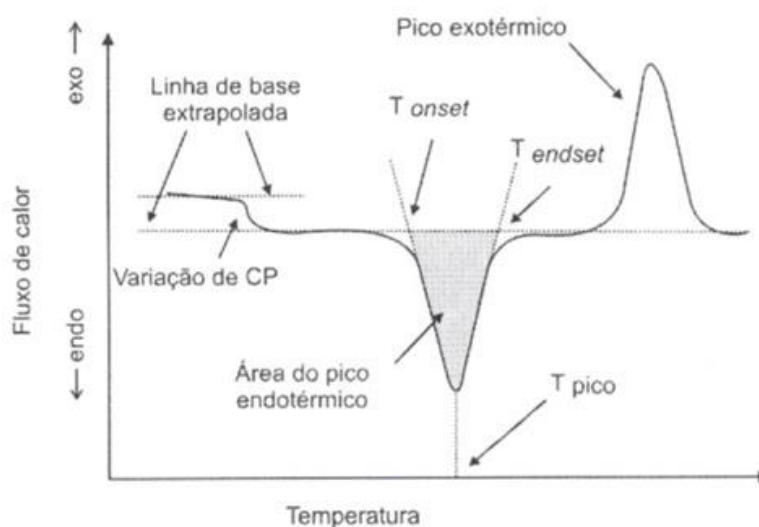


Figura 57: Curva idealizada mostrando pico exotérmico e pico endotérmico.

Fonte: (VOGEL, 2011)

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para verificar quantitativamente os resíduos provenientes da síntese e água de hidratação nas partículas sintetizadas assim como a temperatura em que essas são perdidas. Para as análises térmicas do presente trabalho foi utilizado o equipamento STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), o qual foi aquecido com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sendo todo o aquecimento feito em atmosfera de nitrogênio na balança proporcionada através de um fluxo de $60\text{ mL}.\text{min}^{-1}$, enquanto no compartimento da amostra foi mantido em ar sob fluxo de aproximadamente $40\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de ar sintético. A presente análise foi conduzida fazendo uso de uma massa de 10 mg das amostras.

10.5 Análise textural por adsorção de N₂ (BET)

A análise textural por adsorção de N₂ a 77K foi utilizada no presente trabalho para avaliar a área superficial do composto sintetizado bem como para estudar as características e a forma com que os poros do material se distribuem. Para isto, ao estudo da isoterma de adsorção construída é de vital importância, uma vez que sua forma apresenta grandes detalhes relacionadas as características superficiais do material. De acordo com Brunauer (BRUNAUER, 1938) o formato que a isoterma apresenta é sempre em função do tipo de porosidade que sólido analisado apresenta. Existem diversos formatos de isotermas já identificados e estudados, porém, no entanto todas elas são apenas variações de seis tipos principais. Na figura 58 são exibidos os seis principais tipos de isotermas.

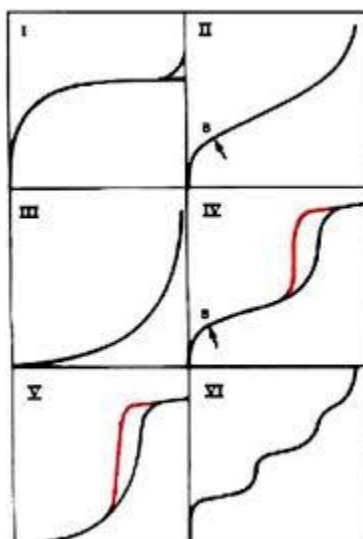


Figura 58: Principais formas das Isotermas de adsorção.
Fonte: files.cercomp.ufg.br

As medidas utilizadas no presente trabalho foram realizadas fazendo uso do equipamento ASAP 2010, da Micrometrics, equipamento que se encontra na UNESP campus de Botucatu no departamento de química e bioquímica do instituto de biociências. A fim de garantir a qualidade dos resultados obtidos, todas as amostras do presente trabalho foram degaseificadas em aquecimento e vácuo até que não serem observadas nenhuma variação de pressão na amostra de 1 μ m de Hg durante 2 min. Após este procedimento, finalmente a amostra foi então submetida a análise adsorção de N₂ a 77K.

10.6 Espectro de massa dos compostos gerados na degradação de POPs

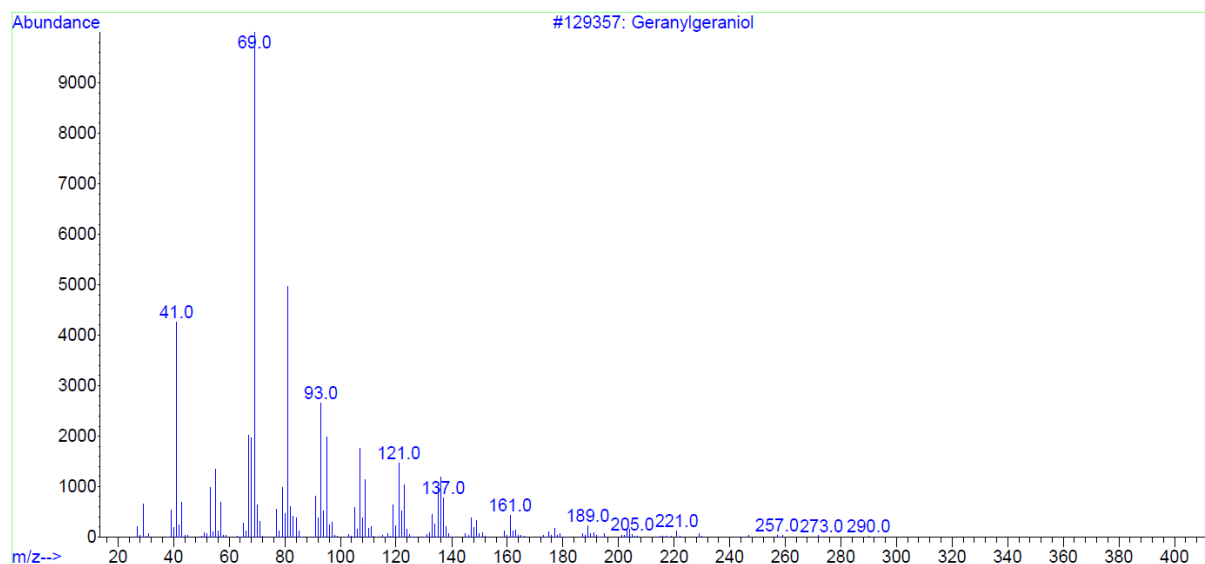


Figura 59: Espectro de massa do Geranylgeraniol

Fonte: Autoria própria

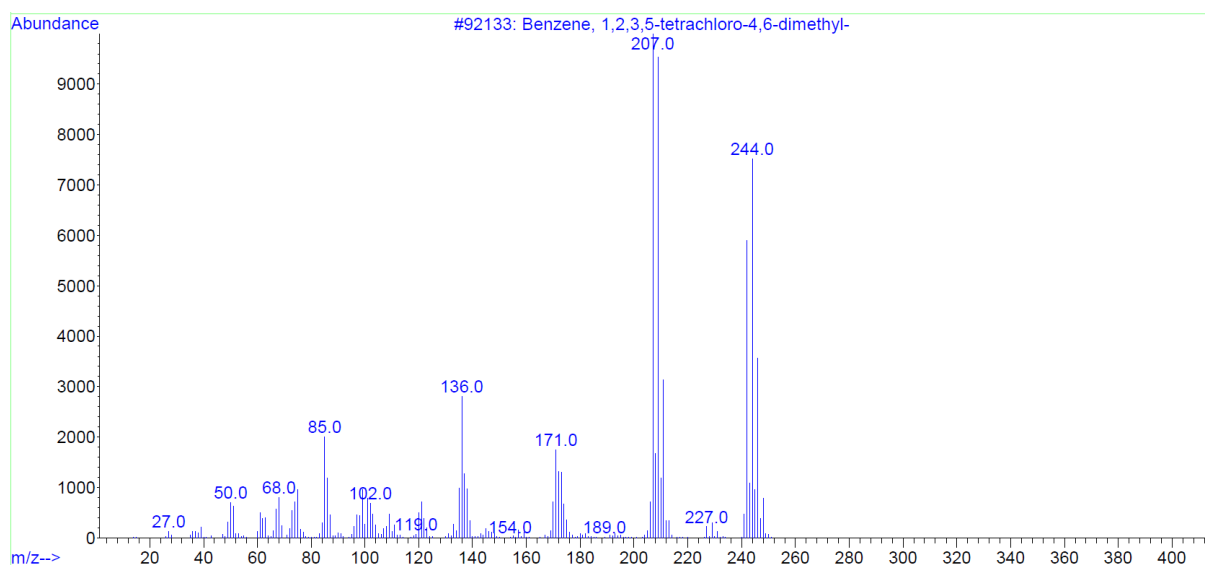


Figura 60: Espectro de massa do Benzeno

Fonte: Autoria própria

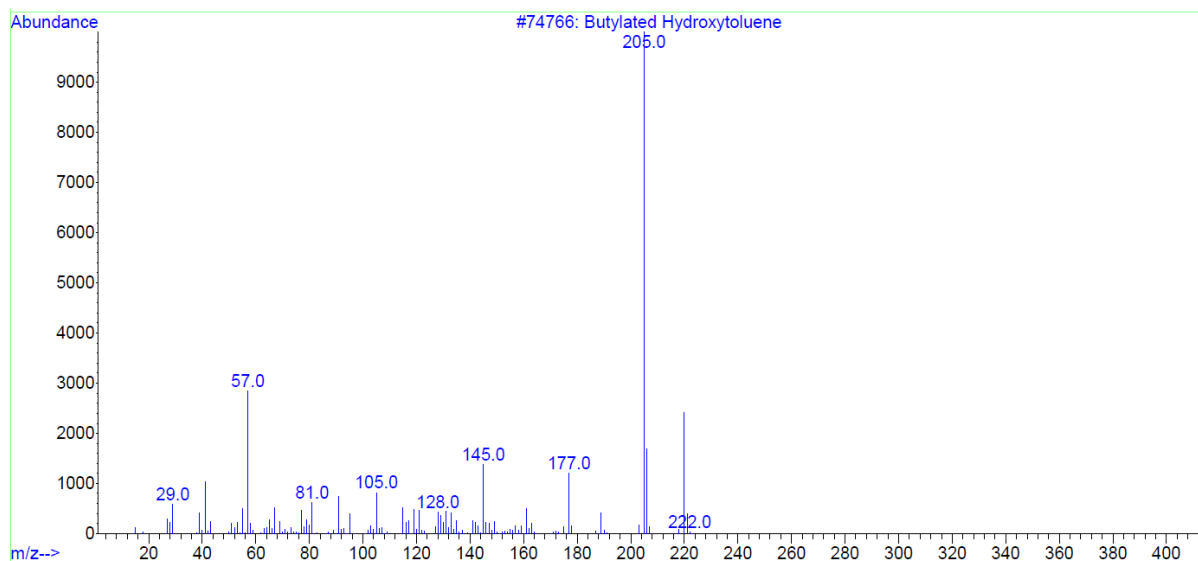


Figura 61: Espectro de massa do BHT

Fonte: Autoria própria

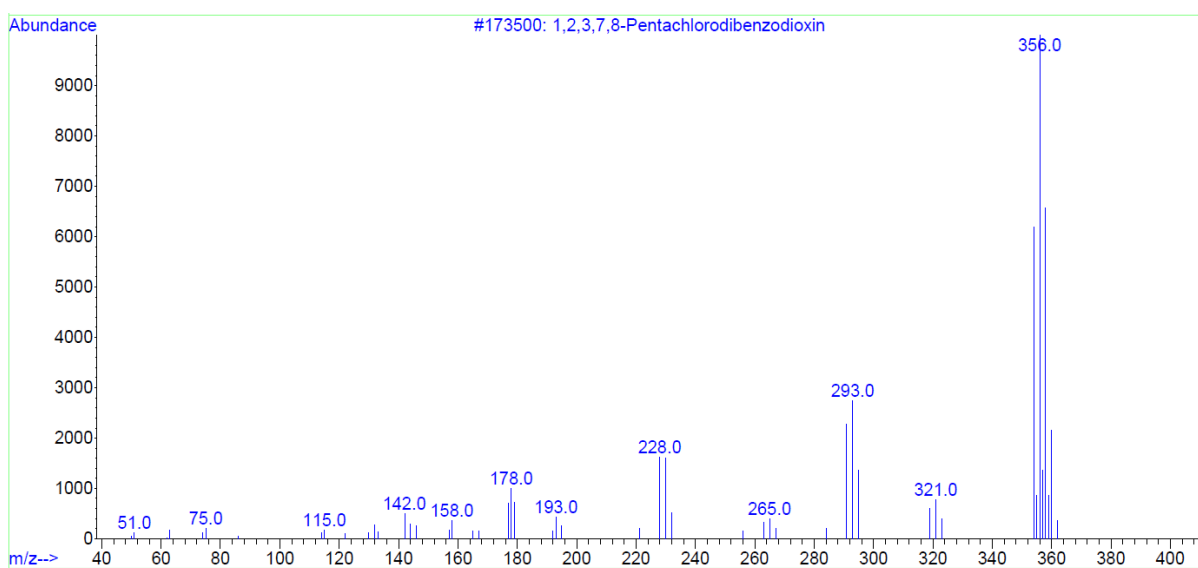


Figura 62: Espectro de massa do 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzodioxin

Fonte: Autoria própria

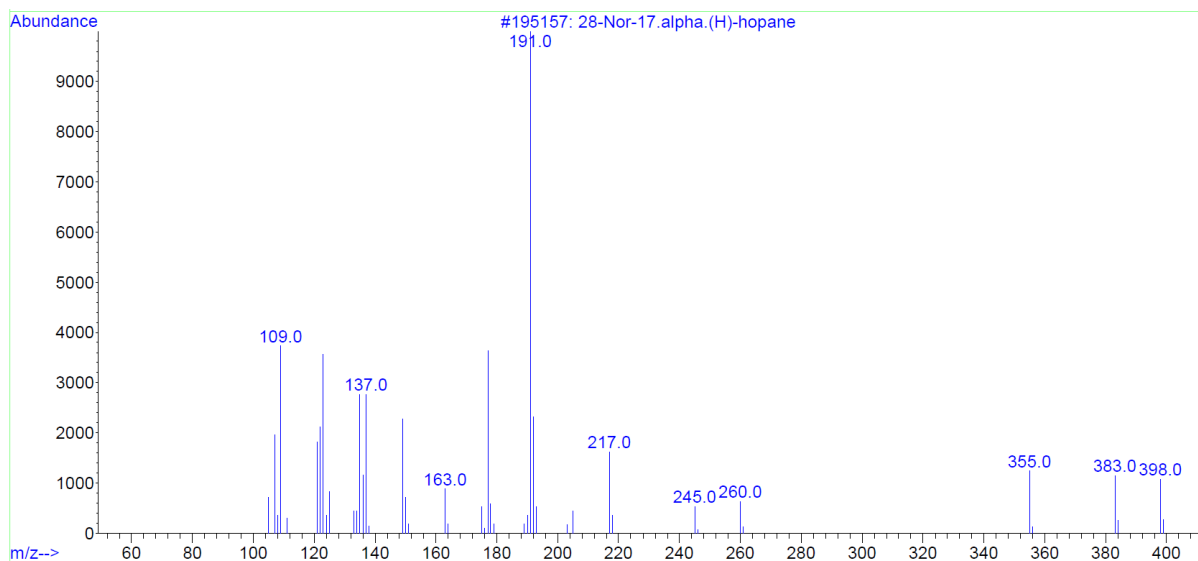


Figura 63: Espectro de massa do 28-Nor-17- α (H)-Hopane

Fonte: Autoria própria

10.7 Estruturas moleculares das PCBs estudadas.

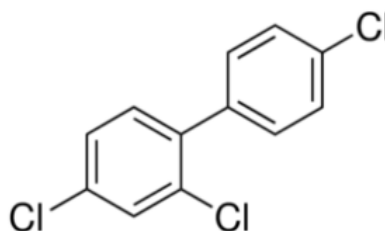


Figura 64: Molécula de PCB 28 (2,4,4'-Triclorobifenila)

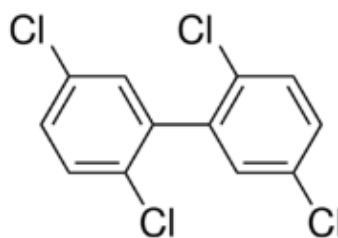


Figura 65: Molécula de PCB 52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobifenila)

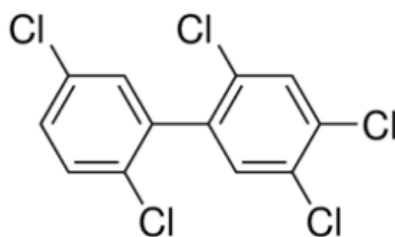


Figura 66: Molécula de PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenila)

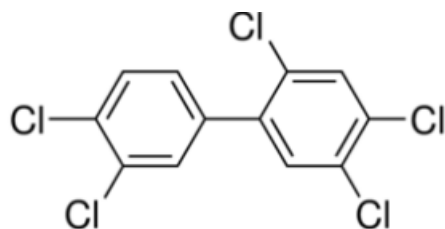


Figura 67: Molécula de PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentaclorobifenila)

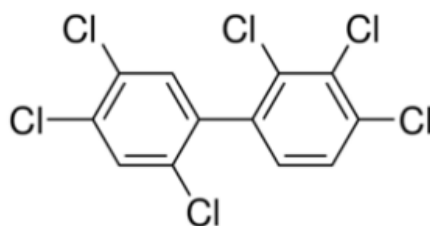


Figura 68: Molécula de PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenila)

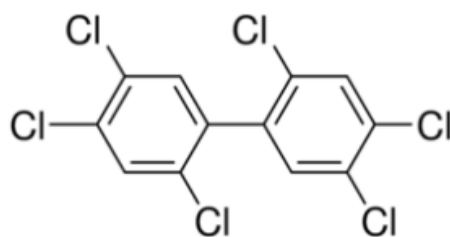


Figura 69: Molécula de PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenila)

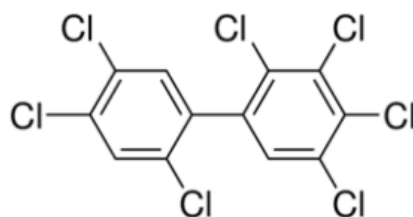


Figura 70: Molécula de PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenila)

10.8 Estruturas moleculares dos POPs estudados.

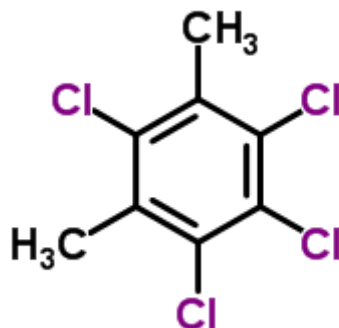


Figura 71: 2,3,5,6-Tetracloro-m-xileno

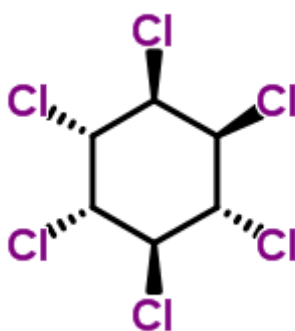


Figura 72: α -BHC

β -BHC

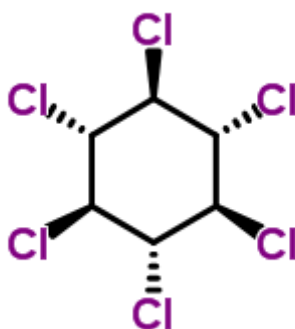


Figura 73: β -BHC

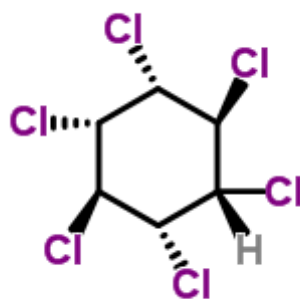


Figura 74: γ -BHC

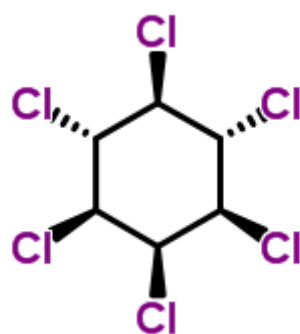


Figura 75: δ -BHC

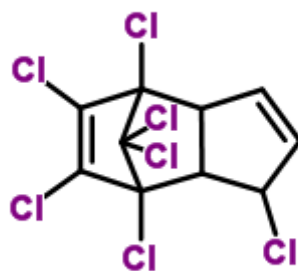


Figura 76: Heptacloro

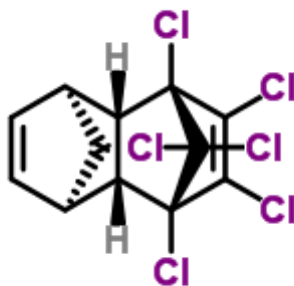


Figura 77: Aldrin

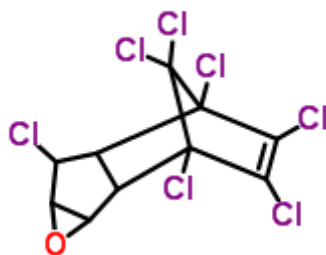


Figura 78: Heptachloro Epoxido

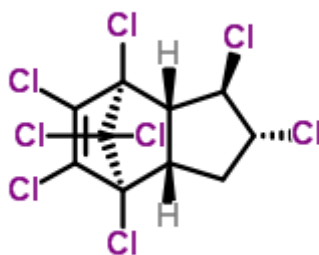


Figura 79: Trans-Clordano

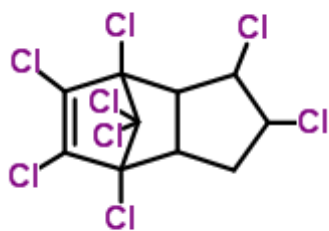


Figura 80: Cis-Clordano

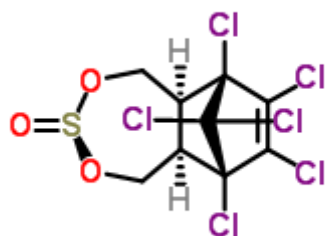


Figura 81: α -Endosulfan

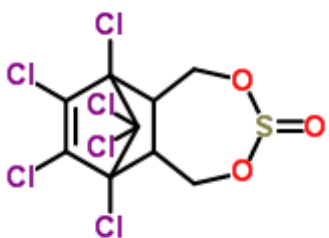


Figura 82: β -Endosulfan

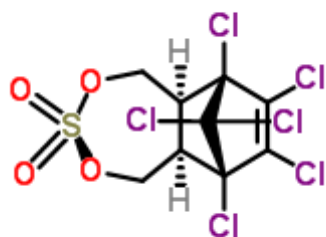


Figura 83: Endosulfan Sulfato

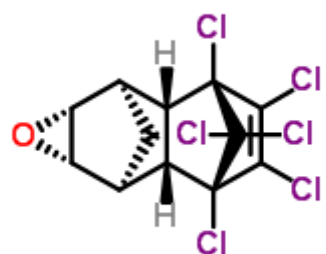


Figura 84: Dieldrin

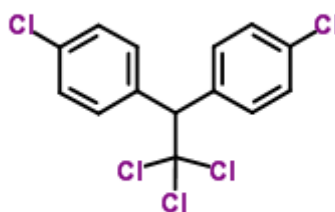


Figura 85: 4,4'-DDT

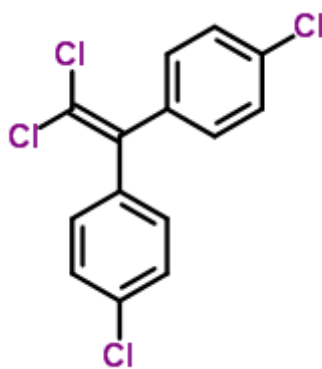


Figura 86: 4,4'-DDE

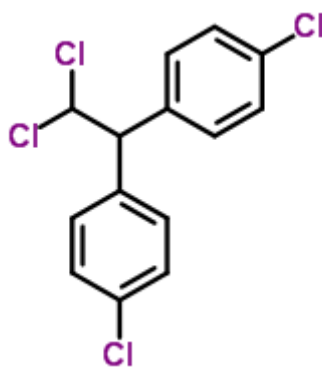


Figura 87: 4,4'-DDD

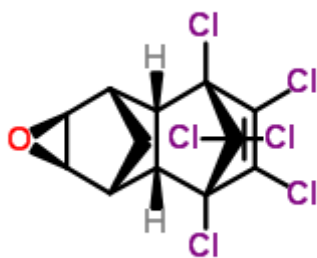


Figura 88: Endrin

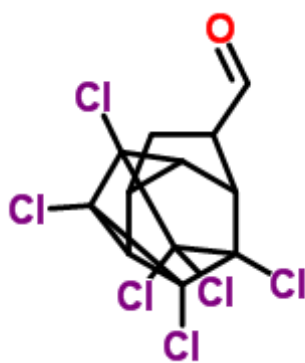


Figura 89: Endrin Aldeido

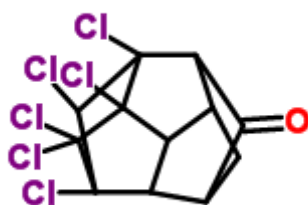


Figura 90: Endrin Cetona

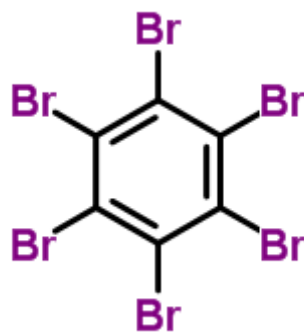


Figura 91: Hexabromo Benzeno

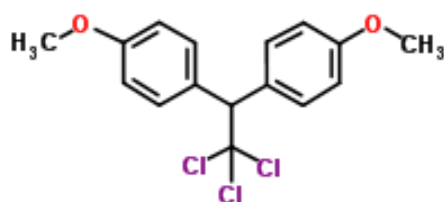


Figura 92: Metoxicloro

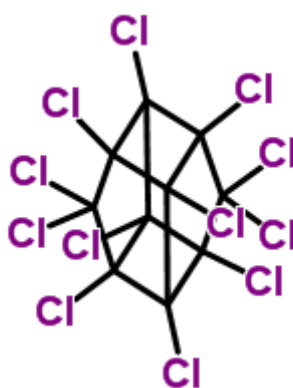


Figura 93: Mirex

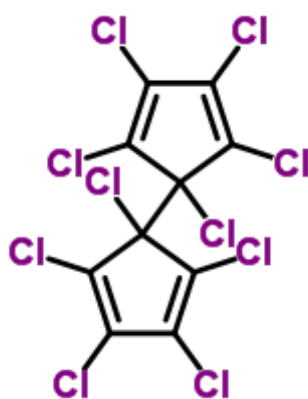


Figura 94: Decaclorobifenila