

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
Programa de Pós-Graduação em Química

Andressa Aparecida Gonçalves

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Ni-Fe ESTABILIZADAS
COM SÍLICA E QUITOSANA PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA
COM NIMESULIDA**

Diamantina – MG
2016

ANDRESSA APARECIDA GONÇALVES

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Ni-Fe
ESTABILIZADAS COM SÍLICA E QUITOSANA PARA REMEDIAÇÃO
DE ÁGUA CONTAMINADA COM NIMESULIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, como pré-requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Débora Vilela Franco
– UFVJM

**Diamantina – MG
2016**

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

G635

Gonçalves, Andressa Aparecida

Aplicação de nanopartículas bimetálicas de ni-fe estabilizadas com sílica e quitosana para remediação de água contaminada com nimesulida / Andressa Aparecida Gonçalves. – Diamantina, 2016.
136 p. : il.

Orientador: Débora Vilela Franco

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química) -
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. bNPs Fe-Ni. 2. Nimesulida. 3. Quitosana. 4. Sílica. I. Título.
II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 543

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Ni-Fe ESTABILIZADAS COM SÍLICA E
QUITOSANA PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM NIMESULIDA**

ANDRESSA APARECIDA GONÇALVES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, nível de Mestrado, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

APROVADA EM 23 / 03 / 2016

Prof. JOÃO PAULO DE MESQUITA – UFVJM

Prof. JOSÉ DOMINGOS FABRIS – UFVJM

Prof(a). DÉBORA VILELA FRANCO – UFVJM

Presidente

DIAMANTINA

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus, por mais essa obra realizada em minha vida.

Agradeço aos meus pais Sônia e Nadir, minhas irmãs Jussara e Clarissa e ao meu cunhado Ronam pelo apoio e confiança em mim depositados e por compreenderem a minha ausência em situações familiares que minha presença seria indispensável.

Serei eternamente grata à Annelise pela indispensável ajuda para a realização deste trabalho e principalmente por me apoiar, me motivar e estar sempre ao meu lado.

Meus eternos amigos, Tarciane, Júnior, Fernanda, Débora, Dayana e Josana, muitíssimo obrigada por tornar essa caminhada mais gostosa, leve e divertida.

Agradeço à Profa. Dra. Débora Vilela pela oportunidade oferecida e disponibilidade para me orientar da melhor maneira possível. Aos professores Dr. Leonardo Morais, Dr. Rodrigo Verly, Dr. João Paulo Mesquita pela disponibilidade em ajudar e colaboração neste trabalho, em especial ao Dr. Manoel Pires pela incrível ajuda e atenção.

Aos meus colegas do grupo GEQAm, principalmente ao Telles e a Vanessa por mostrarem-se comprometidos com a excelência desse trabalho tanto quanto eu.

Aos técnicos Lívia e Lúcio, do grupo LASEB, pela contribuição e disponibilidade.

Ao Centro de Microscopia da UFMG por fornecer o equipamento e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG pelas análises realizadas.

À UFVJM e CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado e à FAPEMIG pelos recursos fornecidos.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Nanopartículas bimetálicas (bNPs) de Ni-Fe estabilizadas com sílica (Ni-Fe/SIL) e quitosana (Ni-Fe/QUI) foram sintetizadas e caracterizadas para aplicação em água contaminada para remoção da nimesulida (NMS). Para os ensaios em batelada em soluções aquosas, fatores que afetam a remoção NMS tais como a concentração inicial de NMS e a dosagem de Ni-Fe/SIL e Ni-Fe/QUI foram investigados sistematicamente. A remoção completa da NMS foi obtida em 15 min de reação ao utilizar-se as bNPs 8%Ni-Fe/SIL, na velocidade 250 rpm, dose de 0,6g e concentração inicial de 50 mg L⁻¹. Já a remoção completa ao utilizar-se as bNPs 17%Ni-Fe/QUI foi obtida após 17,5 min de reação de 40 mg L⁻¹ de NMS com 0,8 g de 17%Ni-Fe/QUI e agitação de 250 rpm. Como esperado para uma reação heterogênea realizada em batelada, sob vigorosa agitação, foi verificado que a taxa de remoção aumentou com o aumento da concentração inicial da NMS e da dosagem de 8%Ni-Fe/SIL e 17%Ni-Fe/QUI. Foi realizado um estudo do efeito da velocidade de agitação do sistema, verificando que este é um fator que influencia diretamente na taxa de remoção. O estudo de remoção na presença e na ausência de oxigênio dissolvido revelou que a presença deste último exerce uma pequena influência no processo de remoção. Um estudo comparativo da remoção utilizando a bNPs na presença e na ausência dos agentes estabilizantes foi realizado nas mesmas proporções, sendo verificado que os níveis de remoção foram superiores para o sistema em presença de estabilizantes. A análise do subproduto formado da NMS mostrou que este é menos tóxico que o composto original. O presente trabalho demonstra que o processo de tratamento redutivo alternativo fazendo uso de nanopartículas bimetálicas contendo Fe e Ni é muito promissor para a eliminação da NMS.

Palavras-chave: bNPs Fe-Ni; Nimesulida; Quitosana; Sílica.

ABSTRACT

Fe-Ni bimetallic nanoparticles stabilized with silica (Ni-Fe/SIL) and chitosan (Ni-Fe/CS) were synthesized and characterized for use in contaminated water for removal of nimesulide (NMS). For the test batch in aqueous solutions, factors affecting the removal of drugs such as the initial concentration of NMS and dosage of Ni-Fe/SIL and Ni-Fe/CS were investigated systematically. The complete removal of the NMS was obtained in 15 min of reaction using up the bNPS 8%Ni-Fe/SIL speed 250 rpm, initial concentration of 50 mg L⁻¹ and 0.6g dose. Since complete removal when using bNPs 17%Ni-Fe/CS was obtained after 17.5 minutes of reaction 40 mg L⁻¹ NMS with 0.8 g of 17%Ni-Fe/CS and stirring 250 rpm. As expected for a heterogeneous reaction carried out in batch, under vigorous stirring, it was found that the removal rate increased with the increase of the initial concentration of the drugs and dosage of Ni-Fe/SIL and Ni-Fe/CS. A study of the effect of system stirring speed was carried out by checking that this is a factor that directly influence the removal rate. The removal of the presence and in the absence of dissolved oxygen showed that the presence of the latter exerts a small influence on the removal process. A comparison of removal using the bNPs in the presence and in the absence of stabilizers was performed in the same proportions, and found that the removal rates were higher for the system in the presence of stabilizers. The analysis of the byproduct formed from the NMS showed that it is less toxic than the parent compound. The present work demonstrates that the reductive treatment process alternative making use of bimetallic nanoparticles containing Fe and Ni is very promising for the elimination of NMS.

Keywords: bNPs Fe-Ni; Nimesulide; Silica; Chitosan.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINE	Anti-inflamatório não esteroide
AMX	Amoxicilina
$A_{S\theta_{NMS}}$	Área superficial específica das nanopartículas bimetálicas
bNPs	Nanopartículas bimetálicas
BDE47	2,2',4,4'-tetrabromodifenileter
BDE209	Éter decabromodifenílico (BDE209)
B-Fe/Ni	Nanopartículas de Ni-Fe suportadas em bentonita
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLEM	Cromatógrafo Líquido de Espectrometria de Massa
CNAs	Compostos Nitro Aromáticos
COT	Carbono orgânico total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DDT	1,1,1-tricloro-2,2'bis (p-clorofenil) etano
DRX	Difração de Raios-X
DQO	Demanda química de oxigênio
EDX	Energia dispersiva de raios-X
FT-IR	Infravermelho por Transformada de Fourier
FZV	Ferro Zero Valente
FZVg	Ferro granular de valência zero
HCH	Hexaclorociclohexano
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
k_{ap}	Constante de velocidade cinética global aparente
k_{SA}	Propriedades eletrônicas da superfície metálica
$k_{SA}Z_h$	Constante de velocidade heterogênea baseada na área superficial
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
nFZV	Nanopartícula de Ferro de Valência Zero
NMS	Nimesulida
NPs	Nanopartículas
POA	Processo Oxidativo Avançado
QUI	Quitosana
SIL	Sílica
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
Z_h	Frequência de colisão
$\Delta\nu$	Estiramentos do Infravermelho por Transformada de Fourier

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO GERAL	1
I.1. Problemática da contaminação ambiental	1
I.2. Contaminantes emergentes.....	2
I.3. Rotas de entrada de fármacos no meio ambiente	2
I.4. Contaminantes emergentes no meio ambiente	4
I.5. Fármacos nitrofurânicos.....	5
I.5.1. Nimesulida	5
I.6. Remoção dos fármacos por Tratamentos convencionais e avançados.....	6
I.6.1. Tratamentos convencionais.....	6
I.6.2. Tratamentos avançados	7
I.6.2.1 Processo Oxidativo Avançado – POA	7
I.6.3. Processos Redutivos.....	10
I.6.3.1. Empregando-se o Ferro de Valência Zero.....	10
I.6.3.2. Empregando-se Ferro de Valência Zero nanoparticulado.....	12
I.6.3.3. Empregando-se Ferro de Valência Zero nanoparticulado estabilizadas	14
I.6.3.3.1. Quitosana.....	14
I.6.3.3.2. Sílica.....	15
I.6.3.4. Empregando-se nanopartículas bimetálicas de Ferro de Valência Zero	16
I.7. REFERÊNCIA	18
CAPÍTULO II - OBJETIVOS.....	27
II.1. Objetivo Geral	27
II.1.1. Objetivos Específicos	27
CAPÍTULO III – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Ni-Fe ESTABILIZADAS COM SÍLICA (Ni- Fe/SIL) PARA REMOÇÃO DE NIMESULIDA EM SOLUÇÕES AQUOSAS	28

III.1. INTRODUÇÃO	30
III.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
III.2.1. Reagente.....	32
III.2.2. Materiais e equipamentos.....	32
III.2.3. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas contendo Fe e Ni suportadas em sílica.....	33
III.2.4. Caracterização das Nanopartículas	33
III.2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	33
III.2.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET.....	34
III.2.4.3. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS	34
III.2.4.4. Difração de Raio-X.....	34
III.2.4.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho em modo de Transmitância (FTIR) ...	34
III.2.4.6. Espectroscopia Mössbauer.....	34
III.2.4.7. Área Superficial BET.....	35
III.2.5. Remoção da Nimesulida pelo sistema Ni-Fe/SIL.....	35
III.2.5.1. Preparação da solução padrão de NMS.....	35
III.2.5.2. Preparação da solução estoque de NMS	35
III.2.5.3. Sistema de Degradação da NMS.....	35
III.2.5.3.1. Eficiência de diferentes materiais na remoção da NMS	36
III.2.5.3.2. Efeito da variação da porcentagem de NiNO ₃	36
III.2.5.3.3. Efeito da variação da concentração inicial de NMS	37
III.2.5.3.4. Efeito da Variação das bNPs Ni-Fe/SIL	37
III.2.5.3.5. Efeito da velocidade de agitação.....	37
III.2.5.3.6. Efeito da atmosfera N ₂	37
III.2.5.4. Análises de degradação das amostras tratadas.....	37
III.2.5.4.1. Espectroscopia de UV-Vis.....	37
III.2.5.4.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	38
III.2.5.4.3. Análise dos subprodutos de remoção da NMS pelas bNPs 8%Ni-Fe/SIL.....	38

III.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
III.3.1. Síntese e caracterização das Nanopartículas Bimetálicas de Ferro estabilizadas com Sílica.....	38
III.3.1.1. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas de Ferro estabilizadas com Sílica	38
III.3.1.2. Difração de Raio-X.....	41
III.3.1.3. Análise Morfológica – MEV e MET	43
III.3.1.4. Análise composicional – EDS	49
III.3.1.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho - FTIR	51
III.3.1.6. Área superficial específica – BET	53
III.3.1.7. Espectroscopia Mössbauer	54
III.3.2. Remoção da NMS pelo sistema de Ni-Fe/SIL.....	55
III.3.2.1. Efeito da variação da porcentagem de Ni.....	57
III.3.2.2. Efeito da velocidade de rotação.....	60
III.3.2.3. Efeito da variação da dosagem das bNPs 8%Ni-Fe/SIL	62
III.3.2.4. Efeito da variação da concentração inicial de NMS.....	64
III.3.2.5. Análise teórica da taxa de remoção da NMS.....	65
III.3.2.6. Influência do oxigênio dissolvido na taxa de remoção de NMS	67
III.3.2.7. Eficiência de diferentes materiais na remoção de NMS.....	68
III.3.2.8. Estudo dos subprodutos de remoção da NMS pelas bNPs Fe-Ni/SIL.....	70
III.4. CONCLUSÃO	72
III.5. REFERÊNCIA	73

CAPÍTULO IV – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Ni-Fe ESTABILIZADAS COM QUITOSANA (Ni-Fe/QUI) PARA REMOÇÃO DE NIMESULIDA EM SOLUÇÕES AQUOSAS.....	80
IV.1. INTRODUÇÃO	82
IV.2. MATERIAIS E MÉTODOS	84

IV.2.1. Reagentes	84
IV.2.3. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas contendo Fe e Ni suportadas em quitosana..	85
IV.2.4. Caracterização das Nanopartículas	85
III.2.5. Sistema de Degradação da NMS	86
IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
IV.3.1. Síntese e caracterização das Nanopartículas Bimetálicas de Ferro estabilizadas com Quitosana	87
IV.3.1.1. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas de Ferro estabilizadas com Quitosana	87
IV.3.1.2. Difração de Raio-X.....	88
IV.3.1.3. Análise Morfológica – MEV e MET	90
IV.3.1.4. Análise composicional – EDS	94
IV.3.1.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho – FTIR	96
IV.3.1.6. Área superficial específica – BET	97
IV.3.1.7. Espectroscopia Mössbauer.....	99
IV.3.2. Remoção da NMS pelo sistema de 17%Ni-Fe/QUI	100
IV.3.2.1. Efeito da variação da %Ni nas bNPs Ni-Fe/QUI.....	102
IV.3.2.3. Efeito da variação da dosagem das bNPs 17%Ni-Fe/QUI	106
IV.3.2.4. Efeito da variação da concentração inicial de NMS	108
IV.3.2.5. Análise teórica da taxa de remoção da NMS	110
IV.3.2.6. Influência do oxigênio dissolvido na taxa de remoção de NMS	111
IV.3.2.7. Eficiência de diferentes materiais na remoção de NMS	112
IV.3.2.8. Estudo dos subprodutos de remoção da NMS pelas bNPs Fe-Ni/QUI.....	114
IV.4. CONCLUSÃO	115
IV.5. REFERÊNCIA.....	116
CAPÍTULO V – CONCLUSÃO FINAIS.....	121

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO GERAL

I.1. Problemática da contaminação ambiental

O desenvolvimento das cidades sem um correto planejamento ambiental e a evolução dos processos industriais acarretou num acréscimo da poluição doméstica e industrial, criando condições ambientais inadequadas e propiciando o desenvolvimento de doenças, poluição do ar e sonora, aumento da temperatura global, contaminação da água subterrânea, entre outros problemas (SOEIRA, 2007; LI et al., 2011).

Embora exista uma preocupação universal em se evitar episódios de contaminação ambiental e esforços tenham sido feitos para reduzir as emissões decorrentes das atividades humanas, é praticamente impossível evitar contaminações ambientais, principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes. A contaminação ocorre quando alguma substância estranha ao meio está presente (SOEIRA, 2007; ROCHA, 2009).

O consumo mundial de produtos farmacêuticos vem aumentando cada vez mais, sendo detectados em efluentes e águas superficiais, gerando preocupação em relação ao seu impacto prejudicial no ambiente e na saúde humana (SANTOS et al., 2013).

Segundo o Manual de Saneamento (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE, 2015), as formas de poluição da água são várias, de origem natural ou como resultado das atividades humanas. Existem essencialmente três situações de poluição, cada uma é característica do estágio de desenvolvimento social ou industrial: (i) Primeiro estágio: poluição patogênica. Nesse estágio, as exigências quanto à qualidade da água são relativamente pequenas, tornando-se comuns as enfermidades veiculadas pela água. O uso de estações de tratamento de água e sistemas de adução pode prevenir os problemas sanitários nesse estágio. (ii) Segundo estágio: poluição total. Esse estágio define-se como aquele em que os corpos receptores tornam-se realmente afetados pela carga poluidora que recebem (expressa como sólidos em suspensão e consumo de oxigênio). Esse estágio normalmente ocorre durante o desenvolvimento industrial e o crescimento das áreas urbanas. Os prejuízos causados ao corpo receptor e, em consequência, à população podem ser reduzidos com a implantação de sistemas eficientes de tratamento de água e de esgotos. (iii) Terceiro estágio: poluição química. Esse estágio é o da poluição insidiosa, causada pelo contínuo uso da água. O consumo de água aumenta em função do aumento da população e da produção industrial. A poluição descarregada nos rios está cada vez maior e mais diversificada.

I.2. Contaminantes emergentes

Dentre os poluentes citados no terceiro estágio, têm-se os poluentes emergentes, que são substâncias químicas que usamos no nosso dia-a-dia, tais como produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, indicadores de atividade antrópica, subprodutos industriais, hormônios naturais e drogas ilícitas (VALSECCHI et al., 2015).

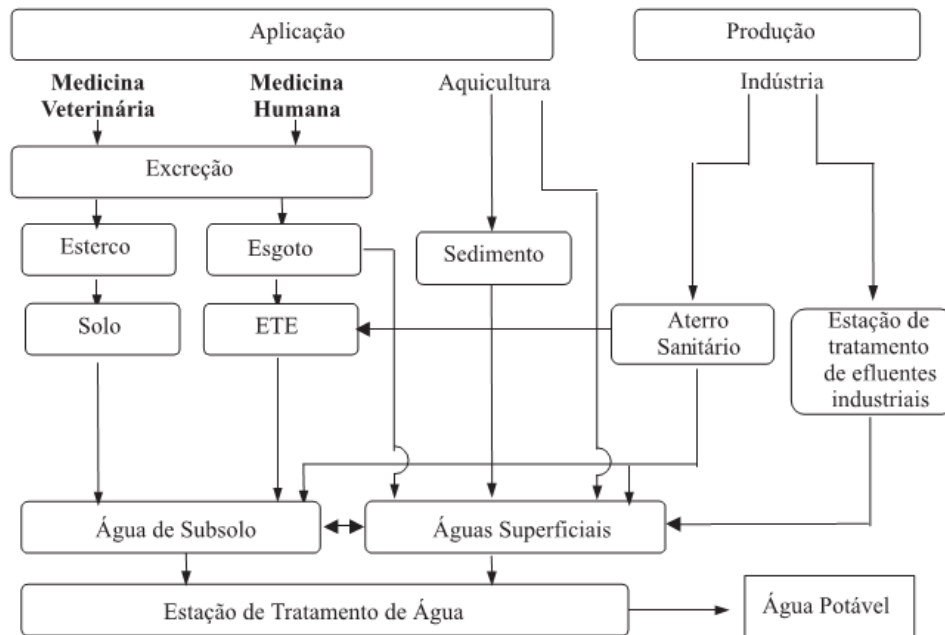
Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), contaminantes emergentes são “poluentes (bióticos ou abióticos) que, atualmente, não são incluídos em programas de monitoramento e que podem se tornar candidatos para legislações futuras, dependendo de pesquisas sobre (eco)toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público e dados sobre sua ocorrência em vários compartimentos ambientais” (USEPA, 2011).

Uma grande quantidade de fármacos, considerados poluentes emergentes, de diferentes classes é consumida anualmente em todo o mundo. Esses compostos farmacêuticos incluem antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos, drogas contraceptivas e outros mais. Depois do uso, esses compostos são parcialmente metabolizados e excretados na urina e fezes, e subsequentemente entram nas estações de tratamento de esgoto (ETE), onde são tratados, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente. Entretanto, tem sido mostrado que alguns desses fármacos não são completamente removidos nas ETEs (GEBHARDT; SCHRÖDER, 2007; TERNES, 1998). Como resultado, esses compostos são encontrados em efluentes de ETEs, assim como em águas superficiais e subterrâneas (SACHER et al., 2001).

I.3. Rotas de entrada de fármacos no meio ambiente

A principal rota de entrada de fármacos e seus metabólitos no ambiente é a excreção de animais ou de seres humanos. Sendo, portanto, despejados em estação de tratamento de esgoto doméstico para posteriormente as estações de tratamento de água, ou diretamente em rios, lagos e oceanos. Os efluentes das indústrias farmacêuticas, efluentes rurais, a presença de fármacos no esterco animal utilizado para adubação de solos e a disposição inadequada de fármacos após expiração do prazo de validade, são vias de contaminação ambiental por fármacos que também devem ser levadas em consideração (SCHEYTT et al., 2006; ZHANG et al., 2015; UMAR et al. 2010). Na Fig. I.1 está apresentado um esquema das possíveis rotas dos fármacos no meio ambiente.

Figura I.1 - Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente



Fonte: BILA et al., 2003

No Brasil, ainda presencia-se outra realidade. Segundo pesquisa publicada em 2010 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), referente a 2008, pouco mais da metade dos municípios brasileiros (55,2%) tem serviço de esgotamento sanitário por rede coletora, que é o sistema apropriado. É importante salientar que a estatística de acesso à rede coletora de esgoto refere-se apenas à existência do serviço no município, sem considerar a extensão da rede, a qualidade do atendimento, o número de domicílios atendidos, e se o esgoto, depois de recolhido, é devidamente tratado.

Apenas 1/3 dos municípios brasileiros faziam, em 2008, tratamento do esgoto recolhido (IBGE, 2008). Com isso, 34,8 milhões de pessoas não são beneficiadas por coleta de esgoto, mesmo considerando que o município possua rede coletora de esgoto, ou quando esta atende pelo menos a um distrito, ou parte dele, independente da extensão da rede ou do número de ligações.

Uma vez que os resíduos dos fármacos ou seus metabólitos estão no meio aquático, podem seguir vários destinos, dependendo de suas características estruturais e físico-químicas, como biodegradabilidade, lipofilicidade e fotossensibilidade. Persistindo no meio, podem comprometer a qualidade dos recursos hídricos e desencadear um desequilíbrio do ecossistema aquático e também gerar problemas à saúde do homem e dos animais (MELO et al., 2009).

I.4. Contaminantes emergentes no meio ambiente

Pesquisas no campo de análises químicas foram realizadas em vários países comprovando a existência de fármacos em concentrações de nanogramas por litro (ng L^{-1}) a microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) no meio ambiente. Ternes et al. (1998), identificaram a ocorrência de 36 fármacos diferentes em diversos rios na Alemanha, dentre os quais estão antilipidêmicos, analgésicos-antipiréticos, anti-inflamatórios e anti-hipertensivos. No Reino Unido, estudos realizados por Waggott (1981) e Richardson & Bowron (1985) revelaram a presença de fármacos em concentrações maiores que um micrograma por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) no meio aquático. Na Itália, Calamari et al. (2003) detectaram a presença de 18 fármacos em 8 estações de tratamento de esgoto ao longo dos rios. Zuccato et al (2005) observaram, em 9 estações de tratamento de esgoto fármacos como o floxacino, furosemida, atenolol, hidroclorotiazida, carbamazepina, ibuprofeno, benzafibrato, eritromicina, lincomicina, e claritromicina. Papageorgiou et al. (2016) realizaram um estudo de ocorrência e remoção de 55 produtos farmacêuticos multi-classe e produtos de higiene pessoal. O estudo foi realizado na estação de tratamento de águas residuais de Volos, Grécia. As concentrações máximas dos produtos investigados variaram entre 21 ng L^{-1} e 15.320 ng L^{-1} nos afluentes e entre 18 ng L^{-1} e 9965 ng L^{-1} nos efluentes. A maioria dos produtos detectados foi o diurético furosemida, o beta-bloqueador atenolol e metoprolol, os analgésicos paracetamol, a nimesulida, ácido salicílico e diclofenaco e o estimulante psicomotor cafeína. A avaliação das eficiências de remoção demonstrou que a ETE não é capaz de remover eficientemente a mistura complexa dos produtos investigados.

O Brasil é um dos maiores consumidores de fármacos do mundo, juntamente com Estados Unidos, França e Alemanha (STUMPF et al., 1999). Ternes et al. (1999) encontraram estrogênios naturais e contraceptivos sintéticos na estação de tratamento de efluentes (ETE) da Penha, Rio de Janeiro. Em rios no Estado do Rio de Janeiro, Stumpf et al. (1999) detectaram a presença de resíduos de drogas como diclofenaco, ácido clofíbrico e naproxeno. Montagner e Jardim (2011) investigaram 15 contaminantes emergentes na bacia do rio Atibaia, principal manancial de abastecimento público da cidade de Campinas-SP, Brasil., como: acetoaminofenol, ácido salicílico, diclofenaco, ibuprofeno, cafeína, 17β -estradiol, estrona, progesterona, 17α -etinilestradiol, levonorgestrel, dietilftalato, dibutilftalato, 4-octilfenol, 4-nonilfenol e bisfenol A. Dentre os 15 contaminantes emergentes estudados, 10 foram detectados em pelo menos uma amostra. A menor concentração determinada foi de $0,096 \mu\text{g L}^{-1}$ para o diclofenaco e a maior foi de $127 \mu\text{g L}^{-1}$ para cafeína. A presença dessas

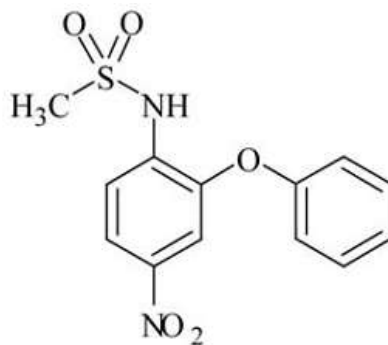
substâncias em águas naturais está predominantemente correlacionada à poluição de águas residuais municipais.

Diferentes estudos realizados na última década têm mostrado que um dos grupos mais comumente encontrado nos efluentes, nas águas de rios e até mesmo em água potável, é o dos anti-inflamatórios não esteroides (AINEs). Isso ocorre porque esse grupo de fármacos é largamente utilizado contra dores leves a moderadas e contra dores reumáticas. Além disso, alguns deles podem ser vendidos sem prescrição médica (FARRÉ et al., 2008). Dentre os AINEs de maior consumo estão: dipiriona, paracetamol, ibuprofeno, nimesulida, o naproxeno, etc.

I.5. Fármacos nitrofurânicos

Dentre a classe dos AINEs, a nimesulida se destaca por fazer parte da classe dos nitrofuranos. A presença do grupo nitro em fármacos aumenta a potencialidade de toxicidade dos mesmos. O grupo nitro está presente em uma variedade de substâncias das classes terapêuticas como, como por exemplo, a nimesulida (NIM), conforme mostra a Fig. I.2.

Figura I.2 - Estrutura química da nimesulida



Fonte: BRASIL, 2010

I.5.1. Nimesulida

A NIM, N-(4-nitro-2-fenoxifenil)metanossulfonamida, é um fármaco anti-inflamatório não esteroide (AINE) da classe química das alquilsulfonamidas. Diferentemente da maioria dos AINEs que tenham um grupo ácido carboxílico, o caráter ácido fraco da nimesulida é atribuído à presença do grupo metanossulfonamida (DELLIS et al., 2007; BRASIL, 2010; GOUVEIA, 2011; PEREIRA et al., 2011). É um pó cristalino amarelo claro, praticamente inodoro, praticamente insolúvel em água e solúvel em soluções de hidróxidos alcalinos (KOVÁŘIKOVÁ et al., 2003; BRASIL, 2010).

A nimesulida é um dos anti-inflamatórios mais prescritos por apresentar melhor eficácia sobre medicamentos similares como ibuprofeno, diclofenaco e piroxicam. Encontra-se atualmente comercializada em cerca de 50 países de todo o mundo, sob diferentes nomes de marca (RAINSFORD, 2005; KOVARÍKOVÁ et al., 2003; BABUPONNUSAMI et al., 2014). Ela possui inibidor de COX-2, que inibe a enzima ciclooxigenase (COX), envolvida na biossíntese de prostaglandina, característica de fármacos anti-inflamatórios (HEMMATEENAJED et al., 2008). E, por possuir menor acidez (pKa 6,9), causa menos problemas gástricos quando comparado aos demais (RABASSEDA 1997). Devido a estas vantagens, ela está entre os dez medicamentos mais vendidos do Brasil (LIMA et al., 2013).

Por pertencer ao grupo dos nitrofurânicos, a NIM apresenta atividade estrogênica e também é considerada um cancerígeno secundário, devido à alteração no DNA (BOSQUESI et al., 2008).

I.6. Remoção dos fármacos por Tratamentos convencionais e avançados

I.6.1. Tratamentos convencionais

Os tratamentos de efluentes podem ser por via biológica, física ou química. Os processos biológicos têm como principal objetivo a remoção das matérias orgânicas presentes no efluente, usualmente medidos na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT). Esses processos são bastante utilizados, pois permitem o tratamento de grandes volumes de efluente, possibilitam alta taxa de remoção e possuem custos relativamente baixos (FREIRE et al., 2000).

Os processos biológicos podem ser divididos em dois tipos: aeróbico e anaeróbico. No processo biológico aeróbico o oxigênio molecular está envolvido na conversão de resíduos orgânicos a dióxido de carbono (CO₂), já os processos anaeróbicos são realizados por meio de hidrólise e possibilitam a conversão dos resíduos orgânicos a metano, CO₂ e água (H₂O). Esses processos geralmente são utilizados juntamente com outros processos, como os físicos, de modo a obter maior eficiência nos tratamentos. Porém esses processos não são eficazes para a degradação de compostos recalcitrantes que podem ser tóxicos aos micro-organismos (RIZZO, 2005; CHAN et al., 2009).

Os processos físicos geralmente são utilizados como um pré-tratamento, pois não são capazes de degradar ou remover os contaminantes, são sistemas não destrutivos. Nesse processo, eles são apenas transferidos para uma nova fase. Envolvem separação de fases

(sedimentação, decantação, filtração), transição de fases (destilação, evaporação), transferência de fases (adsorção, extração por solventes) e separação molecular (hiperfiltração, osmose reversa). Apesar de serem bem úteis como pré-tratamento não são eficientes para degradação de poluentes (FREIRE et al., 2000; MELO et al., 2009).

Para a remoção dos poluentes utiliza-se processos biológicos, porém estes também não são capazes de degradar alguns contaminantes, como os emergente. Assim, torna-se necessário o uso de processos químicos quando o interesse é a remoção ou degradação desses compostos (KUNZ et al., 2002; SOEIRA, 2007).

Os processos químicos vêm se tornando alvo de interesse dos pesquisadores, devido à capacidade de promover a degradação ou remoção de contaminantes recalcitrantes. Os processos em destaque nas pesquisas, devido a boa eficiência são os processos oxidativos avançados (POA) (MELO et al., 2009) e os processo redutivos (DIEN et al., 2013; LI et al., 2013).

I.6.2. Tratamentos avançados

I.6.2.1 Processo Oxidativo Avançado – POA

Os POAs são processos baseados na geração do radical hidroxila livre - (OH^\bullet) que tem alto poder oxidante, são extremamente reativos e pouco seletivos. Essas espécies ativas reagem rapidamente com as moléculas orgânicas e indiscriminadamente, tanto por adição à dupla ligação quanto por absorção do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. Ocorre a seguir uma série de reações de degradação, resultando principalmente em dióxido de carbono e água (BRITTO et al., 2008). Os POAs promovem a degradação do contaminante e não apenas a transferência de uma fase para outra (GULTEKIN et al., 2007).

Esses radicais são capazes de oxidar diversos compostos orgânicos devido o seu potencial de redução padrão de 2,8 V, Eq. I.1 (RIBEIRO et al., 2015). O radical hidroxila não é seletivo, atacando assim, diversos grupos de produtos químicos orgânicos convertendo-os em produtos intermediários menos complexos e menos prejudiciais. O ataque do radical hidroxila a compostos orgânicos pode promover também a mineralização destes compostos a CO_2 e água, sendo o CO_2 o produto final mais estável da oxidação química (GULTEKIN et al., 2007).



Existem diferentes processos para a geração dos radicais hidroxila, possibilitando a escolha do processo mais viável para a degradação de um contaminante específico. Os processos Fenton, foto-Fenton e ozonização, são alguns dos processos que geram o radical hidroxila.

Os processos Fenton e foto-Fenton utilizam como agente redutor o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pois é um oxidante muito forte. O processo de ozonização tem como oxidante o ozônio (NEYENS, 2003).

No processo Fenton o H_2O_2 reage com os íons Fe^{2+} , provenientes de sais de ferro adicionados à solução, promovendo assim, uma sequência de reações que levam a formação dos radicais hidroxilas, sendo a reação principal a reação apresentada na Eq. I.2 (BOKARE et al., 2014).

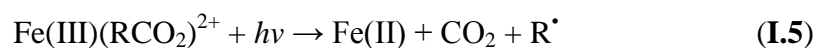


Os radicais hidroxilas formados oxidam os compostos orgânicos (RH) por captação de prótons, produzindo radicais orgânicos (R^\bullet), que são altamente reativos e podem ser futuramente oxidados, como mostra a Eq. I.3 (NEYENS, 2003).



O processo foto-Fenton é a realização do processo Fenton em presença de radiação UV, favorecendo a formação dos radicais hidroxila e conseqüentemente tornando o processo de degradação mais eficiente, quando comparado ao processo Fenton (BABUPONNUSAMI et al., 2014).

Os radicais hidroxila são formados a partir das reações que ocorrem no processo Fenton, da foto catalisação do H_2O_2 , da reação de foto redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} e a foto-descarboxilação de carboxiats férrico, representados nas Eqs. I.4 a I.6 (KAVITHA et al., 2004; UMAR et al., 2010).



No processo Fenton, é formado íons Fe^{3+} que são precipitados e formam lodos contaminados, já no processo foto-Fenton, os íons Fe^{3+} são reduzidos e, conseqüentemente, ocorre redução do volume de lodo produzido quando comparado ao processo Fenton (UMAR et al., 2010).

O processo de ozonização utiliza o ozônio como oxidante, pois assim como o peróxido de hidrogênio, é um poderoso oxidante. O ozônio é produzido por um método de descarga elétrica em presença de ar e oxigênio (AUGUSTINA et al., 2005). O ozônio é decomposto em radicais hidroxilas que são mais reativos que o próprio ozônio e possibilitam maior degradação de contaminantes, além disso, o ozônio é altamente seletivo, portanto degrada uma quantidade limitada de contaminantes (GUNTEN, 2003a).

A degradação de contaminantes pelo processo de ozonização ocorre por meio de duas vias: (i) a reação direta com o ozônio e (ii) a reação com os radicais hidroxila produzidos (RIBEIRO et al., 2015). Porém, esse processo, na maioria das vezes, não é capaz de mineralizar os contaminantes e ocorre a formação de subprodutos. Os subprodutos orgânicos são formados a partir da oxidação da matéria orgânica presente na matriz, sendo aconselhada a filtração biológica após a ozonização. Alguns compostos como os bromatos não são degradados e permanecem na água (GUNTEN, 2003b).

Existem diversos estudos relatando o uso de POAs na degradação de fármacos em geral. Quero-Pastor et al. (2014) estudaram a degradação do ibuprofeno (IBP), um dos principais e mais utilizados AINEs, e do ácido clofíbrico (CLF) que é um metabolito de clofibrato, usado principalmente para reduzir os níveis de lipoproteínas ricas em triglicérides e aumentar os níveis do colesterol HDL. Para a degradação da mistura do IBP e do CLF o processo de ozonização foi realizado de forma direta, com aplicação direta de ozônio (O_3) e através da combinação do ozônio com o peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). Ambos os processos mostraram-se eficientes na degradação com remoção de 95% em 10 min de reação e 99% em 2,5 min de reação, utilizando-se os processos de O_3 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, respectivamente. Estudos semelhantes foram desenvolvidos por Illés et al. (2014) e Zwiener et al. (1999).

Os AINEs também podem ser degradados pela utilização do processo foto-Fenton, como foi realizado por Méndez-Arriaga et al. (2010), que propôs a degradação de IBP utilizando os processos Fenton e foto-Fenton. Observou que ambos os processos são eficientes, a remoção de IBP foi de 60% e 80% após 120 min de reação, utilizando-se Fenton

e foto-Fenton, respectivamente. Estudos com processos Fenton e foto-Fenton também foram realizados por Loaiza-Ambuludi, et al. (2014) e Méndez-Arriaga, et al. (2009).

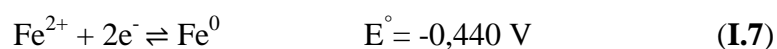
Os processos oxidativos avançados são considerados processos simples, pois podem ser realizados à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, porém não são capazes de degradar todos os contaminantes; alguns não são degradados e outros não são mineralizados, formando subprodutos durante a reação. Além disso, a degradação pode gerar subprodutos mais tóxicos e recalcitrantes (FREIRE et al., 2000; MELO et al., 2009). Em relação ao custo, tem-se elevado custo operacional, devido principalmente à elevada demanda energética, custo com reagentes e remoção da lama para a realização dos processos oxidativos (WANG et al., 2015). Considerando-se essas limitações, tem-se que os processos redutivos são uma alternativa para o tratamento de efluentes e observa-se uma grande tendência do uso das nanopartículas de ferro-zero valente.

I.6.3. Processos Redutivos

I.6.3.1. Empregando-se o Ferro de Valência Zero

Os processos redutivos tem como base o uso de metais elementares para a redução de contaminantes, por meio de interação física. O ferro têm sido o metal mais utilizado, pois é o quarto elemento mais abundante da terra, é de fácil obtenção e portanto baixo custo. Em adição, não é tóxico ao meio ambiente (FU et al., 2014; SOEIRA, 2007; PINTO, 2011).

O ferro metálico é um agente redutor relativamente forte, pois apresenta potencial padrão de redução igual a -0,440 V, como mostra a Eq. I.7.

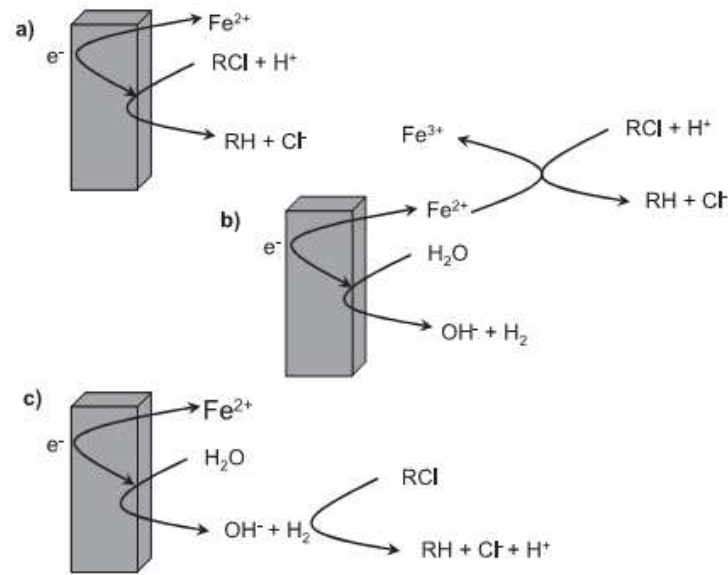


Assim, o ferro-zero valente (FZV) vem sendo utilizado para a degradação de ambientes contaminados, de modo que o FZV é oxidado a Fe^{2+} e promove a redução de compostos orgânicos como os organoclorados e nitroaromáticos (PEREIRA et al., 2005).

O ferro granular de valência zero (FZVg) vem sendo utilizado em barreiras reativas permeáveis, onde os contaminantes são removidos ou imobilizados à medida que a água subterrânea flui através do meio reativo (GONG et al., 2015).

As reações ocorridas na superfície do FZVg envolvem o transporte de massa, a adsorção e reação na superfície do ferro. Segundo Pereira et al. (2005) existem três rotas de desalogenação dos organoclorados pelo FZV, como mostrado na Fig. I.3.

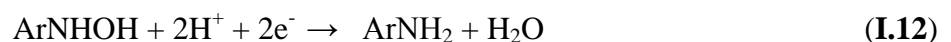
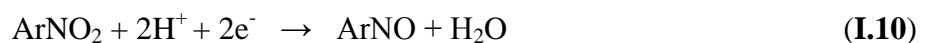
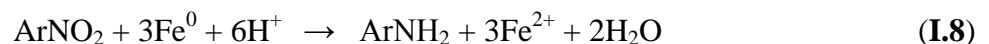
Figura I.3 - Rotas de desalogenação de organoclorados



Fonte: PEREIRA et al., 2005.

Na primeira rota, ocorre a desalogenação através da transferência direta de elétrons do FZVg para contaminante alvo; na segunda, a reação ocorre com o Fe^{2+} produzido pela corrosão do FZVg e a terceira rota ocorre somente na presença de catalisadores que atuam capturando o H_2 produzido também pela corrosão do FZVg em água. A presença de H_2 pode inibir as reações de redução dos compostos alvo.

Os nitroaromáticos podem ser reduzidos na superfície do FZVg às aminas correspondentes. A redução do grupo nitro envolve a transferência de seis elétrons do ferro metálico para a molécula ser reduzida, como, por exemplo, o nitrobenzeno (ArNO_2) (Eq. I.8). A reação global consiste na soma de uma série de reações que envolvem tanto a oxidação do metal (Eq. I.9) quanto a sequência de redução do nitroaromático à nitrobenzeno (ArNO), fenilhidroxilamina (ArNHOH) e, como produto final da reação, a fenilamina (ArNH_2) (Eq. I.10 a I.12) (SCHERER et al., 2000).



Porém, essas barreiras apresentam algumas limitações como: baixa reatividade, devido à presença de uma camada de óxido no FZV, faixa de pH estreita, perda de permeabilidade devido à precipitação de hidróxidos e carbonatos de metais e a passividade do FZVg a partir de alguns contaminantes (NOUBACTEP, 2015).

Para minimizar esses problemas e aumentar a reatividade do material, as seguintes medidas podem ser realizadas: remover as camadas de óxidos realizando um pré tratamento do FZVg, reduzir o tamanho do material de modo a aumentar a área superficial, produzir materiais bimetálicos que aumenta a eficiência da degradação, utilizar materias estabilizantes durante a síntese, de modo a aumentar a estabilidade.

I.6.3.2. Empregando-se Ferro de Valência Zero nanoparticulado

O uso de nanopartículas de ferro de valência zero (nFZV) para a remediação de ambientes contaminados tem despertado bastante interesse e impulsionado a realização de vários estudos com o objetivo de qualificar e quantificar a eficiência desse material (CHEKLI et al., 2016).

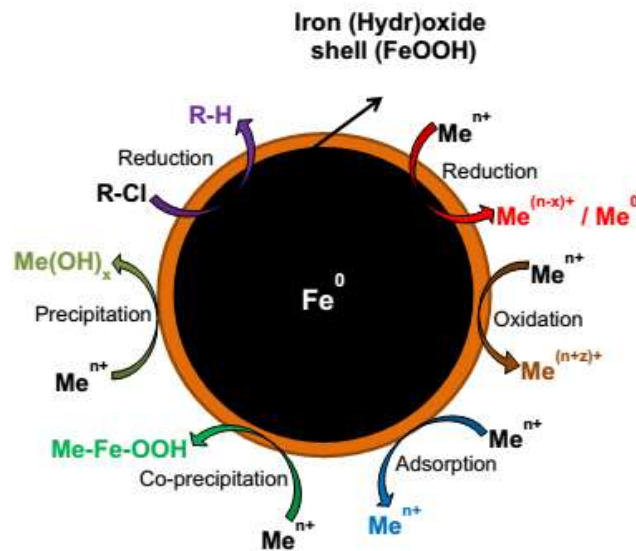
Os materiais de degradação em escala nanométrica possibilitam uma maior mobilidade em meios ambientais e flexibilidade na aplicação desejada, facilitando o seu uso (SUN et al., 2006). Devido ao seu pequeno tamanho, esses materiais podem ser injetados diretamente na área de interesse, realizando assim, um tratamento *in situ* (CHEKLI et al., 2016). Para que o tratamento *in situ* seja viável, é necessário que o material a ser utilizado apresente algumas características como: alta reatividade, elevada mobilidade em meios porosos, elevada longevidade reativa após injeção e baixa toxicidade para o meio ambiente (CHEKLI et al., 2016).

Os nanomateriais apresentam tamanho pequeno e maior quantidade de átomos na superfície, aumentando a tendência em adsorver, interagir e reagir com outros átomos, moléculas e complexos para conseguir a estabilização da carga (CRANE et al., 2012). Quanto menor for o material, maior será a área superficial ativa e conseqüentemente maior a reatividade.

As nFZV possuem um núcleo de ferro de valência zero encapsulada por uma casca fina de óxidos e hidróxidos de ferro, como ilustrado na Fig. I.4. A presença da camada de óxidos diminui a reatividade das nanopartículas, mas não as impedem totalmente, pois o núcleo atua como uma fonte de elétrons e exerce um caráter redutor. A casca de óxidos

promove a adsorção dos contaminantes, através de interações eletrostáticas e complexação na superfície (LIU et al., 2016).

Figura I.4 - Estrutura das nanopartículas de ferro-zero e vários mecanismos para a remoção de metais e compostos clorados



Fonte: O'CARROL et al., 2013.

Estudos revelam a eficiência do uso das NPs de ferro zero para a degradação de fármacos. Machado et al. (2013) realizaram a síntese de NPs de ferro (nFZV) utilizando extrato de produtos naturais como substituinte do NaBH_4 , produzindo então as chamadas nFZV verdes. Essas NPs foram então utilizadas para a degradação de IBP, obtendo 65% de remoção. Fang et al. (2010) realizaram a síntese das NPs de ferro, utilizando licor de resíduos de decapagem do setor de aço. Após a realização da caracterização, confirmou-se que realmente são NPs de ferro, e foram utilizadas para a degradação do antibiótico metronidazol. A porcentagem de remoção obtida foi de 99%, mostrando que o processo é eficiente. Shu et al. (2007) e Fan et al. (2009) também realizaram a síntese de NPs de ferro de valência zero e as utilizaram para a remoção de contaminantes, obtendo resultados satisfatórios.

Existem algumas limitações de reatividade e mobilidade das nanopartículas de ferro em ambientes contaminados, como solos e aquíferos subterrâneos. As limitações podem ser justificadas por: (i) propriedades magnéticas do ferro (as partículas têm uma tendência natural para se agregar, diminuindo a reatividade e mobilidade no ambiente); (ii) formação de precipitados (as nanopartículas sofrem oxidação na superfície formando óxidos e hidróxidos de ferro, limitando as interações diretas entre o ferro-zero e os contaminantes) e (iii)

interações com o ambiente de sub- superfície (através da fixação das nanopartículas em superfícies de minerais e materiais carbonáceos) (CHEKLI et al., 2016).

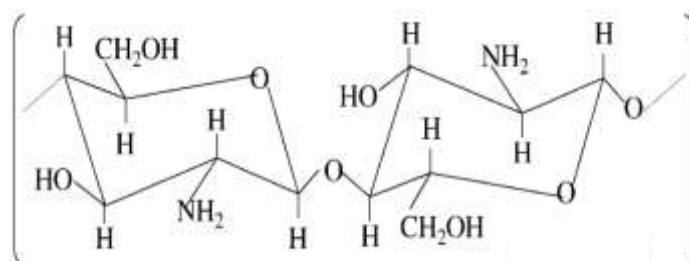
I.6.3.3. Empregando-se Ferro de Valência Zero nanoparticulado estabilizadas

A melhoria da dispersão e da eficiência de reatividade das nanopartículas pode ser alcançada quando se realiza a estabilização dessas. Isso pode ser realizado utilizando-se materiais como a carboximetilcelulose, sílica, quitosana e polímeros. Eles atuam como escudos protetores, diminuindo a atração entre as nanopartículas e conseqüentemente a aglomeração (CRANE et al., 2012; FU et al., 2014).

I.6.3.3.1. Quitosana

A quitosana (QUI) é um polímero extraído da quitina, um polissacarídeo encontrado no exoesqueleto de crustáceos tais como camarão, lagosta e caranguejo. A quitina é o segundo mais abundante polímero natural depois da celulose. A quitosana é composta de unidades de 2-amino-2-deoxi-D-glicose (glicosamina) e 2- acetoamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina). Como mostrado na estrutura da Fig. I.5.

Figura I.5 - Estrutura química da quitosana



Fonte: GUIBAL, 2004.

A QUI apresenta grupos amina em sua estrutura e esses grupos conferem a QUI propriedades únicas, como o comportamento catiônico em soluções ácidas e a afinidade por íons metálicos (GUIBAL, 2005). Os grupos amins justificam o caráter básico da quitosana, sendo, portanto, solúvel em soluções ácidas diluídas (PILLAI et al., 2009).

Devido às suas propriedades únicas, a QUI vêm sendo utilizada em remediação ambiental. Ela pode ser utilizada em ambientes contaminados com metais pesados, os grupos

amina protonados em soluções ácidas atraem eletrostaticamente os ânions dos metais, removendo-os da água. O número de grupos aminas protonados não está necessariamente disponível para a sorção dos metais, alguns grupos aminas podem estar envolvidos em ligações de hidrogênio (GUIBAL, 2004).

A QUI pode ser utilizada também no processo de síntese de materiais para a remediação ambiental, devido à capacidade de sorção de metais. Se utilizada na síntese das nFZV, por exemplo, pode acarretar a diminuição da aglomeração característica desses materiais. Liu et al. (2012) realizaram a remoção de cromo hexavalente de águas contaminadas, utilizando nanopartículas de ferro estabilizadas com quitosana.

Liu et al. (2010) realizaram a síntese das NPs de ferro estabilizadas em esferas de QUI, de modo a obter menor aglomeração das NPs e as utilizaram para promover a redução de cromo (VI) a cromo (III), pois o Cr(VI) é tóxico e o Cr(III) é não tóxico. A síntese realizada proporcionou a formação de esferas de NPs com diâmetro médio de 3,1µm e poro variando entre 9,5 e 108,8 µm. A utilização dessa síntese proporcionou a redução de Cr(VI) a Cr(III) com 100% de eficiência após 50 min de reação. Weng et al. (2013) utilizaram a QUI na síntese de bNPs de Fe/Ni para a degradação de uma mistura contendo amoxicilina e Cd(II). A eficiência de remoção das bNPs estabilizadas com QUI foi de 93% após 60 min de reação.

I.6.3.3.2. Sílica

A sílica (SIL) (SiO_2) é um material que pode ser encontrado em águas subterrâneas, devido ao intemperismo de minerais de silicato da crosta terrestre e vem tornando-se alvo de pesquisa para proteger nanopartículas magnéticas (MILNE et al., 2014).

A SIL forma uma camada envolta do metal, que diminui a atração magnética do mesmo. Além disso, o revestimento com SIL proporciona estabilidade das nanopartículas em solução, facilitam a funcionalização e as protege contra a degradação e oxidação. Portanto, o uso da SIL favorece a não aglomeração das nanopartículas e aumenta a reatividade das mesmas (LI et al., 2011; MENDES 2013; NADEEM et al., 2014).

Zhu et al., (2006) sintetizaram bNPs de ferro zero e paládio utilizando estabilizadores de modo a diminuir a aglomeração das bNPs e estabilizá-las. Foram utilizadas a QUI e a SIL como materiais estabilizadores e as bNPs sintetizadas foram utilizadas para degradar o 1,2,4-triclorobenzeno. As bNPs sintetizadas foram caracterizadas. A SIL e a QUI mostraram-se estabilizadores eficientes, pois proporcionaram menor aglomeração das bNPs.

A degradação foi eficiente, possibilitando degradação de 95% do contaminante em 90 min de reação.

I.6.3.4. Empregando-se nanopartículas bimetálicas de Ferro de Valência Zero

As nanopartículas bimetálicas (bNPs) são constituídas tipicamente por dois metais, sendo que um metal está em maior quantidade, considerado o metal base e é fonte de elétrons, já o segundo metal atua como um catalisador, em pequena quantidade (HAN et al., 2014).

As bNPs surgiram com o objetivo de melhorar a reatividade das nanopartículas, pois estas apresentam propriedades únicas, como a maximização das propriedades eletrônicas, ópticas, catalíticas ou fotocatalíticas que não estão presentes nas nanopartículas (ZALESKA-MEDYNSKA et al., 2015).

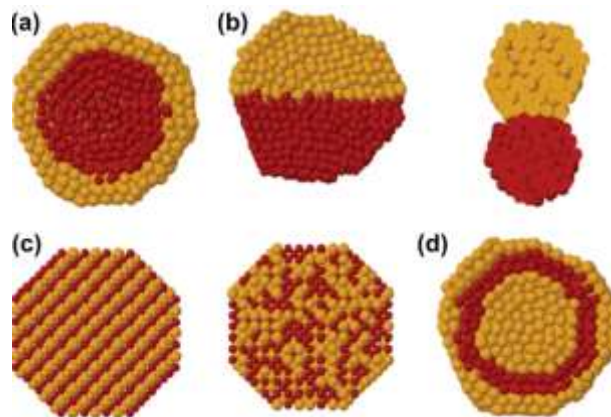
A reatividade dessas nanopartículas depende do tamanho e da morfologia das partículas do metal base, depende também da distribuição física do catalisador e do seu estado químico (HAN et al., 2014).

As bNPs podem ter morfologia diferentes, isso ocorre de acordo com os métodos e as condições da síntese realizada. As nanopartículas podem ser obtidas com estruturas em forma de esferas, tubos e cubos, por exemplo. A estrutura dessas nanopartículas é definida pelos modos de distribuição dos dois metais e podem ser com núcleo e camadas segregadas, heteroestrutura, intermetálico ou em estrutura de liga, e estrutura núcleo-concha, como ilustrado na Fig. I.6 (LIU et al., 2014; ZALESKA-MEDYNSKA et al., 2015).

Segundo Zaleska-Medynska et al. (2015) e Liu et al. (2014), a estrutura das nanopartículas depende da natureza dos metais utilizados e de alguns fatores como: (i) resistência da ligação entre os metais, quando as ligações homonucleares são fortes, tendem a estar no centro do aglomerado; se a ligação entre os metais for forte, favorece a formação da estrutura intermetálica, já se a ligação for fraca, favorece a segregação; (ii) energia da superfície dos metais. Em geral, o elemento com uma superfície de energia mais baixa tende a se separar sobre a superfície; (iii) Tamanhos atômicos relativos dos metais. Átomos menores tendem a ocupar o núcleo mais esfericamente confinado; (iv) transferência de carga. A transferência de elétrons do elemento menos eletronegativo para o mais eletronegativo favorece a mistura; (v) Efeitos eletrônicos/magnéticos específicos. Determinados tamanhos,

composições e/ou regime de segregação podem ser estabilizados pela estrutura eletrônica de concha ou por interações elétron-spin.

Figura I.6 - Representação esquemática das nanopartículas bimetálicas com estruturas diferentes. (a) núcleo-concha; (b) heteroestrutura; (c) intermetálico ou em estrutura de liga; e (d) multiconchas



Fonte: ZALESKA-MEDYNSKA et al., 2015.

As bNPs geralmente são sintetizadas pelo método de redução química dos dois metais simultaneamente, utilizando um agente redutor, como, por exemplo, o borohidreto de sódio. Outro método bastante utilizado é a co-redução, onde o metal com potencial redox mais alto é reduzido primeiramente formando um núcleo; em seguida, o metal com potencial redox mais baixo é depositado sobre o núcleo formando um escudo (LIU et al., 2014).

As bNPs surgiram como uma alternativa promissora para a degradação de ambientes contaminados, essas nanopartículas geralmente são sintetizadas utilizando o ferro de valência zero como metal base e metais como paládio e níquel como metal catalisador. O níquel vem sendo bastante utilizado por ser muito mais barato que o paládio e apresentar resultados satisfatórios na remediação de ambientes, como comprovado em Gao et al. (2016).

O ferro é um dos metais mais utilizados como metal base por ser altamente reativo, de fácil utilização, baixo custo e não tóxico. Por ser o metal base, o ferro atua como um doador de elétrons e o níquel atua como um catalisador melhorando a reatividade do ferro. A introdução do segundo metal aumenta a estabilidade e a área da superfície das nanopartículas, impedindo a passivação da superfície do ferro e atuando como catalisador, através da produção de hidrogênio atômico (NASCIMENTO et al., 2016).

Estudos estão sendo realizados utilizando bNPs de Fe para degradação de diferentes contaminantes frente às NPs (LIU et al., 2015; XIE et al., 2014; WENG et al. 2014; SETENI et al. 2013). Gao, et al. (2016) sintetizaram NPs de Fe e bNPs de Fe/Pd e Fe/Ni, possibilitando a comparação da eficiência de remoção de diferentes materiais na degradação de microcistina (MCS). As sínteses foram caracterizadas e observaram-se que as bNPs apresentam maior área superficial que as NPs, proporcionando assim maior reatividade de degradação. O aumento na reatividade foi comprovado com o estudo de remoção da MCS, onde 28,0, 91,7 e 95,1% de MCS foi removido por NPs Fe, bNPs Fe/Ni e bNPs Fe/Pd, respectivamente. Fica evidente que as bNPs são mais eficientes no processo de remoção de MCS.

Bokare et al. (2008) também realizaram estudos de comparação entre NPs de Fe e bNPs Fe/Ni sintetizadas e obtiveram remoção de 90 e 100% de remoção de azo corante Orange G. Comprovando também que as bNPs são mais eficientes que as NPs.

Neste trabalho, as bNPs de Fe/Ni foram sintetizadas, caracterizadas e utilizadas para degradação do fármaco Nimesulida.

I.7. REFERÊNCIA

AUGUSTINA, T. E.; Ang, H.M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.6, p. 264-273, 2005.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.

BOKARE, A. D.; CHIKATE, R. C.; RODE, C. V.; PAKNIKAR, K. M. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 270-278, 2008.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BOSQUESI, P. L.; ALMEIDA, A. E.; BLAU, L.; MENEGON, R. F.; SANTOS, J. L.; CHUNG, M. C. Toxicidade de Fármacos Nitrofurânicos. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica Aplicada**, v. 29, p. 231-238, 2008.

BRASIL. Farmacopéia Brasileira, volume 2 / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010. 904p., 2v/il.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, p. 114-122, 2008.

CALAMARI, D. et al. Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 1241-1248, 2003.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 1-18, 2009.

CHEKLI, L.; BAYATSARMADI, B.; SEKINE, R.; SARKAR, B.; SHEN, A. M.; SCHECKEL, K. G.; SKINNER, W.; NAIDU, R.; SHON, H. K.; LOMBI, E.; DONNER, E. Analytical characterisation of nanoscale zero-valent iron: A methodological review. **Analytica Chimica Acta**, v. 903, p. 13-35, 2016.

CRANE, R. A.; SCOTT, T. B. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 112-125, 2012.

DELLIS, D.; GIAGINIS, C.; TSANTILI-KAKOULIDOU, A. Physicochemical profile of nimesulide. Exploring the interplay of lipophilicity, solubility and ionization. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, p. 57-62, 2007.

DIEN, N. T.; WINDT, W.; BUEKENS, A.; CHANG, M. B. Application of bimetallic iron (BioCAT slurry) for pentachlorophenol removal from sandy soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252-253, p. 83-90, 2013.

FAN, J.; GUO, Y.; WANG, J.; FAN, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 904-910, 2009.

FANG, Z.; QIU, X.; CHEN, J.; QIU, X. Degradation of metronidazole by nanoscale zero-valent metal prepared from steel pickling waste liquor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, p. 221-228, 2010.

FARRÉ, M. First 182 interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples, **Talanta**, v. 76, p. 580-590, 2008.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 194-205, 2014.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Manual De Saneamento. 3. ed. rev. - Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2004. Disponível em: <http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/funasa/capitulo_1.pdf> Acesso em: Setembro de 2015.

GAO, Y.; WANG, F.; WU, Y.; NAIDU, R.; CHEN, Z. Comparison of degradation mechanisms of microcystin-LR using nanoscale zero-valent iron (nZVI) and bimetallic Fe/Ni and Fe/Pd nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 459-466, 2016.

GEBHARDT, W.; SCHRODER. Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography**, v.1160, p.34–43, 2007.

GONG, Y.; TANG, J.; ZHAO, D. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review. **Water Research**, v. 89, p. 309-320, 2015.

GOUVEIA, M. A. **Obtenção e caracterização de dispersões sólidas de Nimesulida**. 2011. 99p. Dissertação (Mestrado em Fármaco e Medicamento) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2011.

GUIBAL, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 71-109, 2005.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43-74, 2004.

GULTEKIN, I.; Ince, N. H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. **Journal of Environment Management**, v. 85, p. 816-832, 2007.

GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, p. 1443–1467, 2003a.

GUNTEN, U. Ozonation of drinkingwater: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**, v. 37, p. 1469–1487, 2003b.

HAN, Y.; YAN, W. Bimetallic nickel-iron nanoparticles for groundwater decontamination: effect of groundwater constituents on surface deactivation. **Water Research**, v. 66, p. 149-159, 2014.

HEMMATEENAJED, B.; JAVIDNIA, K.; SAEIDI-BOROUJENI, M. Spectrophotometric monitoring of nimesulide photodegradation by a combined hard-soft multivariate curve resolution-alternative least square method. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 47, p. 625-630, 2008.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2008. Disponível em : <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf> Acesso em: Outubro de 2015.

ILLES, E.; SZABO, E.; TAKACS, E.; WOJNAROVITS, L.; DOMBI, A.; GAJDA-SCHRANTZ, K. Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: kinetics, transformation products and ecotoxicity, **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 178-184, 2014.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235-1243, 2014.

KOVARÍKOVÁ, P.; MOKRÝ, M.; KLIMES, J. Photochemical stability of nimesulide. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 31, p. 827-832, 2003.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LI, Y.; ZHANG, Y.; LI, J.; SHENG, G.; ZHENG, X. Enhanced reduction of chlorophenols by nanoscale zerovalent iron supported on organobentonite. **Chemosphere**, v. 92, p. 368-374, 2013.

LI, Z.; YUAN, S.; WAN, J.; LONG, H.; TONG, M. A combination of electrokinetics and Pd/Fe PRB for the remediation of pentachlorophenol-contaminated soil. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 124, p. 99-107, 2011.

LIMA, A. B.; CHAVES, S. C.; SILVA, L. M.; PEREIRA, P. F.; RICHTER, E. M.; SANTOS, W. T. P. Determinação de nimesulida por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos. **Química Nova**, v. 36, p. 1296-1302, 2013.

LIU, A.; LIU, J.; HAN, J.; ZHANG, W. Evolution of nanoscale zero-valent (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides. **Journal of Hazardous Materials**, 2016.

LIU, T.; WANG, Z.; ZHAO, L.; YANG, X. Enhanced chitosan/Fe⁰-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 189-190, p. 196-202, 2012.

LIU, T.; ZHAO, L.; SUN, D.; TAN, X. Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v.184, p. 724-730, 2010.

LIU, W.; QUIAN, T.; JIANG, H. Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 448-463, 2014.

LIU, Z.; GU, C.; YE, M.; BIAN, Y.; CHENG, Y.; WANG, F.; YANG, X.; SONG, Y.; JIANG, X. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by attapulgite-supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 298, p. 328-337, 2015.

LOAIZA-AMBULUDI, S.; PANIZZA, M.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Removal of the anti-inflammatory drug ibuprofen from water using homogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 224, p. 29-33, 2014.

MACHADO, S.; STAWINSKI, W.; SLONINA, P.; PINTO, A. R.; GROSSO, J. P.; NOUWS, H. P.; ALBERGARIA, J. T.; DELERUE-MATOS, C. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. **Science of the Total Environment**, v. 461-462, p. 323-329, 2013.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.

MENDES, P. M. F. **Desenvolvimento de magnetolipossomas baseados em magnetite para aplicações na entrega de fármacos antitumorais**. 2013. 100f. Dissertação (Mestrado em Biofísica e Bionanossistemas) – Escola de Ciências, Universidade do Minho, 2013.

MENDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water Research**, v. 44, p. 589-595, 2010.

MENDEZ-ARRIAGA, F.; TORRES-PALMA, R. A.; PETRIER, C.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; PULGARIN, C. Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes. **Water Research**, v. 43, p. 3984-3991, 2009.

MILNE, N. A.; O'REILLY, T.; SANCILOLO, P.; OSTARCEVIC, E.; BEIGHTON, M.; TAYLOR, K.; MULLET, M.; TARQUIN, A. J.; GRAY, S. R. Chemistry of silica scale mitigation for RO desalination with particular reference to remote operations. **Water Research**, v. 65, p. 107-133, 2014.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

NADEEM, K.; ALI A, L.; GUL, I.; RIZWAN, S.; MUMTAZ, M. Effect of silica coating on the structural, dielectric, and magnetic properties of maghemite nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 404, p. 72-77, 2014.

NASCIMENTO, M. A.; LOPES, R. P.; CRUZ, J. C.; SILVA, A. A.; LIMA, C. F. Sulfentrazone dechlorination by iron-nickel bimetallic nanoparticles. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 406-413, 2016.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33-50, 2003.

NOUBACTEP, C. Metallic iron for environmental remediation: A review of reviews. **Water Research**, v. 85, p. 114-123, 2015.

O'CARROLL, D.; SLEEP, B.; KROL, M.; BOPARAI, H.; KOCUR, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Advances in Water Resources**, v. 51, p. 104-122, 2013.

PAPAGEORGIU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Sci. Total Environ**, v. 543(Part A), p. 547-569, 2016.

PEREIRA, A. V.; GARABELI, A. A.; SCHUNEMANN, G. D.; BORCK, P. C. Determinação da constante de dissociação (k_a) do captopril e da nimesulida - Experimentos de Química Analítica para o curso de Farmácia. **Química Nova**, v. 34, p. 1656-1660, 2011.

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

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 641-678, 2009.

PINTO, A. R. C. V. **Remediação de solos contaminados com produtos farmacêuticos – Oxidação / redução química**. 2011. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2011.

QUERO-PASTOR, M.; VALENZUELA, A.; QUIROGA, J. M.; ACEVEDO, A. Degradation of drugs in water with advanced oxidation processes and ozone. **Journal of Environmental Management**, 137, p. 197-203, 2014.

RABASSEDA, X. Safety profile of nimesulide: Ten years of clinical experience. **Drugs Today**, v. 33, p. 41, 1997.

RAINSFORD, K. D. **Nimesulide - Actions and Uses**. Sheffield, Birkhäuser, p. 433, 2005.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M. The fate of pharmaceutical chemicals in the environment. **Journal Pharm. Pharmacol.**, v. 37. p. 1-12, 1985.

RIZZO, R. B. **Tratamento oxidativo e redutivo de efluentes industriais visando a destruição de percloroetileno (PCE) e metil isobutil cetona (MIBK)**. 2005. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.

SACHER, F.; et al. Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. Pharmaceuticals in groundwaters. **Journal of Chromatography A**, v. 938, p. 199 - 210, 2001.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DELERUE-MATOS, C.; PENA, A.; BARCELÓ, D.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 461-462, p. 302-316, 2013.

SCHERER, M. M.; RICHTER, S.; VALENTINE, R. L.; ALVAREZ, P. J. Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 26, n. 4, p. 221-264, 2000.

SCHEYTT, T. J.; MERSMANN, P.; HEBERER, T. Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 83, p. 53-69, 2006.

SETENI, B.; NGILA, J. C.; SIKHWIVHILU, K.; MOUTLOALI, R. M.; MAMBA, B. Dechlorination of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB77) in water, by nickel/iron nanoparticles immobilized on L-lysine/PAA/PVDF membrane. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 66, p. 60-67, 2013.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C.; YU, H. H.; CHEN, W. H. Reduction of an azo dye acid black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, p. 89-97, 2007.

SOEIRA, L. S. **Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos**. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2007.

STUMPF, M. et al., Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil, **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135-141, 1999.

SUN, Y.; LI, X.; CAO, J.; ZHANG, W.; WANG, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 120, p. 47-56, 2006.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **Sci Total Environ**, v. 225, p. 81-90, 1999.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, **Water Research**, v. 32, p. 3245-3260, 1998.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, p. 2113-2121, 2010.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov/esd/bios/pdf/contaminants-biosolids2.pdf>> Acesso em: Outubro de 2015.

VALSECCHI, S.; POLESELLO, S.; MAZZONI, M.; RUSCONI, M.; PETROVIC, M. On-line sample extraction and purification for the LC-MS determination of emerging contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 8, p. 27-37, 2015.

WAGGOTT, A. Trace organic substances in the River Lee Great Britain. **Chemical Water Reuse, Ann Arbor Science**, v. 2, p. 55-99, 1981

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2015.

WENG, X.; LIN, S.; ZHONG, Y.; CHEN, Z. Chitosan stabilized bimetallic Fe/Ni nanoparticles used to remove mixed contaminants-amoxicillin and Cd (II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 27-34, 2013.

WENG, X.; SUN, Q.; LIN, S.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemosphere**, v. 103, p. 80-85, 2014.

XIE, Y.; FANG, Z.; CHENG, W.; TSANG, P. E.; ZHAO, D. Remediation of polybrominated diphenyl ethers in soil using Ni/Fe bimetallic nanoparticles: influencing factors, kinetics and mechanism. **Science of the Total Environment**, v. 485-486, p. 363-370, 2014.

ZALESKA-MEDYNSKA, A.; MARCHELEK, M.; DIAK, M.; GRABOWSKA, E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2015.

ZHANG, H.; ZHANG, P.; JI, Y.; TIAN, J.; DU, Z. Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P25-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1108-1115, 2015.

ZHU, B. W.; LIM, T. T.; FENG, J. Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe(zero-valent) particles supported on chitosan and silica. **Chemosphere**, v. 65, p. 1137-1145, 2006.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment, **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 205-209, 2005.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, p. 1881-1885, 2000.

CAPÍTULO II - OBJETIVOS

II.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do presente estudo foi avaliar o tratamento redutivo empregando as nanopartículas bimetálicas de ferro e níquel estabilizadas com quitosana e sílica (QUI-Ni-Fe) e (SIL-Ni-Fe) como forma de remediação de água contaminada com o fármaco nimesulida.

II.1.1. Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização morfológica das bNPs QUI-Ni-Fe e SIL-Ni-Fe;
- Avaliação da eficiência de degradação da NMS, acompanhada por UV/VIS e CLAE.
- Comparação dos tratamentos usando Fe; QUI; SIL; Fe/QUI; Fe/SIL; Ni-Fe; Ni-Fe/QUI e Ni-Fe/SIL;
- Estudo da variação da quantidade das bNPs QUI-Ni-Fe e SIL-Ni-Fe;
- Estudo da variação da concentração da NMS;
- Estudo da velocidade de agitação do sistema;
- Comparação da taxa de remoção da NMS utilizando as bNPs com e sem o borbulhamento de nitrogênio.
- Estudo cinético dos parâmetros avaliados;
- Determinação do subproduto de reação.

CAPÍTULO III – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Ni-Fe ESTABILIZADAS COM SÍLICA (Ni-Fe/SIL) PARA REMOÇÃO DE NIMESULIDA EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Resumo

Nanopartículas de Ni-Fe, com diâmetro entre 20 e 200 nm, foram sintetizadas e dispersadas sobre a sílica (SIL). As amostras sintetizadas foram denominadas 8%Ni-Fe/SIL, 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL. As imagens de MEV confirmaram que as nanopartículas de Ni-Fe foram dispersadas sobre a superfície da SIL, enquanto o EDS confirmou a presença de Fe, Ni e SIL. As análises de DRX confirmaram a presença do Fe⁰. A redução da NMS com as nanopartículas bimetálicas (bNPs) de Ni-Fe/SIL foram realizadas em sistemas em batelada. O desaparecimento das espécies parentais e a formação dos subprodutos foram monitorados. Os resultados mostraram que as bNPs Ni-Fe/SIL foram capazes de remover completamente a NMS em um intervalo de tempo muito curto. A remoção completa foi obtida em 15 min com as bNPs 8%Ni-Fe/SIL, na velocidade 250 rpm, dose de 0,6g e concentração inicial de 50 mg L⁻¹. As velocidades de reação aumentaram com o aumento da agitação do sistema e a dose de Ni-Fe/SIL. Não foi observado aumento da velocidade com o aumento da %Ni-Fe/SIL. As reações seguiram cinética de pseudo-primeira ordem em relação à redução da NMS. Um modelo cinético foi proposto. Com os resultados da análise dos subprodutos foi proposto um esquema reacional sugerindo que ocorre a redução do grupo nitro e eliminação do grupo sulfonil. O presente trabalho demonstra que o processo de tratamento redutivo alternativo fazendo uso de bNPs contendo Fe e Ni é muito promissor para a eliminação de fármacos, como é o caso de NMS.

Palavras-chave: Nanopartículas bimetálicas Fe-Ni; Remoção; Nimesulida; Sílica.

CHAPTER III - SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF Ni-Fe NANOPARTICLES BIMETALLIC STABILIZED WITH SILICA (Ni-Fe/SIL) NIMESULIDE FOR REMOVAL IN AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract

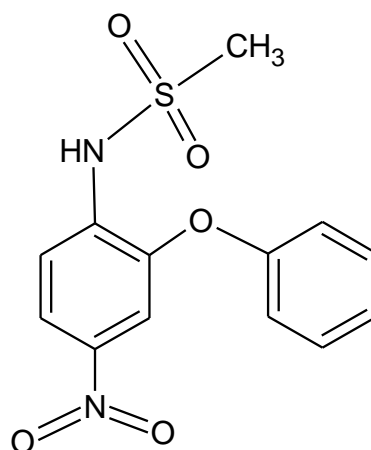
Ni-Fe nanoparticles with a diameter between 20 and 200nm were synthesized and dispersed on silica (SIL). The samples labeled were 8%Ni-Fe/SIL, 18%Ni-Fe/SIL and 34%Ni-Fe/SIL. The SEM images confirm that the Ni-Fe nanoparticles were dispersed on the surface of the SIL, whereas EDS confirmed the presence of Fe, Ni and SIL. The EDX data confirmed the presence of Fe⁰. Reducing the NMS with the bimetallic nanoparticles (bNPs) Ni-Fe/SIL was performed in batch systems. The disappearance of the parental species and the formation of byproducts were monitored. These results showed that bNPs Ni-Fe/SIL were able to completely remove the NMS in a very short time interval. The complete removal was achieved in 15 min with bNPs 8%Ni-Fe/SIL speed 250 rpm and 0.6g initial dose of 50 mg L⁻¹. The reaction rate increased with stirring rate and the dose of Ni-Fe/SIL. There was an increase in speed with increasing %Ni-Fe/SIL. The kinetic reactions followed pseudo-first order with respect to the NMS reduction. A kinetic model was proposed. From the analytic data of the byproducts it was proposed a reaction scheme suggesting that there is a reduction of the nitro group and removal of the sulfonyl. The present work demonstrates that the reductive treatment based on the use of bNPs containing Fe and Ni is very promising for the elimination of drugs, such as NMS.

Keywords: Fe-Ni bimetallic nanoparticles; Removal; Nimesulide; Silica.

III.1. INTRODUÇÃO

A N-(4-nitro-2-fenoxifenil)metanossulfonamida (NMS), é um fármaco anti-inflamatório não esteroide (AINE) da classe química das alquilsulfonamidas. Diferentemente da maioria dos AINEs que tem um grupo ácido carboxílico, o caráter ácido fraco da NMS é atribuído à presença do grupo metanossulfonamida (DELLIS et al., 2007; WANG et al., 2009; GOUVEIA, 2011; PEREIRA et al., 2011). É um pó cristalino amarelo claro, praticamente inodoro, praticamente insolúvel em água e solúvel em soluções de hidróxidos alcalinos (KOVAŘÍKOVÁ et al., 2003; BRASIL, 2010). A estrutura química da NMS está apresentada na Fig. III.1.

Figura III.1 - Estrutura química da NMS



A NMS tem propriedades analgésicas, antitérmicas e anti-inflamatórias e é amplamente prescrita por apresentar melhor eficácia, em relação aos medicamentos similares, como ibuprofeno e diclofenaco (RAINSFORD, 2005).

Os fármacos utilizados pela sociedade, incluindo a NMS, são descartados de forma direta ou indireta no meio ambiente. Os despejos de efluentes industriais e domésticos constituem a maior fonte antrópica de compostos químicos que são lançados nos corpos d'água. Ocasionalmente assim, alteração da qualidade da água na qual a comunidade exposta é incapaz de neutralizar os efeitos negativos, ou seja, poluição dos recursos hídricos (ROCHA et al., 2009).

Os fármacos fazem parte de uma classe de contaminantes, denominada contaminantes emergentes. Esses contaminantes acumulam-se e persistem no meio ambiente podendo levar à produção de efeitos prejudiciais aos ecossistemas aquáticos e terrestres (HOMEM; SANTOS, 2011). Os tratamentos químicos, físicos e biológicos vêm sendo

utilizados para a remoção de fármacos, como, por exemplo, a oxidação química e a adsorção, que são métodos destrutivos e não destrutivos, respectivamente. Porém, com a baixa eficiência desses processos na remoção de fármacos, as matrizes aquosas permanecem contaminadas, sendo necessário o desenvolvimento de métodos mais eficientes capazes de mineralizar ou remover estes fármacos (WENG et al., 2014a).

As bNPs vem surgindo como um método promissor no tratamento de águas contaminadas com fármacos (GAUCH et al., 2010). As bNPs são constituídas por um metal base, como por exemplo, o ferro de valência zero (FZV) e um segundo metal que age como um catalisador, como por exemplo o níquel ou o paládio (HAN; YAN, 2014). O metal catalisador atua capturando o hidrogênio liberado durante a corrosão do ferro e possibilita a redução do contaminante alvo (TIAN et al., 2009).

As bNPs apresentam tamanho na escala manométrica. E esse tamanho pequeno das partículas proporciona maior quantidade de átomos situados na superfície, aumentando assim, a sua capacidade de adsorção, interação e reação com outros átomos (CRANE; SCOTT, 2012).

Devido às interações magnéticas, as bNPs de Fe tendem a formar aglomerados, diminuindo, assim, os sítios ativos disponíveis para reação de degradação (CHEN et al., 2011). De modo a diminuir a aglomeração das bNPs, o uso de dispersantes tem sido a alternativa. Alguns dispersantes como carboximetilcelulose (YUAN et al., 2012), quitosana (WENG et al., 2013) e sílica (ZHU et al., 2006) vêm sendo estudados.

A SIL (SiO_2) é um material encontrado em águas subterrâneas, devido ao intemperismo de minerais de silicato na Terra (MILNE et al., 2014). A sílica forma uma camada envolta do metal, diminuindo a atração magnética. Além disso, o revestimento com sílica proporciona estabilidade das nanopartículas em solução, facilitam a funcionalização das nanopartículas e as protegem contra degradação e oxidação. Portanto, o uso de SIL favorece a dispersão das nanopartículas e aumenta a reatividade das mesmas (LI et al., 2011; MENDES, 2013).

No presente estudo, as bNP Ni-Fe/SIL foram sintetizadas na presença da sílica (SIL). O material assim preparado foi caracterizado e, em seguida aplicado para a remediação do medicamento nimesulida (NMS), em solução aquosa. Foram estudados os principais fatores que afetam a remoção do fármaco, como é o caso da avaliação de remoção por diferentes materiais, porcentagem de Ni nas bNPs, concentração da NMS e dosagem das bNPs Ni-Fe/SIL. Experimentos em batelada, sob vigorosa agitação, também foram realizadas

na presença ou na ausência de oxigênio. Além disso, a velocidade de agitação também foi avaliada. O subproduto gerado pela remoção do fármaco foi determinado.

III.2. MATERIAIS E MÉTODOS

III.2.1. Reagente

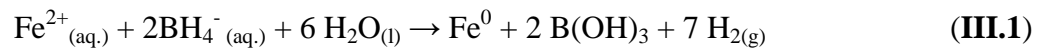
Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentam pureza analítica: Sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Synth), sílica (SiO_2 - Cromoline), borohidreto de sódio (NaBH_4 – Cromoline), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MM = 290,82) – Êxodo Científica), hidróxido de sódio (NaOH – Cromoline), acetonitrila ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ – Vetec), ácido trifluoroacético ($\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$ – synth), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ - Synth), álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - Synth), ácido trifluoroacético ($\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$ –synth), nimesulida padrão ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada obtida por um sistema de purificação da PURELAB modelo Classic Di-MK2 da Analítica Elga (Brasil).

III.2.2. Materiais e equipamentos

Além do material corrente de laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos: Balança analítica da SHIMADZU modelo AY220; Mesa agitadora Orbital – IKA modelo KS 260 basic; pHmetro – Digimed modelo MD-22.; Centrífuga de bancada – Kindly modelo KC5; Sonicador/Banho – Unique modelo USC – 1400; Bomba a vácuo – Tecnal modelo TE-058; Papel filtro quantitativo JP 41 Faixa Preta diâmetro de 9 cm e poro $28\mu\text{m}$ – Quanty; Filtro especial tipo cápsula oca; Pré-filtro fibra de vidro 85/90 BF diâmetro de 25 mm – Macherey-Nagel; Seringa de 20 mL; Liofilizador de bancada – Liotopo modelo L101; Espectrofotômetro de absorção no ultravioleta/visível (UV/VIS) – Thermo Scientific modelo Genesys 105; Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) – Varian modelo Pro Star 315 equipado com um detector de UV modelo Pro Star 335; Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – Tescan modelo VEGA 3; Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) – OXFORD modelo SWIFT ED; Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) – Tecnai modelo G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV; Difratorômetro de Raios-X (DRX) – SHIMADZU modelo XRD-6000; Cromatógrafo Líquido de Espectrometria de Massa (CLEM) – SHIMADZU modelo 2020; Espectrômetro Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR) – Varian modelo 640 IR; Espectrofotômetro Mössbauer com módulos Wissel e EG&G-Ortec.

III.2.3. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas contendo Fe e Ni suportadas em sílica

As bNPs de Fe e Ni, denotada como Ni-Fe/SIL, foram sintetizadas em solução aquosa através da redução química do Fe^{2+} e Ni^{2+} utilizando-se sílica como material suporte, seguindo o procedimento modificado descrito por ZHU et al. 2006. Resumidamente, o FeSO_4 reagiu com excesso de NaBH_4 de acordo com a reação (Eq. III.1) proposta por (GLAVEE et al., 1995). Ao adicionar-se o NaBH_4 lentamente, observa-se a formação de uma suspensão negra com evolução instantânea de gás hidrogênio, como evidenciado pela Eq. III.1. A niquelação do Fe^0 foi obtida pela adição de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ à solução das NPs de Fe^0 recém-preparadas, representada pela Eq. III.2.



Para a síntese das bNPs de Ni-Fe/SIL, pesou-se 2,0 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dissolveu-se em 70 mL de água deionizada e adicionou-se 1,0 g de SIL sob agitação. Essa mistura foi colocada em uma mesa agitadora e ficou sob agitação constante de 250 rpm por 30 minutos. Posteriormente, o pH foi ajustado para 6,8, com adição de solução 5,0 mol L^{-1} de NaOH. Com o pH ajustado, sob agitação de 250 rpm, adicionou-se lentamente, gota a gota, 6,90 mL de solução 2,3 mol L^{-1} de NaBH_4 , a solução foi colocada em banho ultrassônico por 5 minutos. Por fim adicionou-se 0,2615; 0,5230 e 1,046g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, correspondendo, respectivamente, as razões molares Fe:Ni de 1:0,125; 1:0,25 e 1:0,5, e a solução foi colocada novamente em um banho ultrassônico por 5 minutos. A suspensão foi filtrada a vácuo e lavada com álcool e acetona. A verdadeira composição do compósito (quantidade de Ni expressa em %m/m) foi determinada com a técnica espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS) e as mesmas foram rotuladas 8%Ni-Fe/SIL; 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL.

O procedimento para o preparo das bNPs de Ni-Fe e NPs de Fe/SIL foram sintetizadas de forma idêntica à síntese descrita anteriormente, no entanto, para o primeiro foi realizada a síntese sem a presença de SIL e para o segundo sem a presença de níquel.

III.2.4. Caracterização das Nanopartículas

III.2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A investigação morfológica da superfície das nanopartículas foram observadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo VEGA 3 da Tescan.

III.2.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A análise morfológica, tamanho e distribuição das nanopartículas foram analisados usando um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) modelo G2-20 - SuperTwin (200 kV) da FEI Tecnai, as análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

III.2.4.3. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS

A análise composicional das nanopartículas foi realizada utilizando-se Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo TM-3000 da HITACHI com analisador EDS da OXFORD modelo SWIFT ED 3000.

III.2.4.4. Difração de Raio-X

Os estudos de caracterização estrutural das nanopartículas foi realizado por meio da técnica de difração de raios-X (DRX) do pó utilizando-se o Difrátômetro de Raios-X modelo XRD-6000 da SHIMADZU empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda (λ) de 1,54056 Å (40 kV e 30 mA) e velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$, no intervalo 2θ de 20 a 70° . O software Crystallographica Search-Match (Versão 2.0) foi utilizado para a analisar as amostras.

III.2.4.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho em modo de Transmitância (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para as amostras SIL pura e do compósito 8%Ni-Fe/SIL antes e após reação foram obtidos no Espectrômetro Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR) modelo 640 IR da Varian, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr.

III.2.4.6. Espectroscopia Mössbauer

As análises foram realizadas no espectrofotômetro Mössbauer realizados no laboratório de Espectroscopia Mössbauer da UFVJM. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional com módulos Wissel e EG&G-Ortec adaptados (fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando $\alpha - \text{Fe}^0$ como padrão). Neste trabalho, os espectros foram obtidos para as amostras em pó, usando geometria de transmissão, onde são detectados os fótons transmitidos através do absorvedor.

III.2.4.7. Área Superficial BET

Os valores de área superficial específica e o volume de poros foram obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂. A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG, utilizando-se o equipamento Quantachrome Autosorb 1.

III.2.5. Remoção da Nimesulida pelo sistema Ni-Fe/SIL

III.2.5.1. Preparação da solução padrão de NMS

Para o preparo das soluções, utilizou-se NMS padrão, fornecida pela Farmácia de Manipulação Minas Brasil. Pesou-se 6,00 mg de NMS e diluiu-se com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹ em balão de 100 mL, obtendo-se um solução de NMS de concentração de 60 mg L⁻¹. Para obtenção da curva analítica utilizou-se soluções em concentrações no intervalo de 10 a 50 mg L⁻¹, preparadas por diluição com solução de NaOH 0,01M, a partir da solução estoque de 50,0 mg L⁻¹. Estas soluções foram analisadas pelas técnicas UV-Vis e HPLC.

III.2.5.2. Preparação da solução estoque de NMS

Para o preparo das soluções, utilizou-se 100 mg de NMS comercializada pela Biossintética Aché. Pesou-se 0,80 g e diluiu-se com NaOH 0,01 mol L⁻¹ em balão de 1000 mL, obtendo-se uma solução de NMS de concentração de 800 mg L⁻¹. As soluções de trabalho foram preparadas, por diluição com NaOH 0,01 mol L⁻¹ a partir da solução estoque no intervalo de 10 a 50 mg L⁻¹.

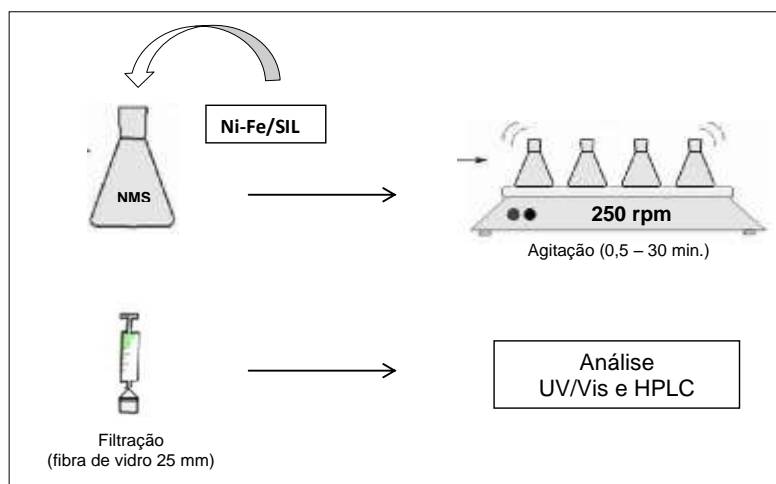
III.2.5.3. Sistema de Degradação da NMS

O estudo para remoção da NMS em solução aquosa, utilizando as nanopartículas estabilizadas (por exemplo, Ni-Fe/SIL e Ni-Fe) foi efetuado em batelada (V = 100 mL) à temperatura ambiente (24 ± 3 °C) utilizando um Erlenmeyer fechado, com Parafilm[®]. Este procedimento foi adotado para minimizar a interação das nanopartículas recém-preparadas com o oxigênio atmosférico, no decorrer da reação. Em todos os casos, a mistura reacional foi agitada a 250 rpm utilizando uma mesa agitadora Orbital modelo KS 260 da IKA.

Para cada ensaio, 100 mL de solução de NMS (pH 11,7) foi tratada utilizando nanopartículas recém-preparadas, a fim de evitar o efeito de envelhecimento causado pelo contato das partículas com o oxigênio atmosférico. Alíquotas de 5 mL foram retiradas com

auxílio de seringa em tempos pré-determinados. Depois disso, as amostras foram filtradas e, em seguida, submetidas a análise química, utilizando técnicas de espectrofotometria de UV-VIS e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O processo de remoção da NMS por meio das bNPs Ni-Fe/SIL pode ser visto esquematicamente na Fig. III.2.

Figura III.2 - Esquema do processo de remoção da NMS utilizando as bNPs Ni-Fe/SIL.



Fonte: FRANCO et al., 2009a. Adaptado.

III.2.5.3.1. Eficiência de diferentes materiais na remoção da NMS

Para avaliar a remoção da NMS foram avaliados os seguintes materiais: SIL, Fe/SIL, Ni-Fe, 8%Ni-Fe/SIL. Executou-se os experimentos conduzidos em Erlenmeyers contendo NMS em concentração fixa de 40 mg L^{-1} e as dosagens dos materiais foram de 0,6 g de SIL, 0,6 g de Fe/SIL, 0,6 g de Ni-Fe e 0,6 g de 8%Ni-Fe/SIL.

III.2.5.3.2. Efeito da variação da porcentagem de NiNO_3

Para avaliar o efeito da variação do Ni nas bNPs de Ni-Fe/SIL para a remoção da NMS, executou-se experimentos em Erlenmeyers contendo NMS comercial em concentração fixa de 40 mg L^{-1} e em dosagem fixa de 0,6 g das bNPs, obtidas em função das razões molares Fe:Ni de 1:0,15; 1:0,25 e 1:0,5. A verdadeira composição dos compósitos (quantidade de Ni expressa em %m/m) foi determinada com a técnica EDS.

III.2.5.3.3. Efeito da variação da concentração inicial de NMS

Para avaliar a capacidade de remoção da NMS, executou-se experimentos conduzidos em Erlenmeyers contendo NMS comercial em diferentes concentrações (10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹) e solução das bNPs 8%Ni-Fe/SIL em dosagem fixa de 0,6 g.

III.2.5.3.4. Efeito da Variação das bNPs Ni-Fe/SIL

Para avaliar o efeito da variação da NMS, executou-se experimentos em Erlenmeyers contendo NMS comercial em concentração fixa de 40 mg L⁻¹ e soluções das bNPs em diferentes dosagens (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 g).

III.2.5.3.5. Efeito da velocidade de agitação

Para avaliar o efeito da velocidade na remoção da NMS, executou-se experimentos em Erlenmeyers contendo NMS comercial em concentração fixa de 40 mg L⁻¹, dosagem fixa de 0,6 g das bNPs 8%Ni-Fe/SIL e em velocidades de 0, 100 e 250 rpm.

III.2.5.3.6. Efeito da atmosfera N₂

Para avaliar a possível interferência do oxigênio do meio sobre a remoção da NMS, realizou-se experimentos sob atmosfera de ar e N₂. Este último, era purgado diretamente na solução do fármaco contendo as bNPs de Ni-Fe/SIL durante todo o processo de remoção. O fluxo de N₂ utilizado foi 1 L min⁻¹. Este estudo foi realizado utilizando a NMS comercial na concentração fixa de 40 mg L⁻¹ e dose fixa das bNPs 8%Ni-Fe/SIL de 0,6 g.

III.2.5.4. Análises de degradação das amostras tratadas

III.2.5.4.1. Espectroscopia de UV-Vis

A remoção da NMS foi acompanhada usando a técnica de espectrofotometria de absorção no UV-VIS, as análises foram feitas usando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico e espectrofotômetro Thermo Scientific Genesys 105. A varredura foi feita em comprimentos de onda de 190 a 500 nm, o comprimento de onda utilizado para monitorar a remoção da NMS foi determinado pela absorção máxima na região do ultravioleta ($\lambda=393\text{nm}$).

III.2.5.4.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As amostras foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando-se um Cromatógrafo da Varian modelo Pro Star 315 equipado com um detector de UV modelo Pro Star 335 e um software Galaxie. Foi utilizada uma coluna analítica de fase reversa (C18) da marca Nucleosil e Nucleodur (EC 100/46 Nucleodur 100-3), com válvula de injeção da marca Rheodyne. A fase móvel empregada constitui-se de acetonitrila-TFA 0,8%/água-TFA 0,1%, na proporção de 60:40 (v/v). A vazão da fase móvel foi de 0,8 mL min⁻¹, o tempo de corrida foi de 12 minutos e o volume de injeção foi de 20 µL. A detecção foi realizada no comprimento de onda de 300 nm, de acordo com Ruela et al. (2009).

III.2.5.4.3. Análise dos subprodutos de remoção da NMS pelas bNPs 8%Ni-Fe/SIL

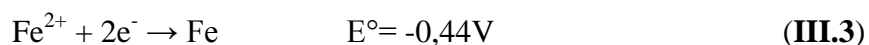
O principal produto de degradação da NMS na presença das bNPs 8%Ni-Fe/SIL foi caracterizado por Espectrometria de Massa com Ionização por Eletrospray (MS-ESI) usando equipamento LCMS-2020 da Shimadzu (Nishinokyo, Kyoto, Japan), equipado com uma coluna DB-5ms 30 m × 0,25 µm × 0,25 µm. Todas as amostras foram coletadas a partir da análise RP-HPLC em tempo de retenção de 5,3 minutos e diluídas em solução aquosa de acetonitrila (50% v/v) contendo 0,1% TFA. A amostra final foi transferida utilizando-se uma seringa e injetada a um fluxo de 2 µL.min⁻¹. A ionização por eletrospray foi detectada utilizando-se o modo positivo.

III.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.3.1. Síntese e caracterização das Nanopartículas Bimetálicas de Ferro estabilizadas com Sílica

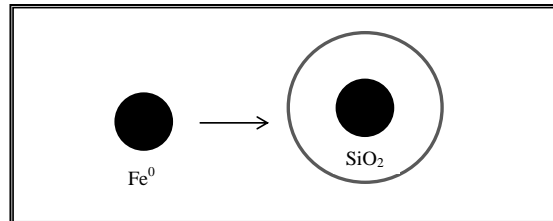
III.3.1.1. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas de Ferro estabilizadas com Sílica

As bNPs foram sintetizadas utilizando-se o ferro como núcleo, o níquel como catalisador, o NaBH₄ como redutor e a sílica como material suporte mesoporoso estabilizante de elevada área específica superficial. Os íons Fe²⁺ foram reduzidos a Fe⁰ com a adição do NaBH₄, o ferro foi utilizado como núcleo das bNPs, pois é um forte agente redutor, comprovado na Eq. III.3.



A sílica foi utilizada, pois forma uma camada envolvendo as bNPs de ferro. Este revestimento funciona como uma proteção para as bNPs, podendo minimizar as atrações magnéticas, diminuir a oxidação e estabilizá-las em solução aquosa, como ilustrado na Fig. III.3 (MENDES, 2013).

Figura III.3 - Esquema da síntese das bNPs de ferro revestidas por sílica



Fonte: JIA e KITAMOTO, 2015. Adaptado.

O paládio é um dos metais mais utilizados e mais eficientes como catalisador (MENG et al., 2011; KIM et al., 2015; SHIH et al., 2015), porém possui elevado custo. Diante disso, outros metais têm sido estudados como catalisadores para substituir o paládio. O Ni é um dos metais que vem sendo bastante utilizado por apresentar menor custo que o paládio e estudos revelaram que é um catalisador satisfatoriamente eficiente em diferentes processos de remediação (LIU et al., 2013; HAN; YAN, 2014; XIE et al., 2014).

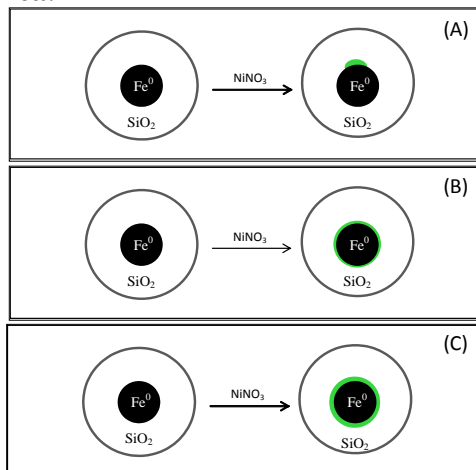
Os metais catalisadores, tanto o Ni como o Pd, atuam capturando o gás hidrogênio liberado no processo de corrosão do ferro quando em solução, diminuindo assim a formação de óxidos de ferro sob a superfície do ferro e formando hidrogênios ativos que atuam como redutores (HAN et al., 2008; WANG et al, 2009).

O níquel adicionado nas bNPs de ferro estabilizadas vai depositando-se sob a sua superfície. Ao adicionar quantidades de Ni insuficiente para cobrir toda a superfície, as bNPs não são catalisadas, ilustrado na Fig. III.4A. Ao aumentar a quantidade de Ni adicionada, ele forma uma capa sobre toda a superfície das bNPs, atingindo o seu máximo de eficiência, ilustrado na Fig. III.4B. Ao continuar adicionando Ni, ele vai se depositando sob ele mesmo, diminuindo a eficiência das bNPs, sendo, portanto inviável o uso em excesso de Ni, ilustrado na Fig. III.4C (SILVA, 2011).

As amostras das bNPs 8%Ni-Fe/SIL sintetizadas neste trabalho estão exibidas na Fig. III.5, observa-se na Figs. III.5A e 5B, que em solução elas aparecem bem dispersas devido ao uso da SIL. As bNPs foram utilizadas em pó, por isso foram filtradas, como mostrado na Fig. III.5C, colocadas no dessecador até a evaporação total da acetona utilizada para secagem,

após a evaporação as bNPs estavam bem secas e prontas para uso imediato na remediação, ilustradas na Fig. III.5D.

Figura III.4 - Esquema proposto para a deposição de quantidade ineficiente de Ni sob as bNPs de ferro estabilizadas com sílica.



Fonte: SILVA, 2011. Adaptado.

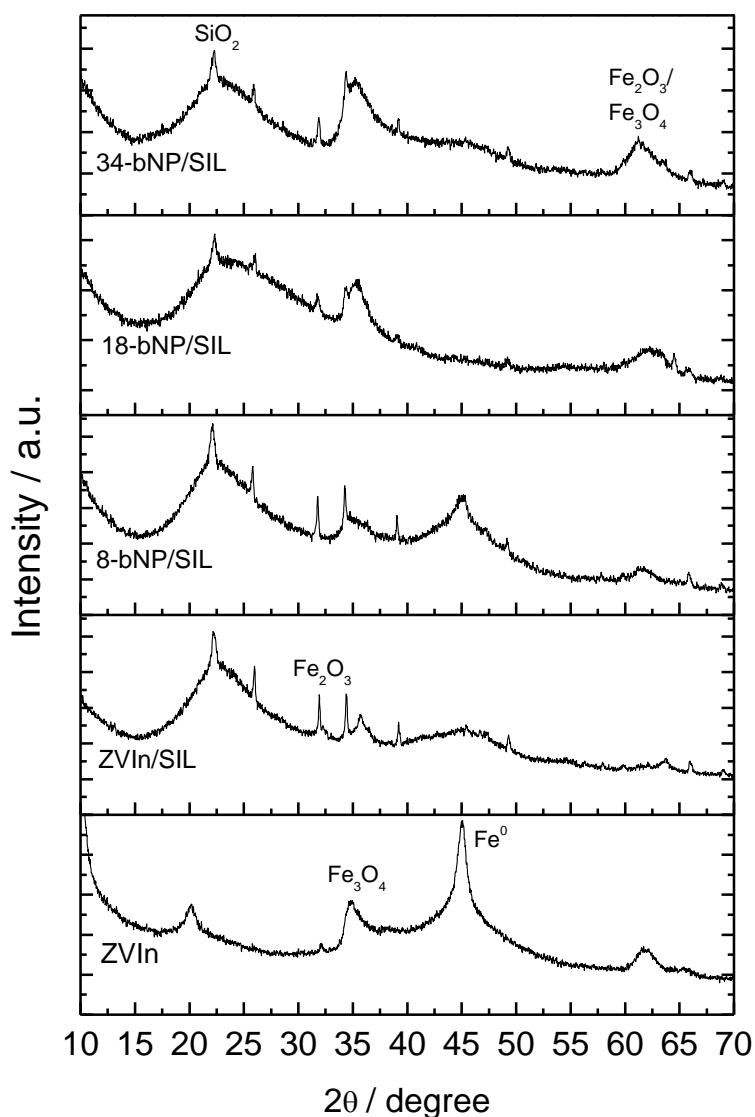
Figura III.5 - Nanopartículas 8%Ni-Fe/SIL sintetizadas (A) e (B) em solução, (C) filtradas e (D) secas.



III.3.1.2. Difração de Raio-X

O difratograma obtido por DRX das NPs de Fe/SIL e das bNPs de Ni-Fe, 8%Ni-Fe/SIL, 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL estão expostos na Fig. III.6.

Figura III.6 - Difratoograma de Raio-X das NPs de Fe/SIL e das bNPs Ni-Fe, 8%Ni-Fe/SIL, 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL.



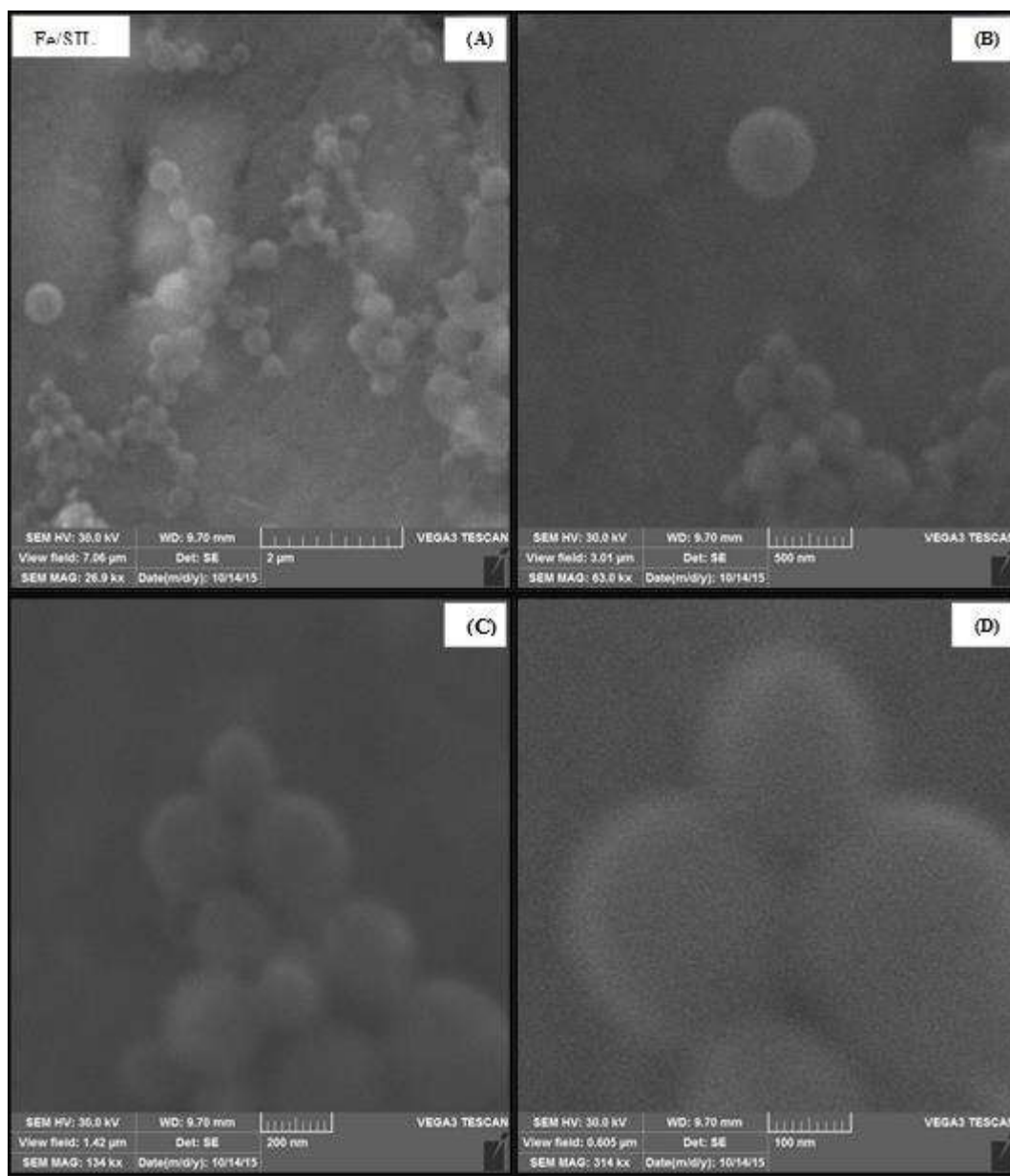
Os difratogramas referentes às bNPs Ni-Fe e 8%Ni-Fe/SIL apresentam pico aparente em $2\theta \approx 45^\circ$, característico de ferro de valência zero, indicando que as bNPs apresentam Fe^0 em sua composição. Isso também foi observado em (WENG et al., 2014b; KUANG et al., 2015). De acordo com (WENG et al., 2014b; KHODAEI et al., 2016) o pico em $2\theta \approx 45^\circ$ também pode indicar a presença de Ni^0 , confirmando que as bNPs Ni-Fe e 8%Ni-Fe/SIL contêm Fe^0 e Ni^0 em sua composição. Observa-se a formação de picos mais alargados e menos definidos, quando em presença de sílica, caracterizando que as bNPs possuem característica amorfa mais elevada e pouca cristalinidade.

Além do pico referente aos metais de valência zero, foram observados mais três picos evidentes na Fig. III.6 referentes aos óxidos de ferro. Picos em $2\theta \approx 35,6^\circ$ e $2\theta \approx 62,0^\circ$ caracterizam a presença do Fe_2O_3 , presença observada também em (CHEN et al., 2011; LIU et al., 2013; LIU et al., 2015) e o pico em $2\theta \approx 22,0^\circ$ refere-se ao SiO_2 , a formação deste óxido ocorreu devido o tempo de exposição das bNPs durante o preparo da amostra e da análise.

III.3.1.3. Análise Morfológica – MEV e MET

A fim de determinar a morfologia superficial das bNPs sintetizadas analisou-se as NPs sintetizadas por MEV em ampliações micrométricas e nanométricas. As micrografias de Fe/SIL, 8%Ni-Fe/SIL; 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL são apresentadas nas FIGS. III.7, III.8, III.9 e III.10, respectivamente.

Figura III.7 - Imagens obtidas por MEV das bNPs Fe/SIL em ampliações de (A) 26,9kx, (B) 63,0kx, (C) 134kx e (D) 314kx.

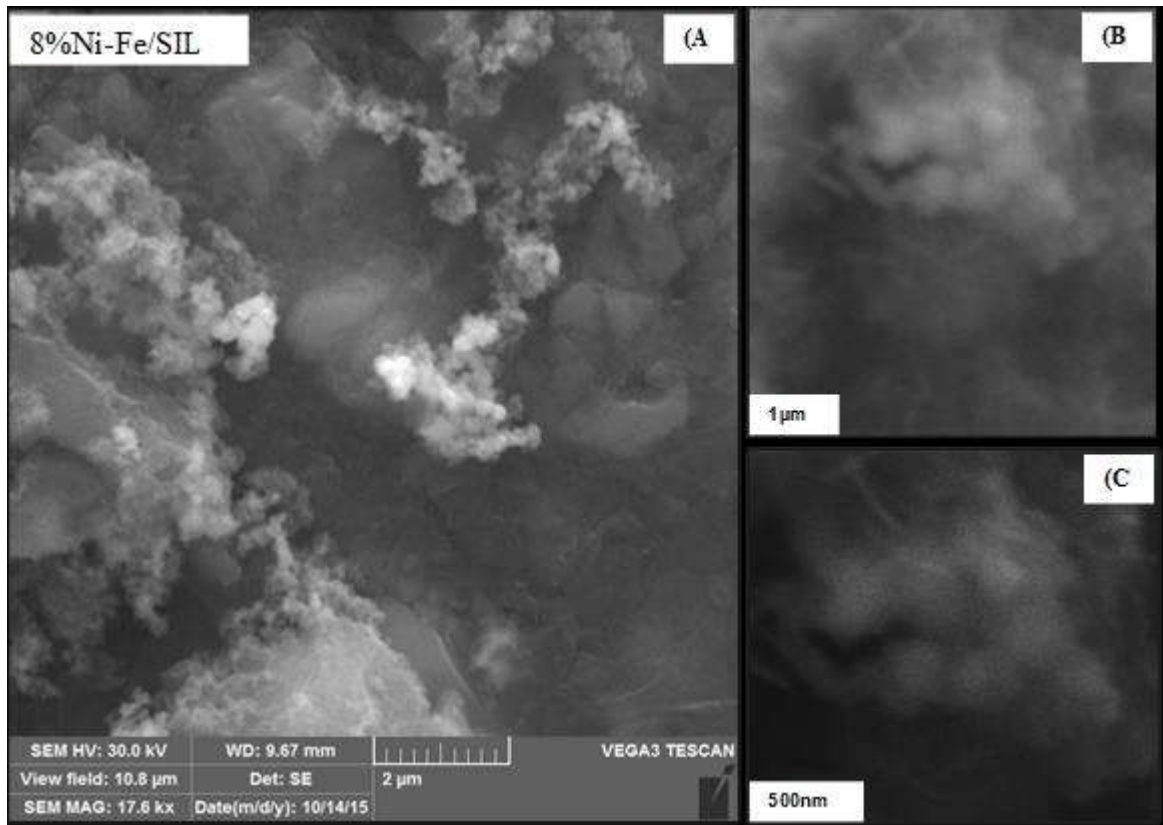


Observa-se que as bNPs Fe/SIL apresentam formato esférico bem definido e tamanho inferior a 100 nm, o que foi observado também em Salam et al., 2015; Schmid et al., 2015; Pérez et al., 2016.

Ao adicionar-se o Ni, observa-se que as esferas caracterizadas anteriormente em Fe/SIL também estão presentes em 8%Ni-Fe/SIL, como observado mais nitidamente em FIGS. III.7A e III.7B, porém observa-se a formação de uma camada sob as esferas, algumas

esferas apresentam camadas mais áspera que em outras, resultado semelhante foi observado em (WENG et al., 2013 e WENG et al., 2014a).

Figura III.8 - Imagens obtidas por MEV das bNPs 8%Ni-Fe/SIL em ampliações de (A) 17,6kx, (B) 32kx e (C) 63kx.



Nas FIGS. III.9 e III.10, onde estão apresentadas imagens de MEV das bNPs 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL, pode-se observar uma maior aglomeração de pequenas partículas que compõe o sistema.

Figura III.9 - Imagens obtidas por MEV das bNPs 18%Ni-Fe/SIL em ampliações de (A) 12.1kx e (B) 32kx.

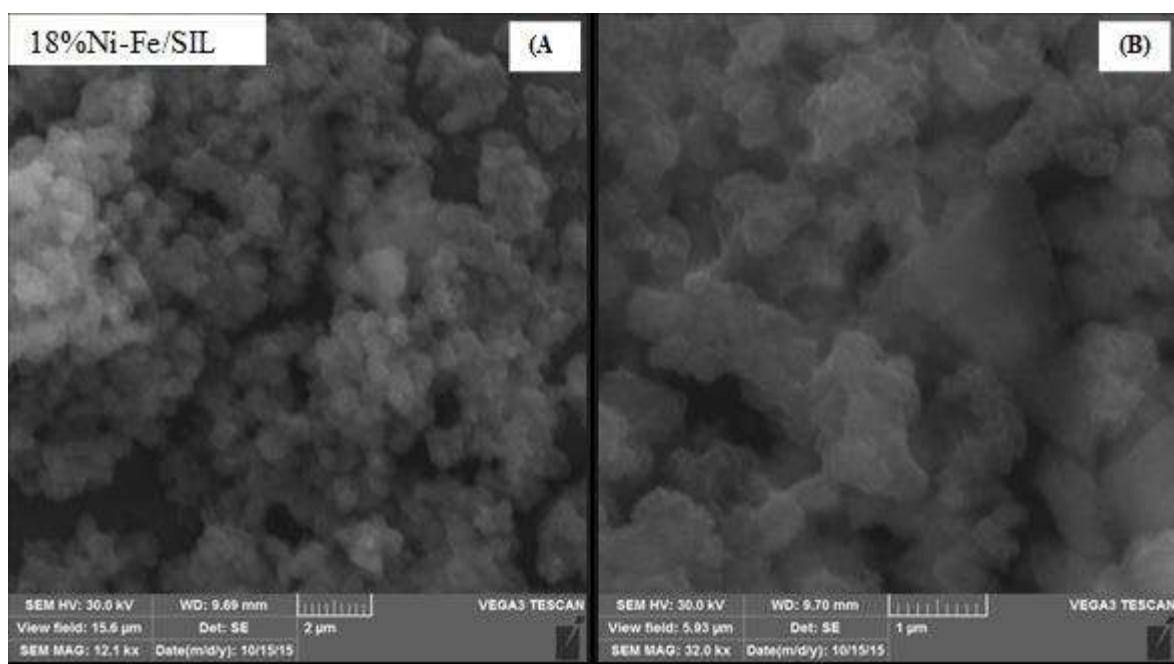
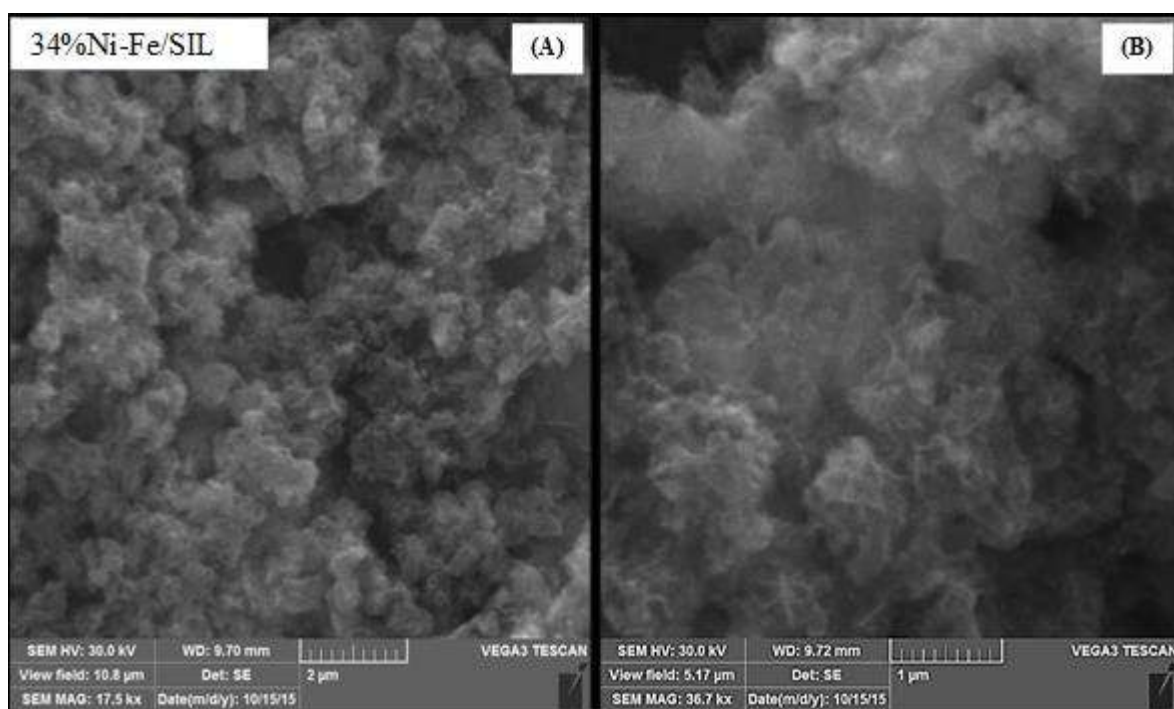


Figura III.10 - Imagens obtidas por MEV das bNPs 34%Ni-Fe/SIL em ampliações de (A) 17,5kx e (B) 36.7kx.

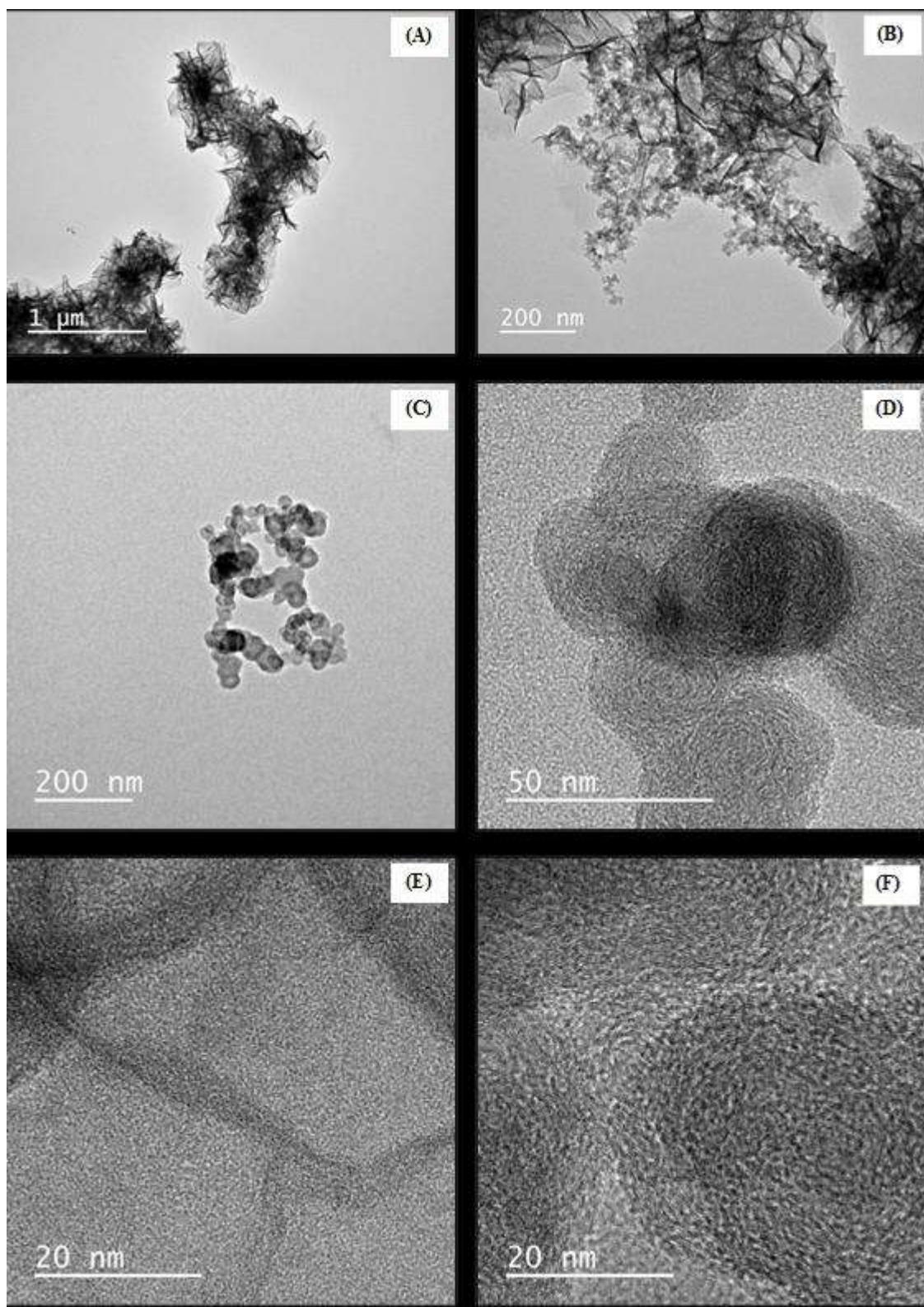


As características morfológicas da bNPs também foram analisadas por MET e são mostradas na Fig. III.11. Pode-se observar que as bNPs 8%Ni-Fe/SIL apresentam estrutura em forma de folhas dobradas, porém com uma maior ampliação observa-se que são aglomerados de estruturas com formato esférico observado também na Figura III.9.

As bNPs apresentam regiões escuras recobertas por regiões mais claras. As regiões mais escuras são compostas por ferro de valência zero e as mais claras por sílica, Ni, ou até mesmo pelos óxidos de ferro. As nanopartículas apresentam tamanhos variando de 20 até 200 nm, como foi encontrado também em (LIN et al., 2015; GAO et al., 2016).

De acordo com Chen et al. (2011), os aglomerados podem estar rodeados por uma camada de óxido (por exemplo, Fe_3O_4 e Fe_2O_3), devido à oxidação parcial das nanopartículas, o que, por sua vez, pode ser verificada por meio da análise de difratometria de raios-X (DRX) mostrada anteriormente.

Figura III.11 - Imagens obtidas por MET de 8%Ni-Fe/SIL em ampliações de (A) 1 μ m, (B) 200nm, (C) 200nm, (D) 50nm, (E) 20nm e (F) 20nm.



A aglomeração observada deve-se a forte tendência das bNPs de agregar quando dispersos em água, referente às fortes forças magnéticas atrativas, que se desenvolvem entre as partículas de ferro, formando assim estruturas em cadeia (TOSCO et al., 2014).

III.3.1.4. Análise composicional – EDS

Foi realizada análise composicional pela técnica EDS das NPs de Fe/SIL e das bNPs Ni/Fe, 8%Ni-Fe/SIL, 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL como análise complementar as demais apresentadas para confirmar a presença da SIL, Ni e Fe. As composições elementares estão expressas na Tab. III.1.

Tabela III. 1 - Composição química das NPs Fe/SIL, Ni-Fe, 8%Ni-Fe/SIL; 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL obtidas por EDS.

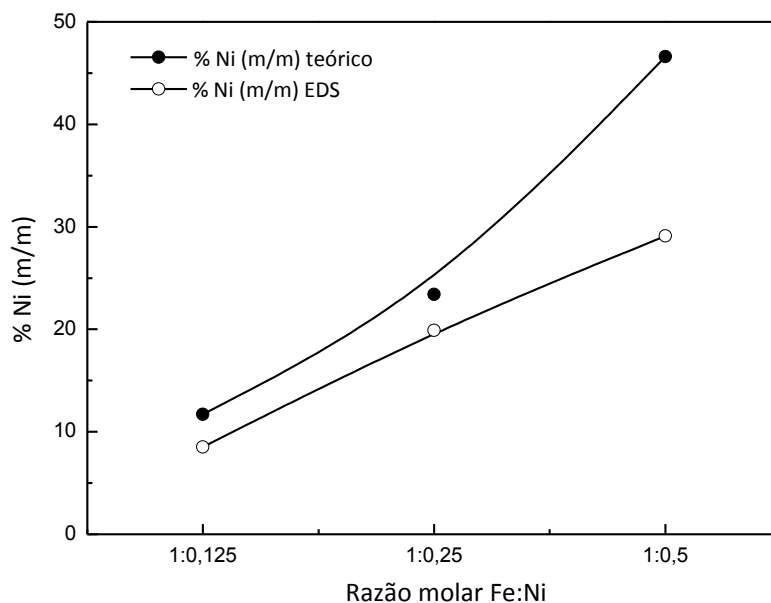
	Fe/SIL	Ni-Fe	8%Ni-Fe/SIL	18%Ni-Fe/SIL	34%Ni-Fe/SIL
Elemento	Atômico%	Atômico%	Atômico%	Atômico%	Atômico%
Silício	31.8	-	0.5	13.8	13.4
Ferro	2.3	48.0	45.5	23.3	21.2
Níquel	-	1.9	4.2	5.9	8.7
Oxigênio	65.9	50.0	50.3	56.9	56.7

Como pode ser visto na Tab. III.1, a presença de Fe é confirmada em todas as NPs estudadas. Outro dado importante é que o silício foi detectado em todas as sínteses das bNPs suportadas em sílica. O Ni também foi detectado em todas as bNPs, com exceção das NPs Fe/SIL. A pequena porcentagem de Ni em comparação com Fe é esperada para as bNPs preparadas na presente condição, ou seja, onde o Ni foi formado em segundo estágio da síntese. A presença de 50,258% de oxigênio indica que as NPs sofreram oxidação e ocorreu a formação de óxidos de ferro. Além disso, o oxigênio também é proveniente da sílica e dos solventes utilizados para a secagem das NPs após a síntese. A presença de carbono pode ser explicada pelo uso de álcool e acetona para a secagem das bNPs. Estes resultados corroboram o resultado obtido pelo DRX mostrado anteriormente.

A Fig. III.12 mostra as %Ni (m/m) teóricos e determinados pela análise de EDS para as bNPs Ni-Fe/SIL. O cálculo teórico foi realizado considerando a quantidade em massa

de Fe^0 e Ni^0 formada em cada síntese e posteriormente os valores foram somados e calculou-se a porcentagem de cada um. O cálculo através do EDS foi realizado somando-se os dois valores de Fe e Ni (Tab. III.1) e, posteriormente, e calculou-se a porcentagem de cada um.

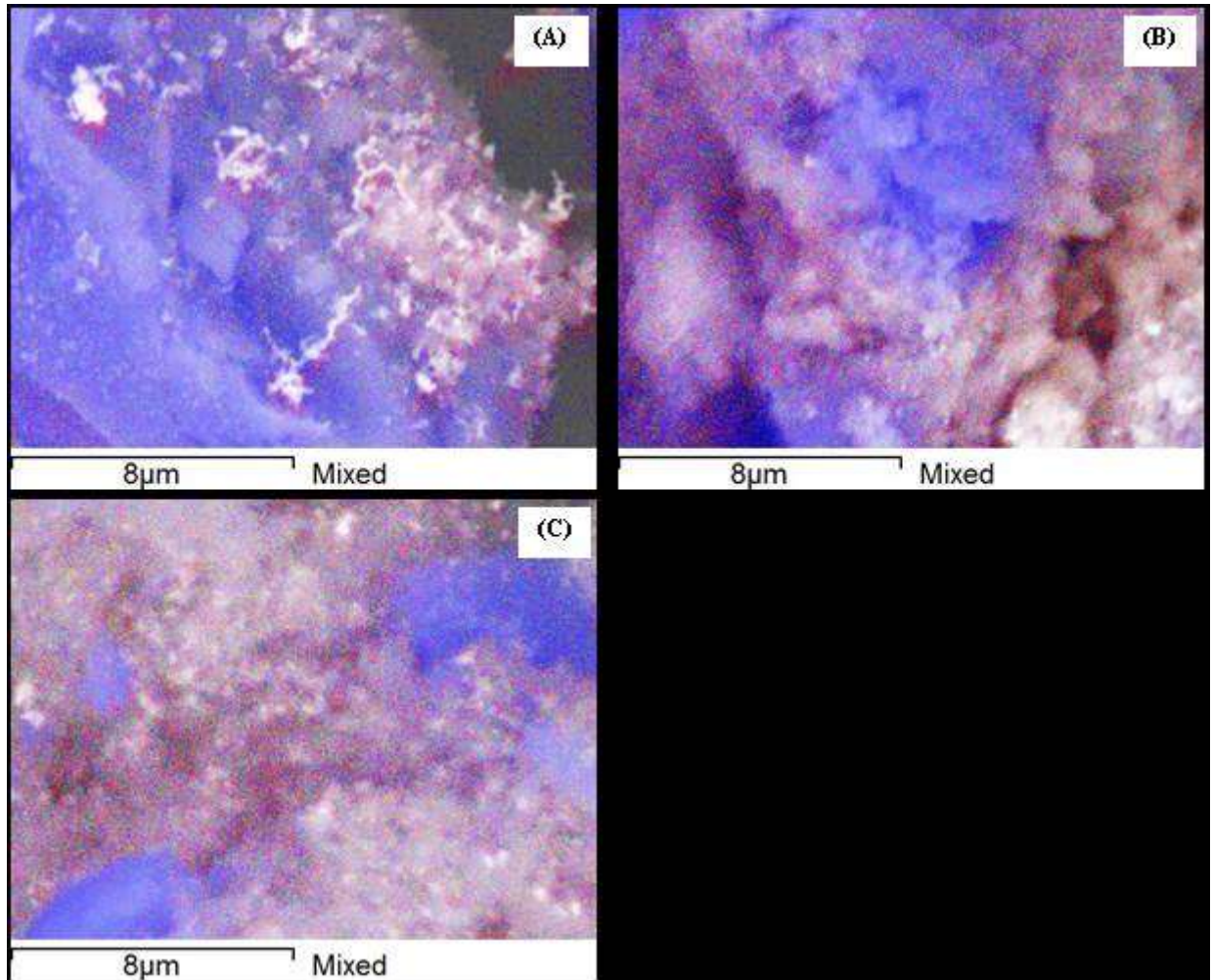
Figura III.12 - Análise composição %Ni (m/m) considerando os valores nominais teóricos e os valores determinados pela análise de EDS para as bNPs Ni-Fe/SiL.



Na Fig. III.12 observa-se que os valores de Ni são inferiores aos valores adicionados indicando que o Ni não foi totalmente adsorvido na superfície do ferro, pode-se dizer que há excesso de Ni adicionado em todos os casos e que quanto maior a quantidade adicionada, maior é a diferença entre o valor nominal e o determinado pelo EDS.

Após a análise EDS fez-se um mapeamento de cores de modo a visualizar a disposição dos principais elementos químicos nas NPs estudadas, o ferro, o níquel, o silício e o oxigênio, as imagens obtidas estão apresentadas na Fig. III.13.

Figura III.13 - Mapeamento de cores das bNPs estudadas. (A) 8%Fe-Ni/SIL, (B) 18%Ni-Fe/SIL, (C) 34%Ni-Fe/SIL, sendo ferro (vermelho), silício (azul) e níquel (verde).

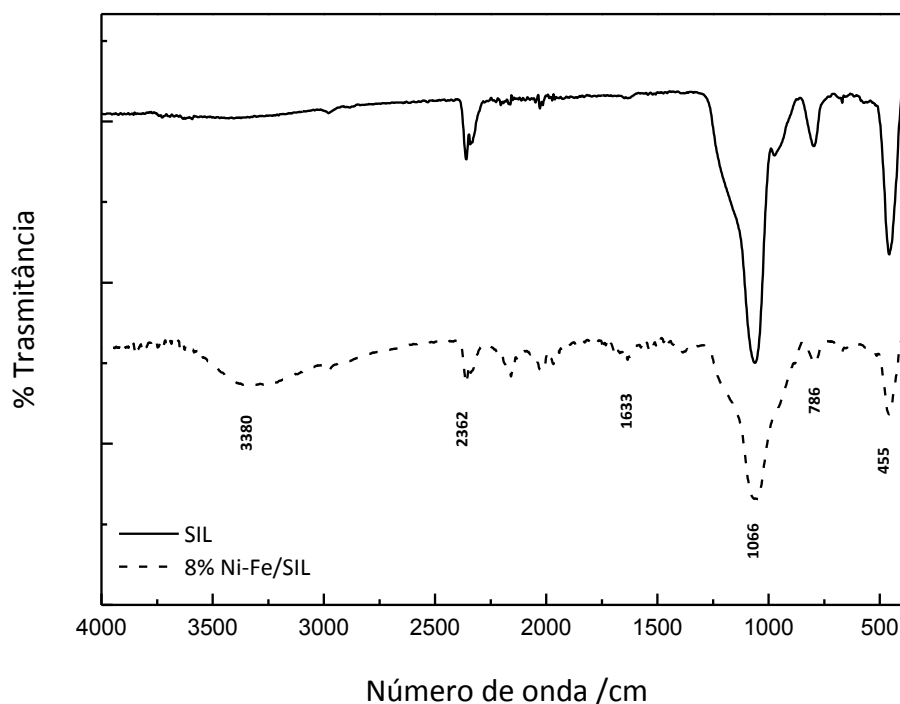


Observa-se a presença de Fe, Si e Ni nas bNPs estudadas, o Si está em maior quantidade devido o uso de sílica como suporte.

III.3.1.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho - FTIR

Os espectros de FTIR obtidos para a SIL pura, 8%Ni-Fe/SIL antes e após a degradação da NMS, estão mostrados na Fig. III.14.

Figura III.14 - Espectros de transmitância de FTIR da SIL pura, 8%Ni-Fe/SIL (região de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}).



Observa-se na Fig. III.14 pouca alteração nas bandas características do estabilizante utilizado no preparo das bNPs, indicando que a inserção das bNPs na SIL não afeta significativamente a estrutura química da SIL. As diferenças estão evidenciadas na diminuição de intensidade dos picos 455, 786, 1066 e 2362 cm^{-1} e no aparecimento de bandas em 1633 e 3380 cm^{-1} .

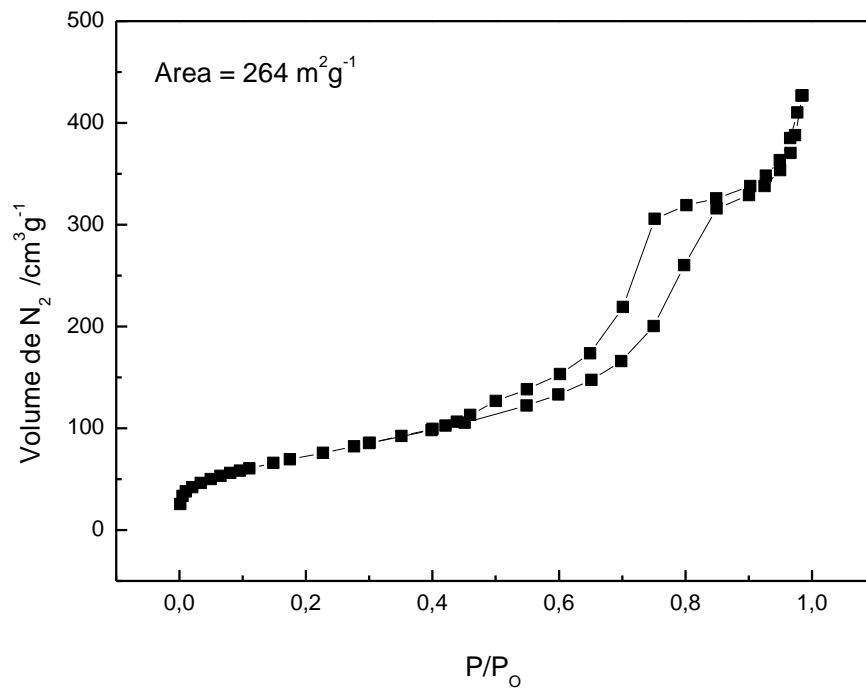
As bandas em 1066 cm^{-1} e 786 cm^{-1} , são referentes às regiões de absorção das ligações Si-O-Si no modo de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente (PEREIRA et al., 1999; NASSAR et al., 2007). A banda em 455 cm^{-1} é relacionada à vibração de deformação da ligação Si-O-Si (GORAIEB et al., 2013; NASSAR et al., 2007). A banda larga em torno de 3380 cm^{-1} refere-se à soma do estiramento O-H dos grupos silanóis e da água (PRADO et al., 2005; WENG et al., 2014a). Outra banda relacionada à água apareceu em 1633 cm^{-1} nos espectros referentes às bNPs, banda característica da deformação OH (NASSAR et al., 2007; WENG et al. 2014a).

Fica comprovada pela Fig. III.14 a presença de SIL nas bNPs 8%Ni-Fe/SIL sintetizadas e utilizadas para degradação. A estrutura química da SIL não é alterada significativamente ao adicionar-se as bNPs.

III.3.1.6. Área superficial específica – BET

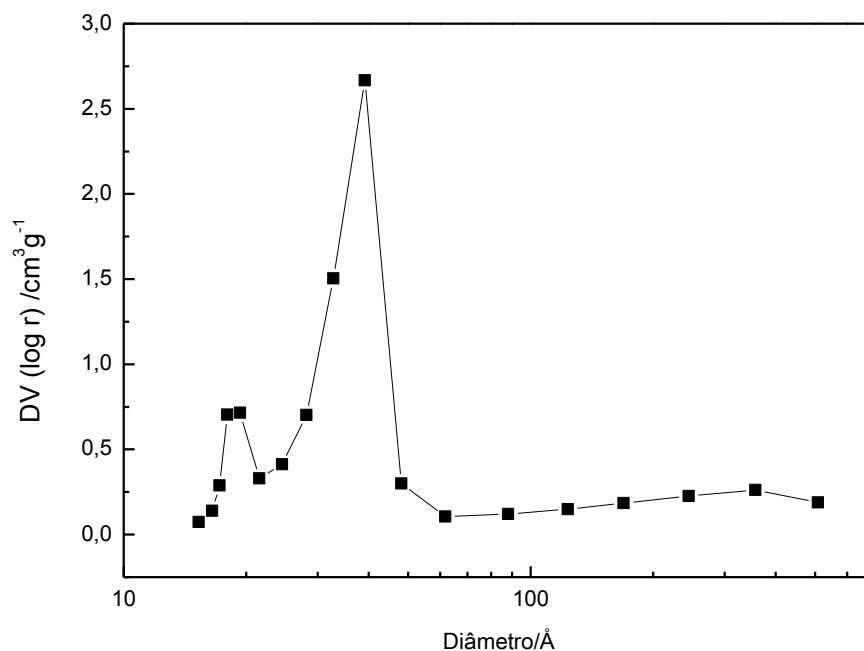
A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 obtida para as bNPs 8%Ni-Fe/SIL está apresentada na Fig. III.15.

Figura III.15 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da bNP 8% Ni-Fe/SIL.



A área superficial encontrada para as bNPs 8%Ni-Fe/SIL é de $264 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Feng et al. encontraram a área superficial de $367 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a SIL. Comparando os valores, tem-se que a área superficial das bNPs 8% Ni-Fe/SIL é principalmente atribuída pelo suporte, no caso a SIL. O valor alto da área superficial destas indica que a SIL pode dispersar eficazmente as bNPs de Ni-Fe. A maior área superficial, o menor tamanho da partícula e a boa dispersão obtida pela SIL contribuem satisfatoriamente para a melhor reatividade das bNPs 8%Ni-Fe/SIL. A distribuição dos poros obtida para as bNPs 8%Ni-Fe/SIL está apresentada na Fig. III.16.

Figura III.16 - Distribuição de poros das bNPs 8% Ni-Fe/SIL.

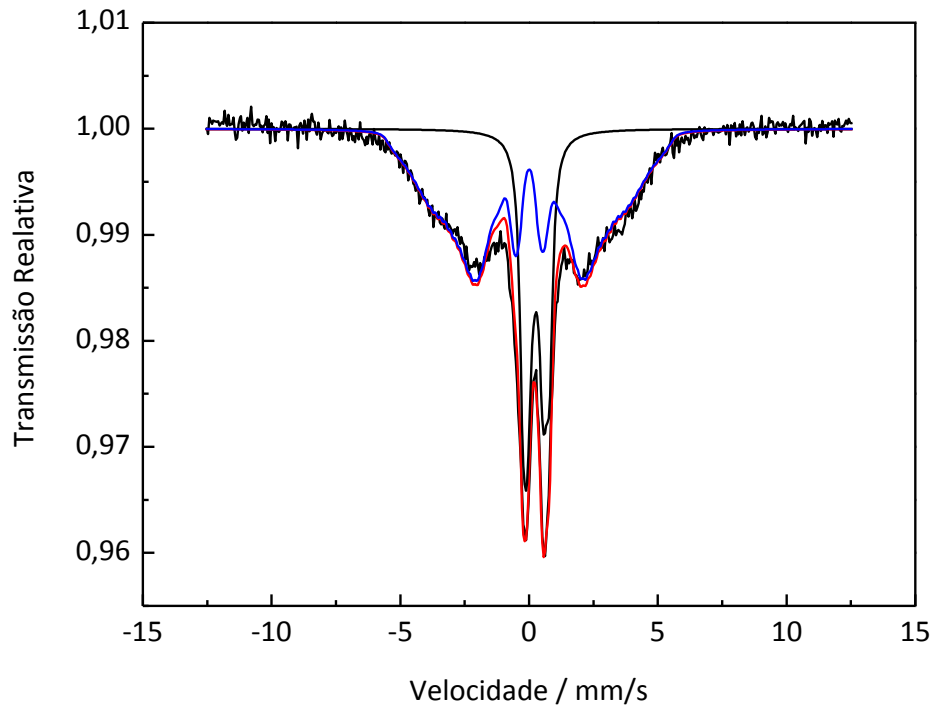


Observa-se uma distribuição relativamente estreita do diâmetro do poro, com maior concentração no intervalo de 20-50 Å e de 15-20 Å, caracterizando mesoporos e microporos, respectivamente (CESSA et al., 2009). O volume de poro das bNPs 8%Ni-Fe/SIL é de $2,67 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ e o diâmetro médio dos poros foi 3,91 nm. Feng et al. calcularam o volume de poro e diâmetro médio dos poros da SIL, e encontraram os valores $0,107 \text{ cm g}^{-1}$ e 4,10 nm, respectivamente. Aparentemente, a carga de Ni-Fe nas partículas de SIL diminuem a área superficial específica da SIL, mas contribui com o aumento de volume de poro e não influencia de forma significativa no diâmetro médio dos poros.

III.3.1.7. Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer é uma ferramenta eficiente para se estudar o comportamento magnético total e o estado de oxidação dos cátions (THOTA et al., 2015). O Espectro Mössbauer obtido para as bNPs 8%Ni-Fe/SIL está apresentada na Fig. III.17.

Figura III.17 - Espectro Mössbauer obtido para as bNPs 8% Ni-Fe/SIL.



Fazendo-se uma simples análise dos espectros observa-se a presença de duas fases com distribuições largas dos parâmetros e com variações estruturais e de composições químicas em cada ponto da amostra, indicando que a amostra possui baixa cristalinidade e fases muito heterogêneas.

O centro da distribuição acima de 21 T chega a aproximadamente 34 T, indicando a presença de partículas de Fe puro, pois o valor de referência do Fe metálico é de 33 T.

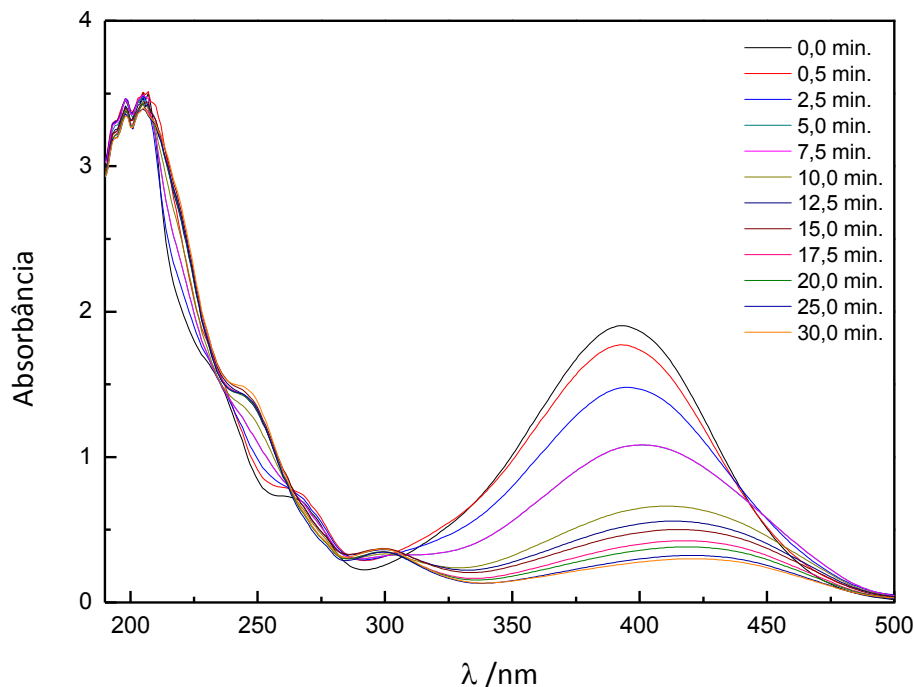
Os valores de desvio isomérico são de 0,06, 0,12 e 0,17 mm/s, respectivamente. Os valores de desdobramento quadrupolar correspondentes a esses picos são 0,10, 0,65 e 1,05 mm/s. Esses parâmetros indicam que os átomos de Fe encontram-se num estado de oxidação 3+ e as coordenações mais prováveis são 4 e 6, muito comuns em óxidos e óxido-hidróxidos de Fe, mas podendo ocorrer em muitos outros compostos também.

III.3.2. Remoção da NMS pelo sistema de Ni-Fe/SIL

A reação entre as bNPs e os poluentes orgânicos podem ser classificadas em três categorias (LIU et al 2014): (i) hidrogenação dos hidrocarbonetos halogenados; (ii) hidrogenação dos grupos azo e nitro e (iii) hidrogenação de oxianions.

Os espectros da NMS foram registrados em solução aquosa contendo as bNPs 8%Ni-Fe/SIL em função do tempo de reação é mostrado na Fig. III.18.

Figura III.18 - Espectros de UV-VIS obtidos para as soluções de NMS em função do tempo de reação. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem de 8%Ni-Fe/SIL = 0,6 g; $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$.

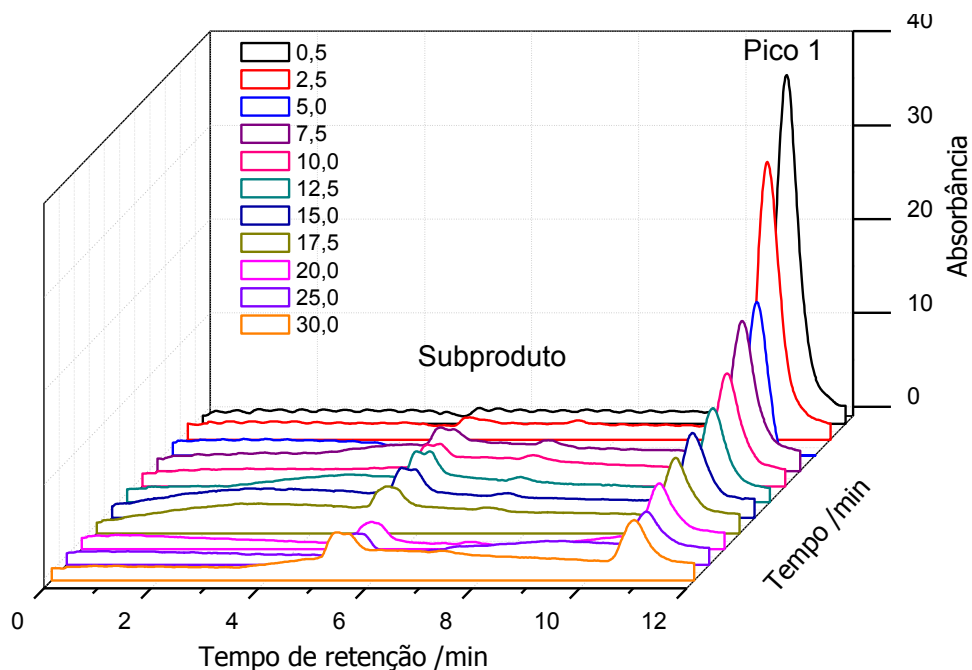


Na Fig. III.18 observa-se uma banda larga com absorbância máxima no comprimento de onda de 393 nm, caracterizando a presença de NMS, esse pico vai diminuindo ao longo do tempo. A partir do ponto de vista teórico, este comportamento pode ser correlacionado com a redução do grupo nitro ligado ao anel aromático (AGRAWAL; TRATNYEK, 1996). Ao mesmo tempo, o aparecimento de duas novas bandas com absorbância máxima em 250 e 300 nm é observado, o qual podem ser atribuídas à formação de subprodutos de reação com característica aromática. De acordo com a literatura (LIU et al., 2014), a primeira etapa do processo redutivo é a hidrogenação das ligações N-O para formação dos grupos nitrosos, os quais podem ser hidrogenados para compostos como a hidroxilamina, e a transformação final em compostos amina. Os grupamentos amina também podem ser reduzidos para NH_4^+ ou N_2 .

Em alguns casos, o mecanismo de degradação utilizando as bNPs envolve não somente a etapa redutiva, mas também a degradação oxidativa dos produtos intermediários. De acordo com Bokare et al. (2007) as bNPs parcialmente cobertas com uma camada de óxidos podem promover a geração de radicais hidroxila a partir da água, levando a uma degradação oxidativa.

A Fig. III.19 mostra a evolução temporal dos cromatogramas de CLAE obtidos em função do tempo reacional. Pode-se notar que o pico referente ao tempo de retenção 11 min refere-se à NMS e o pico cujo tempo de retenção é de 5,3 min refere-se ao subproduto. Em concordância com o estudo UV-VIS, pode-se observar que a NMS é consumida ao longo do tempo de reação, enquanto que a área dos subprodutos é aumentada com o tempo, indicando que a NMS é convertida em outra molécula.

Figura III.19 - Cromatogramas (CLAE) obtidos para as soluções de NMS em função do tempo de reação. Condições $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem 8%Ni-Fe/SIL = 0,6 g; $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$.

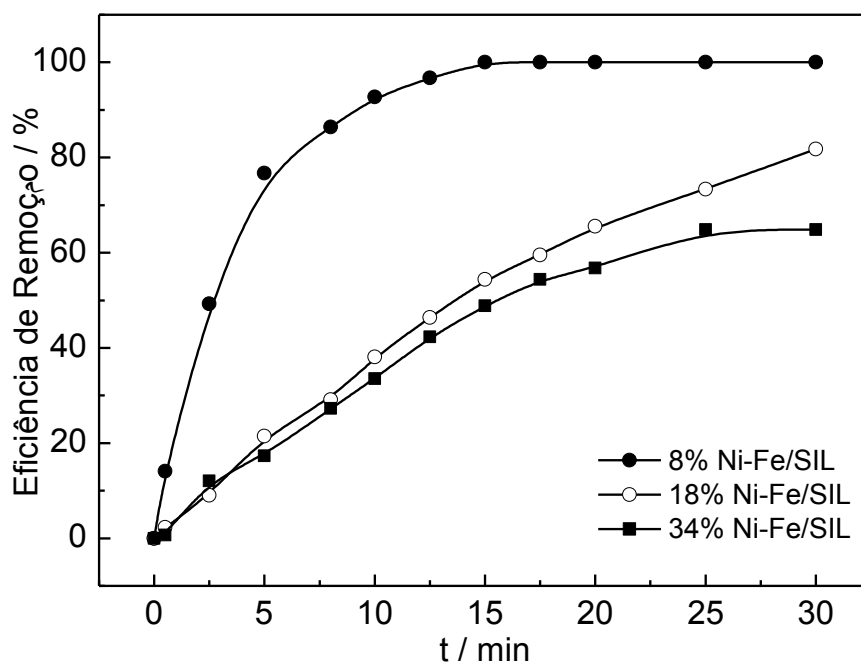


A remoção de fármacos por processos redutivos envolve diferentes etapas e várias reações que resultam em diferentes subprodutos, que podem apresentar maior ou menor toxicidade em relação ao fármaco original, podendo também, manter ou não a atividade funcional do composto de origem.

III.3.2.1. Efeito da variação da porcentagem de Ni

Na Fig. III.20 está apresentado a porcentagem de remoção da NMS ao variar a % Ni nas bNPs. As porcentagens de remoção obtidas foram de 100, 54 e 48% para as bNPs de 8%Ni-Fe/SIL, 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL, respectivamente, após 15 minutos de reação.

Figura III.20 - Influência da variação da %Ni (m/m) nas bNPs Ni-Fe/SIL. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem Ni-Fe/SIL = 0,6 g; $V = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.



Apesar do Ni atuar como catalisador das bNPs observa-se que ao aumentar a porcentagem de Ni não observou-se um aumento na porcentagem de remoção. A menor porcentagem adicionada de Ni é a mais eficiente. Pode-se inferir que o Ni em excesso está impedindo a reação das bNPs com a NMS. O Ni em excesso forma uma camada mais espessa na superfície do Fe impedindo assim a reação com NMS.

A Fig. III.21A mostra a taxa de remoção da NMS em função da porcentagem de Ni e os valores de k_{ap} correspondentes obtidos na FIG III.20B são mostrados na Tab. III.2.

Figura III.21 - Influência da %Ni (m/m) nas bNPs Ni-Fe/SIL sobre a taxa de remoção da NMS. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem Ni-Fe/SIL = 0,6 g; $V = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

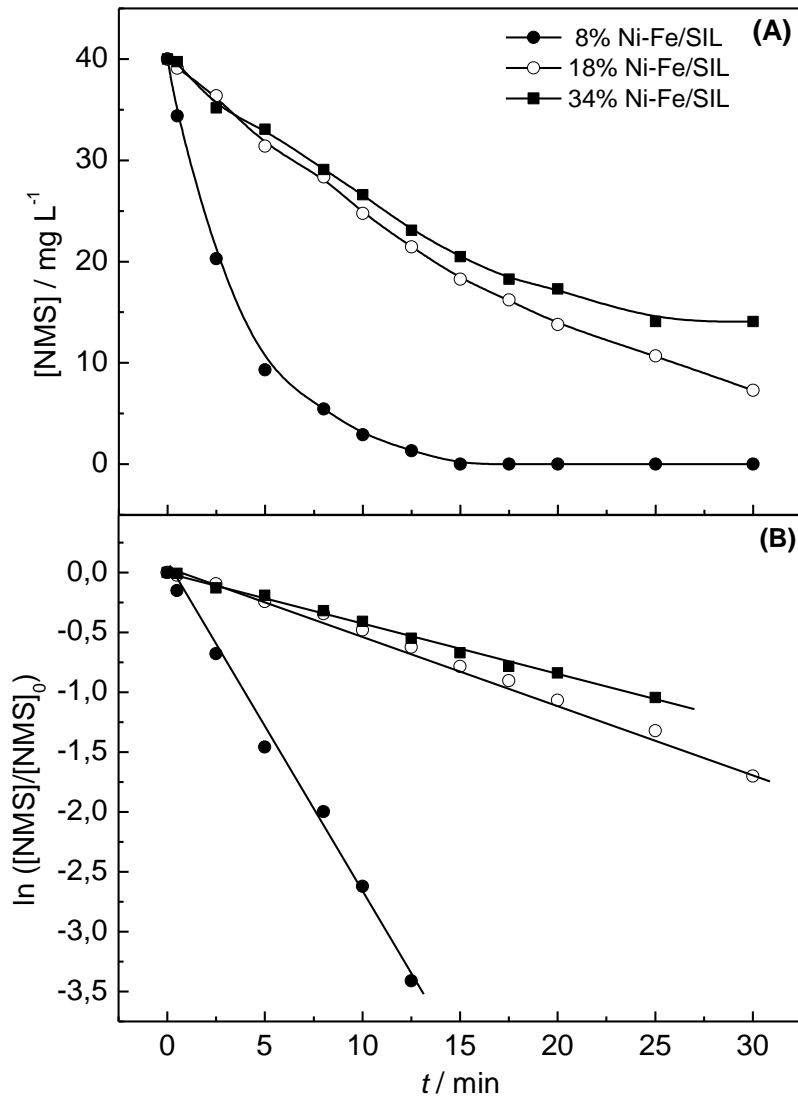


Tabela III.2 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da % de Ni (m/m) nas bNPs Ni-Fe/SIL. $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem Ni-Fe/SIL = 0,6 g; $V = 250 \text{ rpm}$.

% Ni m/m	k_{obs} min^{-1}	R^2
8%Ni-Fe/SIL	$2,68 \times 10^{-1}$	0,994
18%Ni-Fe/SIL	$5,57 \times 10^{-2}$	0,994
34%Ni-Fe/SIL	$4,26 \times 10^{-2}$	0,992

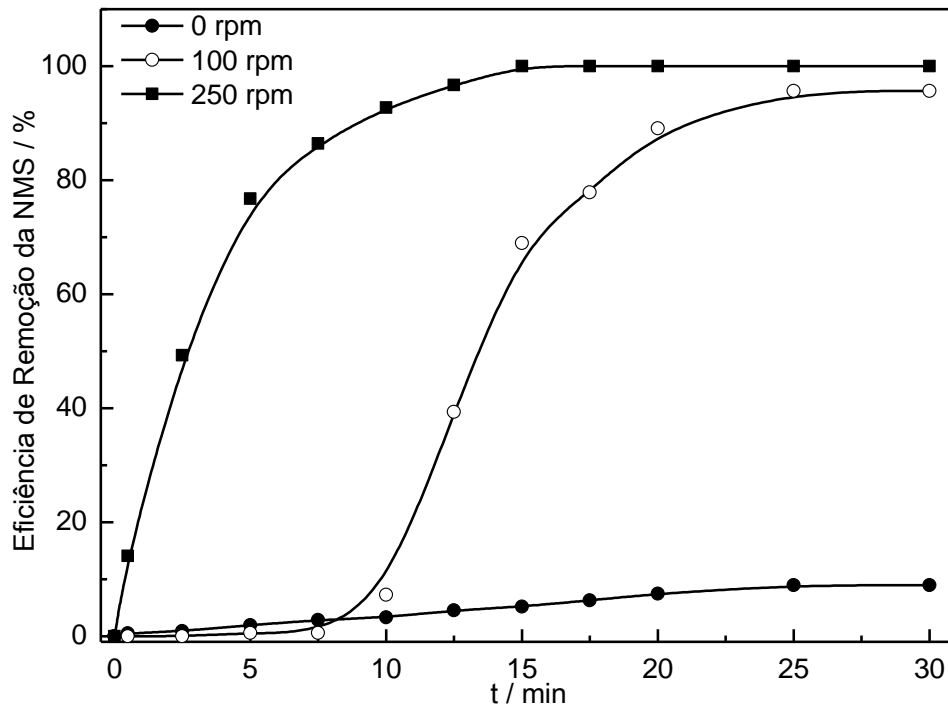
As bNPs 8%Ni-Fe/SIL apresentam constante de velocidade de reação de $2,68 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, valor maior que $5,57 \times 10^{-2}$ e $4,26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, encontrados para 18%Ni-Fe/SIL e 34%Ni-Fe/SIL, respectivamente. Isso indica que a porcentagem ideal de Ni a ser utilizada é a de 8% e porcentagens superiores a esse valor mostraram-se menos eficientes, indicando que o catalisador em excesso pode atuar contrariamente à proposta de melhorar a eficiência das bNPs de Fe. O mesmo foi observado em Lien; Zhang, 2007; Wang et al., 2009; Chang et al., 2011.

Chang et al. (2011) testaram a degradação de hexaclorociclohexano (HCH) com diferentes porcentagens de Cu nas bNPs de Fe-Cu. Obtiveram-se constantes de velocidade de reação de 0,0168, 0,0294, 0,0338, 0,0565 e $0,0415 \text{ min}^{-1}$, para as %Fe⁰-Cu de 1,628%, 2,558%, 3,411%, 6,073% e 8,599%, respectivamente. Eles observaram que o aumento da carga de Cu sobre a superfície do ferro, de 1,628% até 6,073%, favoreceu a degradação de HCH, pois o Cu acelera a corrosão do Fe e conseqüentemente a descloração de HCH. Porém, ao se aumentar a porcentagem de Cu de 6,073% para 8,599%, foi observada uma diminuição no valor da constante de velocidade de reação, pois o Cu está em excesso impedindo a corrosão do Fe e a formação de hidrogênio atômico sobre a superfície do Fe, resultando assim, na diminuição da descloração de HCH. Portanto o excesso do catalisador provoca diminuição na atividade das NPs de Fe.

III.3.2.2. Efeito da velocidade de rotação

A degradação da NMS pelas bNPs Ni-Fe/SIL, como os demais processos heterogêneos, está sujeita a uma limitação referente à transferência de massa do sistema, ou seja, a dispersão das bNPs em solução pode interferir nesse processo de transferência. Sendo assim, avaliou-se o efeito da velocidade de agitação do sistema na eficiência de remoção da NMS. Foram avaliadas três diferentes velocidades, 0, 100 e 250 rpm (Fig. III.22).

Figura III.22. Influência da velocidade de agitação sobre a eficiência de remoção da NMS pelas bNPs Ni-Fe/SIL. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem 8%Ni-Fe/SIL = 0,6 g; $V = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.



Analisando-se a Fig. III.22, observa-se que em 25 min de reação, ocorreu uma remoção de aproximadamente 100% da NMS em velocidades de 100 e 250 rpm, já em 0 rpm a degradação máxima foi de aproximadamente 10%. Portanto, quanto maior a velocidade de agitação do sistema mais rápido o processo de degradação. Os resultados obtidos estão de acordo com o observado por Soeira (2007). Os valores de k_{ap} correspondentes obtidos são mostrados na Tab. III.3.

Tabela III.3 - Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função da velocidade de agitação. $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem 8%Ni-Fe/SIL = 0,6 g.

Velocidade de agitação (rpm)	k_{ap1} (min^{-1})	R^2	k_{ap2}	R^2
0 rpm	$3,72 \times 10^{-3}$	0,997	-	-
100 rpm	$9,02 \times 10^{-4}$	0,900	$2,07 \times 10^{-1}$	0,994
250 rpm	$2,68 \times 10^{-1}$	0,997	-	-

As constantes aumentam de $3,72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $2,68 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, quando aumenta-se a velocidade de agitação do sistema, de 0 rpm para 250 rpm, comprovando que a taxa de remoção de NMS aumenta com o aumento da velocidade de agitação. Isto ocorre, pois aumentar-se a velocidade de agitação, a frequência das colisões entre NMS e as bNPs 8%Ni-Fe/SIL aumenta, favorecendo a reação de remoção e consequentemente melhorando eficiência de remoção.

III.3.2.3. Efeito da variação da dosagem das bNPs 8%Ni-Fe/SIL

A Fig. III.23 mostra a taxa de remoção da NMS em função da dosagem das bNPs 8%Ni-Fe/SIL. Como pode ser visto, uma alteração na dosagem das bNPs 8%Ni-Fe/SIL de 0,2 a 1,0 g afeta fortemente a taxa de remoção. Observa-se que a NMS foi totalmente removida em apenas 2,5 min de reação para a dosagem de 1,0 g e em 15 min para as dosagens 0,6 e 0,8 g. Já as dosagens de 0,2 e 0,4 g de 8%Ni-Fe/SIL atingiram remoção máxima de 15 e 80% após 30 min de reação. Os valores de k_{ap} correspondentes obtidos são mostrados na Tab. III.4.

Figura III.23 - Influência da dosagem das bNPs 8%Ni-Fe/SIL sobre a eficiência de remoção da NMS. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

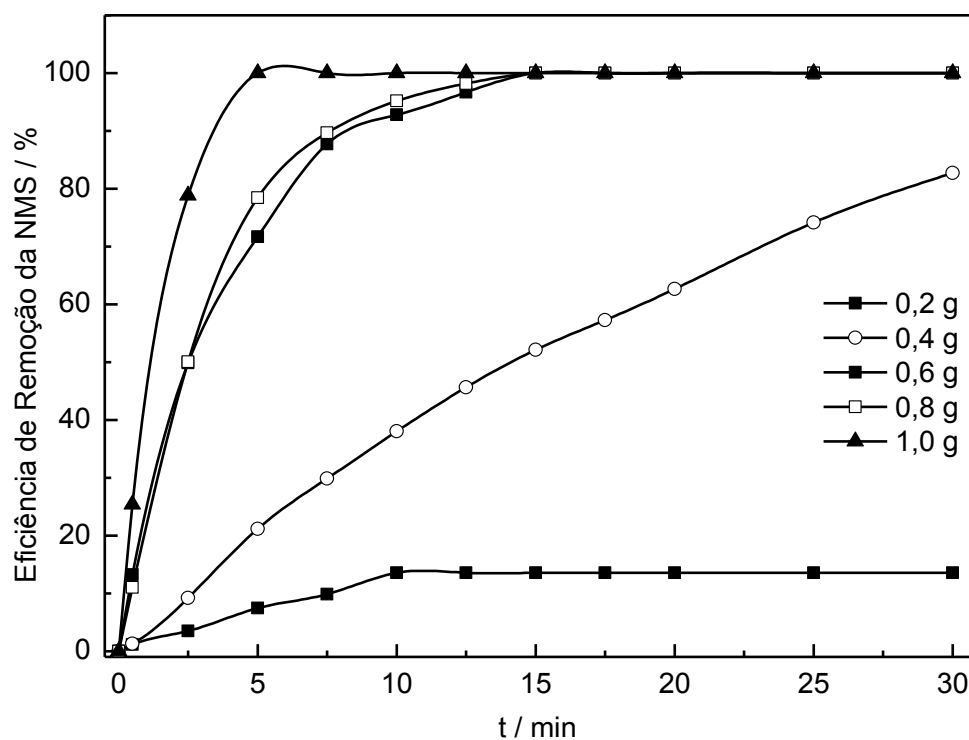


Tabela III.4 - Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função da dosagem das bNPs 8%Ni-Fe/SIL. $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 250 \text{ rpm}$.

Dosagem 8%Ni-Fe/SIL (g)	k_{ap} (min^{-1})	R^2
0,2	$1,42 \times 10^{-2}$	0,995
0,4	$4,96 \times 10^{-2}$	0,999
0,6	$2,68 \times 10^{-1}$	0,996
0,8	$3,17 \times 10^{-1}$	0,997
1,0	$6,23 \times 10^{-1}$	0,998

Com o aumento da dosagem das bNPs 8%Ni-Fe/SIL de 0,2 para 1,0 g, verificou-se um crescimento da taxa de $1,42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para $6,23 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. As constantes de velocidades de reação aumentaram com o aumento das dosagens de 8%Ni-Fe/SIL.

Do ponto de vista teórico, a reação entre NMS e as bNPs 8%Ni-Fe/SIL é heterogênea, sendo a mesma caracterizada por etapas conforme o transporte de massa, adsorção/dessorção e reação química. Assim, o aumento da taxa de remoção da NMS que é vista em função da dosagem das bNPs, está correlacionada com o aumento do número de colisões entre a NMS e os sítios ativos na superfície das bNPs.

De acordo com a análise teórica apresentada na literatura (LIN et al., 2008), a reação química heterogênea envolvendo a degradação redutiva de NMS pode ocorrer por cinco passos: (i) transferência de massa da NMS à superfície dos aglomerados de nanopartículas; (ii) a adsorção da NMS nos sítios ativos da superfície das nanopartículas; (iii) reação química entre NMS e o Fe-Ni; (iv) a reação de dessorção de subprodutos, e (v) transferência de massa de subprodutos para o volume de solução. Sabendo-se que os experimentos foram realizados sob forte agitação, aumentando assim a taxa de transferência de massa, verifica-se que os passos (ii) e/ou (iii) podem ser considerados como determinante na taxa de remoção da NMS. Ressaltando que, pequenos aglomerados de nanopartículas terá maior área superficial com mais centros ativos para a adsorção, aumentando assim, a taxa de remoção.

Vários estudos são encontrados na literatura relatando o mesmo resultado encontrado, como Bokare et al. (2008); Zhang et al. (2009); Fang et al. 2011a ; Fang et al. 2011c; Liu et al. (2015). Liu et al. (2015) observaram que ao aumentar a concentração das

bNPs de Fe-Ni de $0,75 \text{ g L}^{-1}$ para 12 g L^{-1} a porcentagem de remoção de 2,2',4,4'-tetrabromodifenileter (BDE47), aumentou de 10 a 100% após 100 min de reação. Ficando evidente que a porcentagem de degradação de BDE47 é maior com o aumento da concentração das bNP-Fe-Ni.

III.3.2.4. Efeito da variação da concentração inicial de NMS

A taxa de remoção da NMS em diferentes concentrações para uma dada dosagem de 8%Ni-Fe/SIL é mostrada na Fig. III.24. A concentração inicial de NMS interfere diretamente no processo de remoção de NMS com as bNPs 8%Ni-Fe/SIL. Como pode ser visto, a taxa de remoção foi máxima para as concentrações 10, 20 30 e 40 mg L^{-1} , nos tempos 7,5, 15, 15 e 22,5 min, respectivamente. Para a concentração de 50 mg L^{-1} obteve-se uma remoção máxima de 30% após 30 min de reação. Os valores de k_{ap} correspondentes obtidos são mostrados na Tab. III.5.

Figura III.24 - Influência da concentração inicial de NMS sobre a eficiência de remoção da NMS pelas bNPs 8%Ni-Fe/SIL. Condições: dosagem de 0,6 g de 8%Ni-Fe/SIL, $v = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

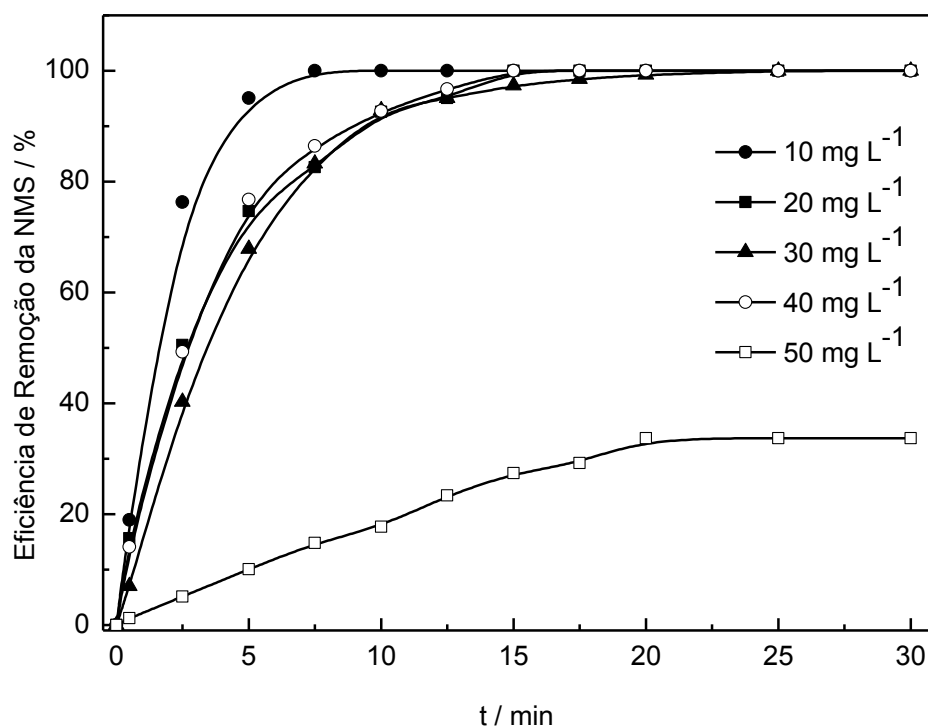


Tabela III.5 - Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função da dose de 8%Ni-Fe/SIL. Dosagem de 8%Ni-Fe/SIL = 0,6 g L⁻¹; V = 250 rpm.

[NMS] ₀ (mg L ⁻¹)	k_{ap} (min ⁻¹)	R ²
10	6,09 x10 ⁻¹	0,998
20	2,41 x10 ⁻¹	0,992
30	2,48 x10 ⁻¹	0,997
40	2,68 x10 ⁻¹	0,997
50	2,07 x10 ⁻²	0,994

Com o aumento da concentração da NMS e a dosagem das bNPs 8%Ni-Fe/SIL se mantendo fixa, observa-se uma diminuição da velocidade de remoção, mas no entanto, tem-se remoção completa até 40 mg L⁻¹. A velocidade da reação pode ter diminuído devido a saturação inicial do fármaco e, posteriormente menor disponibilidade de sítios ativos, o que causou a diminuição da velocidade de remoção. No caso das concentrações acima de 50 mg L⁻¹, pode estar ocorrendo a saturação na superfície das nanopartículas o que impede que todas as moléculas do fármaco se colida com os sítios ativos das bNPs ou estes podem ter inibido a liberação de hidrogênio, tornando a velocidade de remoção mais lenta e também menor taxa de remoção do fármaco, assim como ocorreu em Chen, et al. (2011).

III.3.2.5. Análise teórica da taxa de remoção da NMS

Do ponto de vista teórico, as bNPs podem atuar como um doador de elétrons para a NMS durante a reação que ocorre em sua superfície em condições de forte agitação. Os valores da constante de velocidade cinética global aparente para o processo heterogêneo de tratamento (k_{ap}) obtidos a partir do perfil cinético de pseudo-primeira em função das variáveis operacionais estão apresentados nas TABS. III.2 a III.5. Em geral, verificou-se uma boa correlação linear ($r^2 > 0,99$), o que valida a utilização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Como já referido, a reação heterogênea que ocorre na superfície das bNPs Ni-Fe/SIL foi responsável pela remoção da NMS, e pode ser descrita utilizando-se um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, como segue a Eq. III.4 (HE, et al., 2007; FRANCO, et al., 2009b),

$$\ln([NMS]/[NMS]_0) = -k_{ap} \times t \quad (\text{III.4})$$

onde $[NMS]$ e $[NMS]_0$ são as concentrações instantâneas e iniciais do fármaco NMS (mg L^{-1}), respectivamente; t (min) é o tempo de tratamento e k_{ap} é a velocidade cinética global aparente para o processo heterogêneo de tratamento (min^{-1}).

Para uma mistura bem agitada, a constante de velocidade heterogênea aparente pode ser dada em função das variáveis operacionais de acordo com a Eq. III.5 (HE et al., 2007; FRANCO et al., 2009b):

$$k_{ap} = (k_{SA}Z_h)(A_S\theta_{NMS})[8\%Ni-Fe/SIL], \quad (\text{III.5})$$

onde: (i) $k_{SA}Z_h$ é a constante de velocidade heterogênea baseada na área superficial ($\text{L min}^{-1} \text{m}^{-2}$), (ii) $A_S\theta_{NMS}$, com $0 \leq \theta \leq 1$, é a área superficial específica das nanopartículas bimetálicas cobertas por NMS ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), e (iii) $[Ni-Fe/SIL]$ representa a dosagem instantânea das nanopartículas bimetálicas (g).

É evidente, a partir da análise da Eq. III.5, que as alterações experimentais em k_{ap} estão correlacionados aos seguintes fatores: (i) influência das propriedades eletrônicas da superfície metálica (k_{SA}); (ii) a frequência de colisão afetada por condições de agitação (Z_h), e (iii) a dosagem das nanopartículas, que interfere na sua área superficial específica disponível para a reação (A_S).

Então, um aumento na $[NMS]$ pode resultar num aumento em k_{ap} , desde que aumente a frequência de colisão da NMS com os sítios ativos do metal, onde foi observado que a saturação ocorre a partir de 10 mg L^{-1} até 40 mg L^{-1} , uma vez que a partir desta tem-se uma cobertura dos sítios ativos dificultando a reação entre os sítios ativos e a NMS. Já para concentrações acima de 50 mg L^{-1} observa saturação dos sítios ativos e/ou impedimento a liberação do H_2 produzido e por consequentemente limitação na quantidade de fármaco removido. Por conseguinte, um aumento na dosagem das bNPs 8%Ni-Fe/SIL pode resultar num aumento de k_{ap} , uma vez que para uma determinada quantidade de nanopartículas e uma dada condição de agitação, as alterações verificadas em k_{ap} refletem um aumento tanto em Z_h como em A_S , favorecendo assim, a ocorrência da reação. Portanto, os resultados apresentados nas Seções III.3.2.2 e III.3.2.4 estão de acordo com estas previsões teóricas.

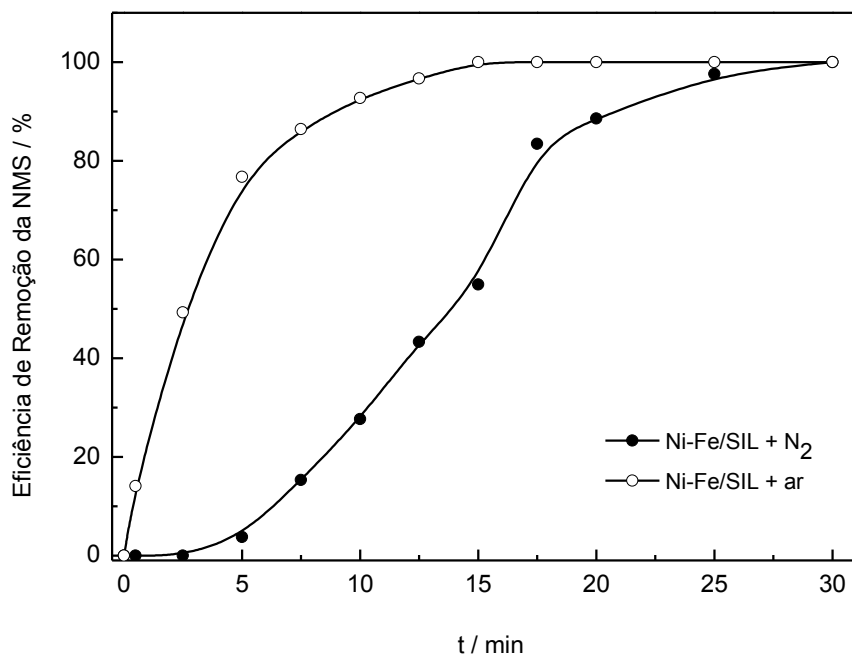
III.3.2.6. Influência do oxigênio dissolvido na taxa de remoção de NMS

Em alguns casos, a presença de oxigênio dissolvido em solução aquosa pode afetar diretamente na taxa de remoção da NMS por meio da oxidação das bNPs, que podem inibir a transferência de elétrons durante o processo de redução sobre os centros ativos da superfície.

De acordo com a literatura (O'CARROLL et al., 2013), todas as espécies de nFZV em soluções aquosas reagem com o oxigênio da água formando uma camada exterior de óxido de ferro hidratado. Como resultado, as partículas de nFZV adquirem uma estrutura núcleo-concha. A fina camada de óxido de ferro permite a transferência de elétrons do metal de diferentes maneiras: (i) diretamente por meio de buracos decorrentes de defeitos na camada; (ii) indiretamente por meio da banda de condução do óxido; (iii) adsorção, sustentando assim a capacidade das partículas para o processo redutivo.

Como pode ser notado, a presença do oxigênio dissolvido influenciou no processo de remoção da NMS, sendo que na sua presença a remoção foi maior. Isso ocorre devido à fina camada de óxido de ferro permitir a transferência de elétrons do metal por meio de buracos decorrentes de defeitos na sua camada, ou indiretamente por meio da banda de condução do óxido ou, ainda, por adsorção (GHAUCH et al, 2009). Além das razões citadas anteriormente é possível também que ocorra a reação de fenton quando o nFZV está na presença de oxigênio. Esta reação pode produzir fortes agentes oxidantes, tais como radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), a qual pode acentuar a remoção da NMS.

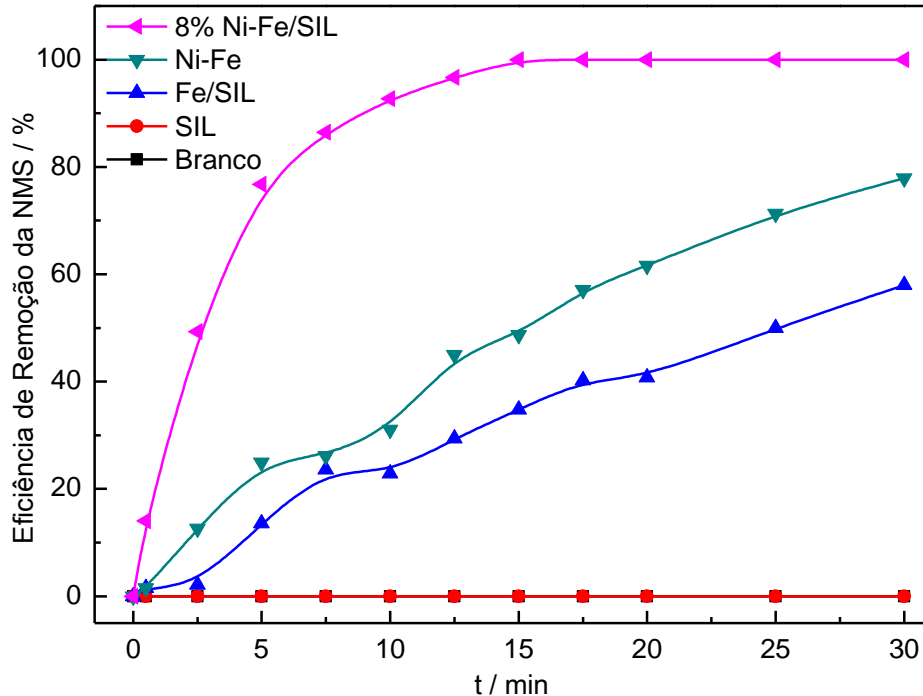
Figura III.25 - Influência do oxigênio dissolvido na taxa de remoção da NMS. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$ e dosagem 8%Ni-Fe/SIL = 0,6 g, $V = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3^\circ \text{C}$



III.3.2.7. Eficiência de diferentes materiais na remoção de NMS

A Fig. III.26 mostra a taxa de remoção da NMS em função dos materiais SIL, Fe/SIL, Ni-Fe e 8%Ni-Fe/SIL após o tempo de 30 min.

Figura III.26 - Eficiência da remoção de NMS utilizando diferentes materiais: SIL, Fe/SIL, Ni-Fe e 8%Ni-Fe/SIL. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, dosagens SIL = Fe/SIL = Ni-Fe = 8%Ni-Fe/SIL = 0,6 g; V = 250 rpm; T = $24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.



As porcentagens de remoção da NMS ao utilizar-se Fe/SIL, Ni-Fe e Ni-Fe/SIL foram de 58, 77 e 100%, respectivamente, após 30 min de reação. Portanto pode-se perceber que o uso do Ni e da SIL nas NPs de ferro possibilita um aumento na porcentagem de remoção da NMS. O aumento na eficiência de remoção pode ser explicado pela ação catalítica do Ni e a diminuição da agregação das bNPs ao utilizar-se a SIL como material suporte. As bNPs de ferro são recobertas por uma camada de SIL que diminui as atrações entre elas, diminuindo assim a agregação, e conseqüentemente aumentando a área superficial específica, a estabilidade e a reatividade do ferro. A introdução do Ni também aumenta a reatividade e a estabilidade do ferro. O Ni captura o gás hidrogênio liberado em solução aquosa pela corrosão do ferro e se dissociam para produzir átomos de hidrogênio ativo, aumentando a reatividade do ferro e diminuindo a formação de óxidos de ferro (HAN et al., 2008). Entretanto, a baixa remoção das bNPs pelo sistema Fe/SIL pode ser atribuída ao fato de a corrosão do material levar a rápida formação de uma camada de óxido na superfície ocasionando a passivação do mesmo. A camada de óxido bloqueia os sítios ativos na superfície e inibe dessa forma a transferência direta da superfície do Fe para a NMS (CHEN et al. 2011; WENG et al. 2013). Além disso, pode-se observar que não houve sorção da NMS na SIL a partir da solução

aquosa, o que indica que a SIL é um material excelente como estabilizante e dispersante para a bNPs Ni-Fe, além de promover, aumento de área superficial.

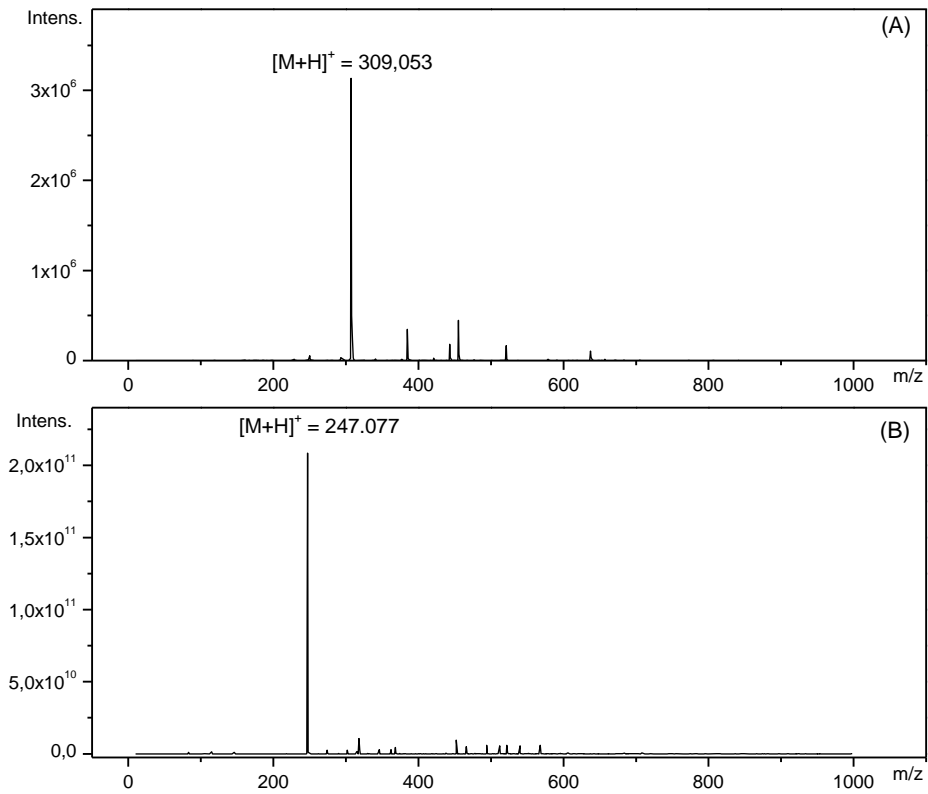
Weng et al. (2014a) compararam a degradação de amoxicilina utilizando Fe/Ni e Fe/Ni estabilizadas com bentonita (B-Fe/Ni). Eles obtiveram 84% de remoção de amoxicilina ao utilizarem Ni/Fe e 94% ao utilizarem B-Fe/Ni. Portanto o uso de um estabilizante no preparo das bNPs proporcionou maior eficiência de remoção de amoxicilina, isto devido à redução da agregação das bNPs de Fe/Ni.

III.3.2.8. Estudo dos subprodutos de remoção da NMS pelas bNPs Fe-Ni/SIL

Como houve a formação de subprodutos no processo redutivo empregado para remoção da NMS, fez-se necessário a identificação dos mesmos. Para tal, foi utilizada a análise por eletrospray acoplado a um espectrômetro de massa. Esta técnica tem sido muito utilizada para a identificação dos subprodutos, pois ela determina com exatidão a massa molar dos mesmos, facilitando a sua identificação.

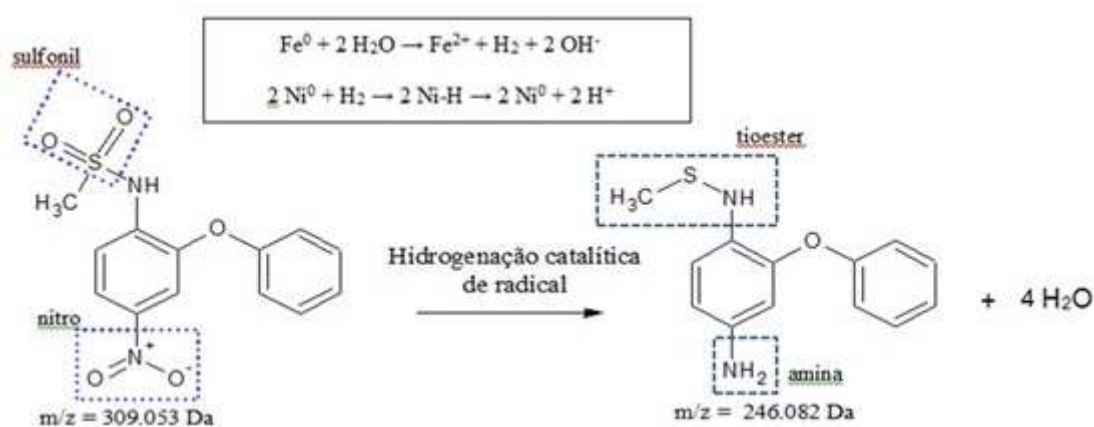
A remoção da NMS pelas nanopartículas foi acompanhada pela formação de intermediários já evidenciados após 0,5 min de reação, como foi visto na Fig. III.19. A Fig. III.27A corresponde aos espectros obtidos para a NMS, a qual foi identificada pelo íon em m/z 309 e a Fig. III.26B espectros para identificação do subproduto de reação, o qual foi identificado pelo íon em m/z 247.

Figura III.27 - Espectros de massas por ionização com eletrospray do subproduto de redução. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem 8%Ni-Fe/SIL = 0,6 g; tempo de reação = 30 min. e $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.



Em solução aquosa o catalisador heterogêneo Fe-Ni conduz à formação de radicais livres e, conseqüentemente, promove a degradação da NMS através de reações de redução. Mecanicamente, o processo inicia primeiramente pela oxidação do Fe^0 a Fe^{3+} concomitantemente com a formação do hidrogênio molecular seguida pela reação com Ni livre presente no meio catalítico proporcionando a formação dos radicais livres de hidrogênio. Finalmente a etapa de degradação ocorre devido à remoção do grupo sulfonil da NMS resultando em produtos derivados de amina com m/z 247 Da, como mostrado na Fig. III.28.

Figura III. 28 - Mecanismo proposto para o processo redutivo da NMS na presença do catalisador 8% Ni-Fe/SIL.



A atividade do grupo nitro presente na NMS é o principal fator responsável pela sua toxicidade, quando no ambiente natural. Como já mensurado, de acordo Liu et al. (2014), o primeiro passo no processo redutivo é a hidrogenação da ligação N–O para formar compostos de hidroxilamina, e transformação final em compostos de amina não tóxicos.

Assim, o processo de tratamento redutivo alternativo fazendo uso de nanopartículas bimetálicas contendo Fe e Ni é satisfatório, pois é capaz de remover a NMS e os subprodutos gerados que não possuem toxicidade.

III.4. CONCLUSÃO

As bNPs Ni-Fe/SIL foram sintetizadas e caracterizadas observando a formação de NPs amorfas com formato esférico variando de 20 a 200nm. Detectou-se a presença de Fe⁰, Ni e SIL, sendo o Fe⁰ o metal base, o Ni o catalisador e a SIL o material suporte. Óxidos de ferro também foram encontrados nessas bNPs devido à forte tendência do ferro de oxidar e ao contato com o oxigênio.

Após a caracterização, estudos foram realizados de modo a determinar a influência de parâmetros no processo de remoção de NMS, avaliou-se a porcentagem de Ni, a velocidade de agitação do sistema, a dosagem das bNPs, a concentração inicial de NMS e a influência do oxigênio dissolvido no sistema.

Verificou-se que o uso de 8% de Ni-Fe é o mais eficiente, capaz de remover 100% de NMS em apenas 2,5 min de reação, assim os experimentos foram realizados utilizando as bNPs 8% Ni-Fe/SIL.

A eficiência de remoção de NMS aumentou com o aumento da velocidade de agitação do sistema, o aumento da dosagem de 8%Ni-Fe/SIL e a diminuição na concentração inicial de NMS, o que é esperado para remoções que ocorrem por meio de reações heterogêneas.

As nanopartículas 8%Ni-Fe/SIL mostraram-se eficientes no processo de remoção de NMS, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem no que diz respeito à transformação do composto de origem e as velocidades de reação comprovaram os resultados obtidos.

De um modo geral, pode-se concluir que o processo de tratamento alternativo relatado no presente trabalho fazendo uso de bNPs contendo Fe e Ni e estabilizadas com SIL, é muito efetivo para a eliminação de NIM presente em águas contaminadas.

III.5. REFERÊNCIA

AGRAWAL, A.; TRATNYEK, P. Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal, **Environ. Sci. Technol.**, vol. 30(1), p. 153-160, 1994.

BOKARE, A. D.; CHICATE, R. C.; RODE, C. V.; PAKNIKAR, K. M. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 79, p. 270-278, 2008.

BOKARE, A. D.; CHIKATE, R. C.; RODE, C. V.; PAKNIKAR, K. M. Effect of Surface Chemistry of Fe–Ni Nanoparticles on Mechanistic Pathways of Azo Dye Degradation, **Environ. Sci. Technol.**, vol. 41(21), p. 7437–7443, 2007.

BRASIL. Farmacopéia Brasileira, volume 2 / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010. 904p., 2v/il.

CAMPBELL, S. J.; WANG, G. M.; CALKA, A.; KACZMAREK, W. A. A Ball milling of Fe₇₅-C₂₅: formation of Fe₃C and Fe₇C₃. **Materials Science and Engineering A**, vol. 226-228, p. 75-79, 1997.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHANG, C.; LIAN, F.; ZHU, L. Simultaneous adsorption and degradation of γ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2507-2514, 2011.

CHEN, Z.; JIN, X.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 601-607, 2011.

CRANE, R. A.; CRANE, T. B. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 211-212, p. 112-125, 2012.

DELLIS, D.; GIAGINIS, C. TSANTILI-KAKOULIDOU, A. Physicochemical profile of nimesulide. Exploring the interplay of lipophilicity, solubility and ionization. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, vol. 44, p. 57-62, 2007.

FANG, Z.; CHEN, J.; QIU, X.; QIU, X.; CHENG, W.; ZHU, L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. **Desalination**, v. 268, p. 60-67, 2011a.

FANG, Z.; QIU, X.; CHEN, J.; QIU, X. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by Ni/Fe bimetallic nanoparticles: influencing factors, kinetics, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 958-969, 2011b.

FANG, Z.; QIU, X.; CHEN, J.; QIU, X. Degradation of the polybrominated diphenyl ethers by nanoscale zero-valent metallic particles prepared from steel pickling waste liquor. **Desalination**, v. 267, p. 34-41, 2011c.

FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Chemical Reduction of Hexavalent Chromium and Its Immobilisation Under Batch Conditions Using a Slurry Reactor. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 203, n. 1-4, p. 305-315, 2009b.

FRANCO, D. V.; SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Chemical Reduction of Hexavalent Chromium and Its Immobilisation Under Batch Conditions Using a Slurry Reactor. **Water Air and Soil Pollution**, v. 203, p. 305-315, 2009a.

GAO, Y.; WANG, F.; WU, Y.; NAIDU, R.; CHEN, Z. Comparison of degradation mechanisms of microcystin-LR using nanoscale zero-valent iron (nZVI) and bimetallic Fe/Ni and Fe/Pd nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, vol. 285, p. 459-466, 2016.

GAUCH, A.; ASSI, H. A.; BDEIR, S. Aqueous removal of diclofenac by plated elemental iron: bimetallic systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 64-74, 2010.

GLAVEE, G. N.; KLABUNDE, K. J.; SORENSEN, C. M.; HADJIPANAYIS, G. C. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders, **Inorg. Chem.**, vol. 34(1), p. 28-35, 1995.

GORAIEB, K.; BUENO, M. I. M. S.; COLLINS, C. H.; COLLINS, K. E. Preparação, caracterização e aplicação de fases estacionárias tipo c8 modificadas por óxidos metálicos para cromatografia líquida. **Química Nova**, vol. 36(8), p. 1131-1138, 2013.

GOUVEIA, M. A. **Obtenção e caracterização de dispersões sólidas de Nimesulida**. 2011. 99p. Dissertação (Mestrado em Fármaco e Medicamento) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2011.

HAN, Y.; LI, W.; ZHANG, M.; TAO, K. Catalytic dechlorination of monochlorobenzene with a new type of nanoscale Ni(B)/Fe(B) bimetallic catalytic reductant. **Chemosphere**, v.72, p. 53-58, 2008.

HAN, Y.; YAN, W. Bimetallic nickel-iron nanoparticles for groundwater decontamination: effect of groundwater constituents on surface deactivation. **Water Research**, v. 66, p. 149-159, 2014.

HE, F.; ZHAO, D.; LIU, J.; ROBERTS, C. B. He, F. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 29-34, 2007.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices--a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2304-2347, 2011.

KHODAEI, A.; HASANNASAB, M. AMOUSOLTANI, N.; KERMANPUR, A. Characterization of pure Ni ultrafine/nanoparticles synthesized by electromagnetic levitational gas condensation method. **Materials Research Bulletin**, vol. 74, p. 212-217, 2016.

KIM, J. K.; LEE, J. K.; KANG, K. H.; LEE, J. W.; SONG, I. K. Catalytic decomposition of phenethyl phenyl ether to aromatics over Pd-Fe bimetallic catalysts supported on ordered mesoporous carbon. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 410, p. 184-192, 2015.

KOVAŘÍKOVÁ, P.; MOKRÝ, M. KLIMEŠ, J. Photochemical stability of nimesulide. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 31, p. 827-832, 2003.

KUANG, Y.; DU, J.; ZHOU, R.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 447, p. 85-91, 2015.

LI, L.; FAN, M.; BROWN, R. C.; LEEUWEN, J. H. V.; WANG, J.; WANG, W.; SONG, Y. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. **Crit. Rev. Env. Sci. Technol.**, vol. 36(5), p. 405-431, 2006.

LI, Y.; LI, T.; JIN, Z. Stabilization of Fe⁰ nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil. **Journal of Environmental Sciences**, vol. 23, p. 1211-1218, 2011.

LIEN, H.; ZHANG, W. Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydrodechlorination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, p. 110-116, 2007.

LIN, C.; SHIH, Y.; JOHN MACFARLANE, J. Amphiphilic compounds enhance the dechlorination of pentachlorophenol with Ni/Fe bimetallic nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, vol. 262, p. 59-67, 2015.

LIN, Y.-T.; WENG, C.-H.; CHEN, F.-Y. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron. **Sep. Purif. Technol.**, vol. 64(1), p. 26-30, 2008.

LIU, J.; KITAMOTO, Y. Influence of silica coating process on fine structure and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. **Electrochimica Acta**, vol. 183, p. 148-152, 2015.

LIU, W.-J.; QIAN, T.-T.; JIANG, H. Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis an application in catalytic elimination of environmental pollutants. **Chem. Eng. J.**, vol. 236, p. 448-463, 2014.

LIU, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, vol. 223, p. 764-771, 2013.

LIU, Z.; GU, C.; YE, M.; BIAN, Y.; CHENG, Y.; WANG, F.; YANG, X.; YANG, S.; JIANG, X. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by attapulgite-supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 298, p. 328-337, 2015.

MENDES, P. M. F. **Desenvolvimento de magnetolipossomas baseados em magnetite para aplicações na entrega de fármacos antitumorais**. 2013. 87p. Dissertação (Mestrado em Biofísica e Bionanossistemas) - Escola de Ciências, Universidade do Minho, 2013.

MENG, Z. H.; LIU, H. L.; LIU, Y.; ZHANG, J.; YU, S.; CUI, F. Y.; REN, N. Q.; MA, J. Preparation and characterization of Pd/Fe bimetallic nanoparticles immobilized in PVDF· Al₂O₃ membrane for dechlorination of monochloroacetic acid. **Journal of Membrane Science**, vol. 372, p. 165-171, 2011.

MILNE, N. A.; O'REILLY, T.; SANCILOLO, P.; OSTARCEVIC, E.; BEIGHTON, M.; TAYLOR, K.; MULLET, M.; TARQUIN, A. J.; GRAY, S. R. Chemistry of silica scale mitigation for RO desalination with particular reference to remote operations. **Water Research**, vol. 65, p. 107-133, 2014.

NARKIEWICZ, U.; ARABCZYK, W.; KONICKI, W.; PATTEK-JANCZYK, A. Nucleation of the Fe₃C in reaction of methane with nanocrystalline iron. **J. Mater. Res.**, vol. 20(2), 2005.

NASSAR, E. J.; ÁVILA, L. R.; PEREIRA, P. F. S.; NASSOR, E. C. O.; CESTARI, A.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Phenylsilicate doped with Eu III obtained by solgel methodology. **Química Nova**, vol. 30(7), p. 1567-1572, 2007.

O'CARROLL, D.; SLEEP, B.; KROL, M.; BOPARAI, H.; KOCUR, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Advances in Water Resources**, v. 51, p. 104-122, 2013.

PEREIRA, A. P. V.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 104-109, 1999.

PEREIRA, A. V.; GARABELI, A. A.; SCHUNEMANN, G. D.; BORCK, P. C. Determinação da constante de dissociação (k_a) do captopril e da nimesulida - Experimentos de Química Analítica para o curso de Farmácia. **Química Nova**, vol. 34, p. 1656-1660, 2011.

PÉREZ, N.; RUIZ-RUBIO, L.; VILAS, J. L.; RODRÍGUEZ, M.; MARTINEZ-MARTINEZ, V.; LEÓN, L. M. Synthesis and characterization of near-infrared fluorescent and magnetic iron zero-valent nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 315, p. 1-7, 2016.

PETALA, E.; DIMOS, K.; DOUVALIS, A.; BAKAS, T.; TUCEK, J.; ZBORIL, R.; KARAKASSIDES, M. A. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 261, p. 295-306, 2013.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P.M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia, **Química Nova**, vol. 28(3), p. 544-547, 2005.

RAINSFORD, K. D. **Nimesulide - Actions and Uses**. Sheffield, Birkhäuser, 2005. 433 p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

RUELA, A. L. M.; ARAÚJO, M. B.; PEREIRA, G. R. Desenvolvimento e validação de um método analítico rápido por cromatografia líquida de alta eficiência para determinação de nimesulida em estudos de liberação in vitro. **Quim. Nova**, vol. 32(1), p. 165-168, 2009.

SALAM, M. A.; FAGEEH, O.; AL-THABAITI, S. A.; OBAID, A. Y. Removal of nitrate ions from aqueous solution using zero-valent iron nanoparticles supported on high surface area nanographenes. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 212, p. 708-715, 2015.

SCHMID, D.; MICI, V.; LAUMANN, S.; HOFMANN, T. Measuring the reactivity of commercially available zero-valent iron nanoparticles used for environmental remediation with iopromide. **Journal of Contaminant Hydrology**, vol. 181, p. 36-45, 2015.

SHIH, Y.; CHEN, M.; SU, Y.; TSO, C. Concurrent oxidation and reduction of pentachlorophenol by bimetallic zerovalent Pd/Fe nanoparticles in an oxic water. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 301, p. 416-423, 2016.

SILVA, T. A. **Desenvolvimento de nanocatalisadores bimetálicos de ouro e paládio para oxidação seletiva de álcoois**. 2011. 75p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2011.

SOEIRA, L. S. **Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos**. 2007. 94p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2007.

TIAN, H.; LI, J.; MU, Z.; LI, L.; HAO, Z. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, vol. 66, p. 84-89, 2009.

TOSCO, T.; PAPINI, M. P.; VIGGI, C. C.; SETHI, R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 77, p. 10-21, 2014.

WANG, X.; CHEN, C.; CHANG, Y.; LIU, H. Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 161, p. 815-823, 2009.

WENG, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles used for reductive degradation of amoxicillin in aqueous solution: Characterization and kinetics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 443, p. 404-409, 2014a.

WENG, X.; LIN, S.; ZHONG, Y.; CHEN, Z. Chitosan stabilized bimetallic Fe/Ni nanoparticles used to remove mixed contaminants-amoxicillin and Cd (II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, vol. 229, p. 27-34, 2013.

WENG, X.; SUN, Q.; LIN, S.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemosphere**, vol. 103, p. 80-85, 2014b.

XIE, Y.; FANG, Z.; CHENG, W.; TSANG, P. E.; ZHAO, D. Remediation of polybrominated diphenyl ethers in soil using Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. *Science of the Total Environment*, vol. 485-486, p. 363-370, 2014.

YUAN, S.; LONG, H.; XIE, W.; LIAO, P.; TONG, M. Electrokinetic transport of CMC-stabilized Pd/Fe nanoparticles for the remediation of PCP-contaminated soil. *Geoderma*, vol. 185-186, p. 18-25, 2012.

ZHANG, H. The Mossbauer spectra of graphite-encapsulated iron and iron compound nanocrystals prepared in carbon arc method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, p. 1845–1847, 1999.

ZHANG, Z.; CISSOKO, N.; WO, J.; XU, X. Factors influencing the dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Ni-Fe nanoparticles in the presence of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, p. 78-86, 2009.

ZHU, B.; LIM, T.; FENG, J. Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe(zero-valent) particles supported on chitosan and silica. *Chemosphere*, vol. 65, p. 1137-1145, 2006.

CAPÍTULO IV – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Ni-Fe ESTABILIZADAS COM QUITOSANA (Ni-Fe/QUI) PARA REMOÇÃO DE NIMESULIDA EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Resumo

Neste trabalho, a quitosana (QUI) foi utilizada como agente estabilizante das nanopartículas bimetálicas (bNPs) de Ni-Fe denominadas como 2%Ni-Fe/QUI, 17%Ni-Fe/QUI e 27%Ni-Fe/QUI e foram utilizadas para remover a NMS de soluções aquosas. A utilização de bNPs de Ni-Fe/QUI para a remoção de NMS mostrou-se mais eficiente quando comparada com o uso de nanopartículas (NPs) de Fe/QUI nas mesmas proporções. Fatores que afetam a remoção de NMS, tais como a porcentagem de Ni no composto Ni-Fe/QUI, a dosagem, a concentração de NMS e a velocidade de agitação do sistema foram investigados sistematicamente. As técnicas de MEV e EDS confirmaram que a QUI agiu como estabilizante acentuando a estabilidade e reduzindo a agregação das bNPs Ni-Fe/QUI e, além disso, confirmou a presença do Fe e Ni, enquanto que o DRX confirmou a presença do Fe e a FTIR da QUI. Foi observado o aumento na remoção de NMS ao diminuir a concentração de NMS e ao aumentar-se a dosagem das bNPs 17%Ni-Fe/QUI e a velocidade de agitação. Os resultados obtidos eram esperados, considerando-se que a remoção ocorre por reação heterogênea. A remoção completa de 40 mg L⁻¹ de NMS foi obtida ao utilizar uma dosagem de 0,8 g de 17%Ni-Fe/QUI e agitação de 250 rpm. O sistema em ausência de oxigênio exerce uma pequena influência no processo de remoção. A cinética de remoção seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem. A análise do subproduto formado mostrou que este é menos tóxico que o composto original uma vez que houve redução do grupo nitro e sulfonil.

Palavras-chave: Nanopartículas bimetálicas Fe-Ni; Remoção; Nimesulida; Quitosana.

CHAPTER IV - SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF Ni-Fe NANOPARTICLES BIMETALLIC STABILIZED WITH CHITOSAN (Ni-Fe/CS) NIMESULIDE FOR REMOVAL IN AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract

In this work, chitosan (CS) was used as a stabilizing agent of bimetallic nanoparticles (bNPs) of Ni-Fe termed as 2%Ni-Fe/CS, 17%Ni-Fe/CS e 27%Ni-Fe/CS and were used to remove the NMS of aqueous solutions. The use of bNPs de Ni-Fe/CS for removal of NMS proved to be more efficient when compared with the use of nanoparticles (NPs) of Fe/CS in the same proportion. Factors affecting removal of NMS, such as the percentage of Ni in composite Ni-Fe/CS, the dosage, the concentration of NMS and the shaking speed of the system were investigated systematically. The techniques of SEM andEDS have confirmed that CS acted as a stabilizer increasing stability and reducing the aggregation of bNPs Ni-Fe/CS and moreover, confirmed the presence of Fe and Ni, while the DRX confirmed the presence if Fe and the FTIR if CS. It was observed an increase in the removal of NMS to decrease the concentration of NMS and to increase the dosage of the bNPs 17%Ni-Fe/CS and the agitation speed. The results obtained were expected considering the removal occurs by heterogeneous reaction. Complete removal of 40 mg L⁻¹ of NMS was obtained when using a dose of 0,8 g 17%Ni-Fe/CS and agitation of 250 rpm. The system in the absence of oxygen exerts a small influence on the removal process. The removal kinetics followed pseud-first order model. The byproduct formed analysis showed that this is less toxic than the original compound since there was a reduction of the nitro group and sulfonyl

Keywords: Fe-Ni bimetallic nanoparticles; Removal; Nimesulide; Chitosan.

IV.1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, alguns estudos de monitoramento revelaram a presença de vários tipos de contaminantes emergentes (por exemplo, medicamentos, pesticidas, produtos para cuidados pessoais, etc.) em águas residuais, bem como em águas naturais contaminadas, como é o caso da poluição de rios e lagos vizinhos de grandes áreas urbanas (ELJARRAT; BARCELÓ, 2003; MONTAGNER; JARDIM, 2011; PAPAGEORGIOU et al., 2016).

Portanto, a ocorrência de contaminantes emergentes em águas poluídas compreende uma importante questão ambiental, em que o controle da poluição deve ser abordada por meio da utilização de tecnologias de tratamento não-convencionais, ou seja, o uso de tecnologias avançadas de tratamento de água, na medida em que a carga de poluição recalcitrante pode ser adequadamente convertida em substâncias menos nocivas para o ambiente (CARBALLA et al., 2004). Várias classes de poluentes emergentes são persistentes no ambiente e não são adequadamente removidos por meio da aplicação de tecnologias de tratamento convencionais, como é o caso do tratamento biológico convencional (TERNES, 1998; ELJARRAT; BARCELÓ, 2003; CARBALLA et al., 2004).

Visto a situação acima, o fármaco conhecido como nimesulida pode ser classificado como pertencendo à classe de contaminantes emergentes, uma vez que podem ser encontrados na água de esgoto doméstico, bem como nos efluentes hospitalares (PAPAGEORGIOU et al., 2016).

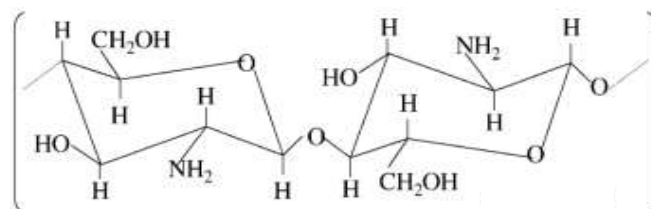
A nimesulida, ou N-[4-nitro-2-(fenoxi) fenil] metanossulfonamida, é uma droga seletiva não-esteróide anti-inflamatória (AINE), pertencente ao grupo sulfonilida. O fármaco é amplamente utilizado pela população no Brasil, sendo um dos dez medicamentos mais vendidos, devido à sua eficácia superior, se comparada à de outros medicamentos similares como ibuprofeno, diclofenaco e piroxicam (LIMA et al., 2013).

Recentemente, o interesse tem crescido em relação à aplicação das nanopartículas de ferro de valência zero (nFZV) sobre o tratamento de águas e solos contaminados (ELLIOT; ZHANG, 2001; SCHRICK et al., 2004; LI et al., 2006; HE et al., 2007; FRANCO et al., 2009a, GAO et al., 2016). De fato, vários estudos mostraram que essas nanopartículas são candidatas promissoras para a remoção de metais pesados e de poluentes orgânicos presentes na água e/ou do solo (PONDER et al., 2000; FANG et al., 2011, KANEL et al., 2005; O'CARROLL et al., 2013; BHAWANA; FULEKAR, 2012).

A remediação de compostos nitroaromáticos (CNAs), como é o caso da nimesulida, é de interesse ambiental porque é um grupo dos maiores contaminantes antrópicos, perdendo apenas para os grupos funcionais organoclorados (AGRAWAL; TRATNYEK, 1996). Entre os processos que contribuem para a remediação dos CNAs no ambiente, está a redução do grupo nitro utilizando ferro de valência zero.

Sabe-se que as nFZV têm as seguintes características importantes: (i) alta capacidade de redução; (ii) alta reatividade, devido à sua grande área superficial; (iii) a elevada eficiência de filtração, e (iv) aumento da mobilidade em meios aquosos e porosidade (por exemplo, solos contaminados). Além disso, nos últimos anos, foram feitas algumas melhorias em relação ao uso das nFZV nos processos de descontaminação. Um exemplo é o uso do agente estabilizante, como por exemplo a quitosana (QUI), que encapsula as espécies de nFZV, a fim de melhorar a sua solubilização e estabilização em meio aquoso, uma vez que as partículas têm tendência a aglomerar-se, devido às suas propriedades magnéticas. A quitosana é uma fibra extraída da quitina, composta de unidades de 2-amino-2-deoxi-D-glicose(glicosamina) e 2-acetoamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina). Como mostrado na estrutura da Fig. IV.1.

Figura IV.1 - Estrutura química da Quitosana (GUIBAL, 2004).



A QUI é um polímero muito importante que vêm sendo utilizada na nanotecnologia e aplicada em diversas áreas, como na física quântica, magnetismo, medicina, como catalisador e na fabricação de cosméticos, devido a algumas propriedades, como biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa imunogenicidade (WANG et al., 2016). Recentemente, vem sendo utilizada também no processo de síntese de materiais para a remediação ambiental, devido à sua capacidade de sorção de metais. Utilizada por exemplo, na síntese de NPs de ferro, possibilitando uma diminuição da aglomeração característica desses materiais, aumentando a área superficial disponível para reação, como mostrado por Liu et al. (2012b), que realizou a remoção de cromo hexavalente de águas contaminadas e

concluiu que a remoção utilizando NPs de ferro estabilizadas com quitosana é mais eficiente do que a remoção utilizando as NPs de ferro.

Outro processo experimental que tem sido usado para a melhoria das características do sistema nFZV baseia-se na adição de um segundo metal, formando as nanopartículas bimetálicas (por exemplo, Fe-Ni). Essa adição é feita de modo a aumentar a atividade catalítica das nanopartículas metálicas para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em águas contaminadas (O'CARROLL et al., 2013, LIU et al., 2014). Exemplos de nanopartículas bimetálicas que geram aumento da atividade catalítica para a remoção de poluentes são sistemas como: Fe-Co, Fe-Ni, e Pd-Fe (GAO et al., 2016; LUO et al.; 2012; THERON et al., 2008).

As nanopartículas bimetálicas (bNP) à base de ferro têm sido amplamente utilizadas na remoção catalítica de vários poluentes, como é o caso de fármacos de diferentes classes (CAO et al., 2011; LUO et al., 2012). O mecanismo proposto mais aceito para a remoção de poluentes orgânicos utilizando bNP baseia-se na degradação redutiva catalítica das substâncias orgânicas. Primeiramente ocorre a adsorção da substância na superfície das nanopartículas bimetálicas; em seguida, a mesma é submetida a um processo de oxidação (CRANE; SCOTT, 2012).

No presente estudo, as bNPs Ni-Fe/QUI foram sintetizadas na presença da quitosana (QUI). O material foi caracterizado e, em seguida aplicado para a remediação do medicamento nimesulida (NMS), em solução aquosa. Foram estudados os principais fatores que afetam a remoção do fármaco, como é o caso da avaliação de remoção por diferentes materiais, porcentagem de Ni nas bNPs, concentração da NMS e dosagem bNPs Ni-Fe/QUI. Experimentos em batelada, sob vigorosa agitação, também foram realizados na presença e ausência de oxigênio. Além disso, a velocidade de agitação também foi avaliada. O subproduto gerado pela remoção do fármaco foi determinado.

IV.2. MATERIAIS E MÉTODOS

IV.2.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentam pureza analítica: Sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Synth), quitosana ($(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n$ - Sigma Aldrich), borohidreto de sódio (NaBH_4 – Cromoline), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MM = 290,82) – Êxodo Científica), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ – Vetec), hidróxido de sódio (NaOH – Cromoline),

acetonitrila (C_2H_3N – Vetec), ácido trifluoroacético ($C_2HF_3O_2$ – synth), acetona (C_3H_6O – Synth), álcool etílico (C_2H_5OH – Synth). Hidróxido de sódio (NaOH – Cromoline), acetonitrila (C_2H_3N – Vetec), ácido trifluoroacético ($C_2HF_3O_2$ – synth), nimesulida padrão ($C_{13}H_{12}N_2O_5S$). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada obtida por um sistema de purificação da PURELAB modelo Classic Di-MK2 da Analítica Elga (Brasil).

IV.2.3. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas contendo Fe e Ni suportadas em quitosana

Para a síntese de Ni-Fe/QUI, pesou-se 0,1 g de QUI, dissolveu-se em 30 mL de ácido acético 5% (V/V). Pesou-se 2 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, dissolveu-se em 40 mL de água, misturou-se as duas soluções obtendo um volume final de 70 mL. Essa mistura foi colocada em uma mesa agitadora e ficou sob agitação constante de 250 rpm por 30 minutos. Após agitação mediu-se o pH da solução sendo esperado valor de pH entre 2,4 a 3,0. O valor de pH foi ajustado para 6,8 com adição de solução de NaOH numa concentração de 5 mol L^{-1} . Com o pH ajustado, sob agitação de 250 rpm, adicionou-se lentamente, gota a gota, 6,90 mL de solução de $NaBH_4$ com concentração de $2,3 \text{ mol L}^{-1}$, a solução foi colocada em banho termostático por 5 minutos. Por fim adicionou-se 0,2615; 0,5230 e 1,046 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, correspondendo respectivamente as razões molares Fe:Ni de 1:0,125; 1:0,25 e 1:0,5, e a solução foi colocada em banho termostático por 5 minutos. A suspensão foi filtrada à vácuo e lavada com álcool e acetona. A verdadeira composição das bNPs Ni-Fe/QUI (quantidade de Ni expressa em %m/m) foi determinado com a técnica espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS) e as mesmas foram denominadas como 2%Ni-Fe/QUI; 17%Ni-Fe/QUI e 27%Ni-Fe/QUI.

As sínteses das nanopartículas de Ni-Fe e Fe/QUI foram realizadas de forma idêntica à síntese descrita anteriormente, no entanto, para o primeiro foi realizada a síntese sem a presença de QUI e para o segundo sem a presença de níquel.

IV.2.4. Caracterização das Nanopartículas

A morfologia da superfície das bNPs Fe-Ni/QUI foram observadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo VEGA 3 da Tescan. A composição foi obtida por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) da OXFORD modelo SWIFT ED. O tamanho e distribuição das nanopartículas foram analisados usando um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) modelo G2-20 SuperTwin (200 kV) da FEI

Tecnai. A análise de raios-X das CMC-bNP-Fe-Ni foi realizada por meio de um difratômetro modelo XRD-6000 da Shimadzu, utilizando radiação Cu-K α radiação ($\lambda = 0,15406$ nm - 40 kV e 30 mA), a uma velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$ num intervalo 2θ de $30-70^\circ$. O Software Crystallographica Search-Match (Versão 2.0) foi utilizado para analisar a amostra. Os espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para as amostras da CMC pura e o complexo CMC-bNP-Fe-Ni foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo 640 IR da Varian. Os espectros de Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional com módulos Wissel e EG&G-Ortec adaptados (fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando $\alpha - \text{Fe}^0$ como padrão). Os valores de área superficial específica e o volume de poros foram obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , utilizando-se o equipamento Quantachrome Autosorb 1.

III.2.5. Sistema de Degradação da NMS

O estudo para remoção da NMS em solução aquosa, utilizando as nanopartículas estabilizadas (por exemplo, Ni-Fe/QUI e Ni-Fe) foi efetuado em batelada ($V = 100$ mL) à temperatura ambiente (24 ± 3 °C) utilizando um Erlenmeyer fechado, com Parafilm[®]. Este procedimento foi adotado para minimizar a interação das nanopartículas recém-preparadas, com o oxigênio atmosférico, no decorrer da reação. Em todos os casos, a mistura reacional foi agitada a 250 rpm utilizando uma mesa agitadora Orbital modelo KS 260 da IKA.

Para cada ensaio, 100 mL de solução de NMS (pH 11,7) foi tratada utilizando nanopartículas recém-preparadas, a fim de evitar o efeito de envelhecimento causado pelo contato das partículas com o oxigênio atmosférico. Alíquotas de 5 mL foram retiradas com auxílio de seringa em tempos pré-determinados. Depois disso, as amostras foram filtradas e, em seguida, submetidas a análise química, utilizando técnicas de espectrofotometria de UV-VIS e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os subprodutos da degradação foram investigados pela técnica LC-MS.

Foi avaliado o efeito da variação da %Ni (2, 17 e 28%), da velocidade (0,100 e 250 rpm), da concentração inicial da NMS ($10 - 50 \text{ mg L}^{-1}$), da dosagem das bNMPs 17%Ni-Fe/QUI (0,1-1,0 g), da atmosfera (com e sem N_2) e a eficiência de diferentes materiais para a remoção da NMS.

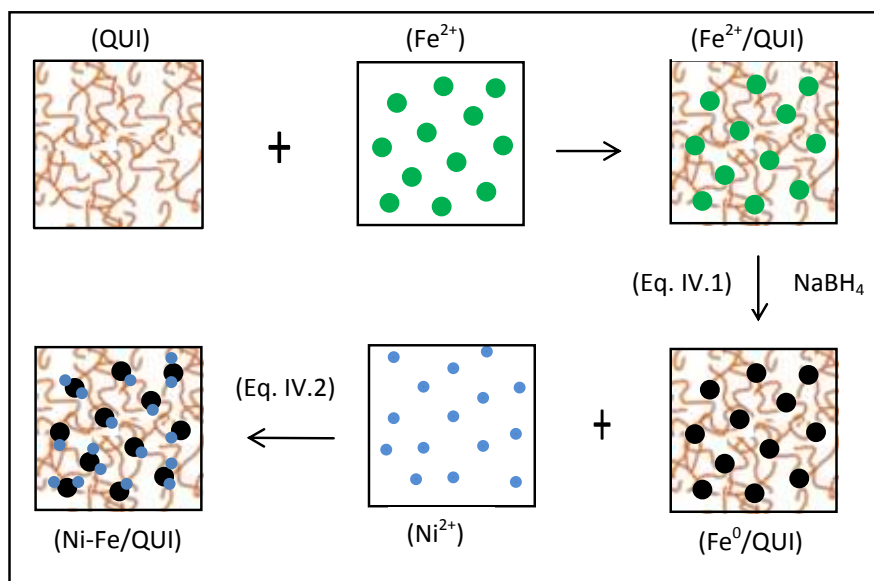
IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.3.1. Síntese e caracterização das Nanopartículas Bimetálicas de Ferro estabilizadas com Quitosana

IV.3.1.1. Síntese das Nanopartículas Bimetálicas de Ferro estabilizadas com Quitosana

As NPs foram sintetizadas utilizando-se o ferro como núcleo, o níquel como catalisador, o NaBH_4 como redutor e a quitosana como material estabilizante. Os íons Fe^{2+} foram reduzidos a Fe^0 com a adição do NaBH_4 , o ferro foi utilizado como núcleo das NPs. A quitosana adicionada durante a síntese é um sorvente que atua como estabilizador, formando uma espécie de proteção entre as nanopartículas de ferro, diminuindo a atração entre elas, como ilustrado na Fig. IV.2.

Figura IV.2 - Esquema do processo de formação das nanopartículas bimetálicas estabilizadas com quitosana, Ni-Fe/QUI

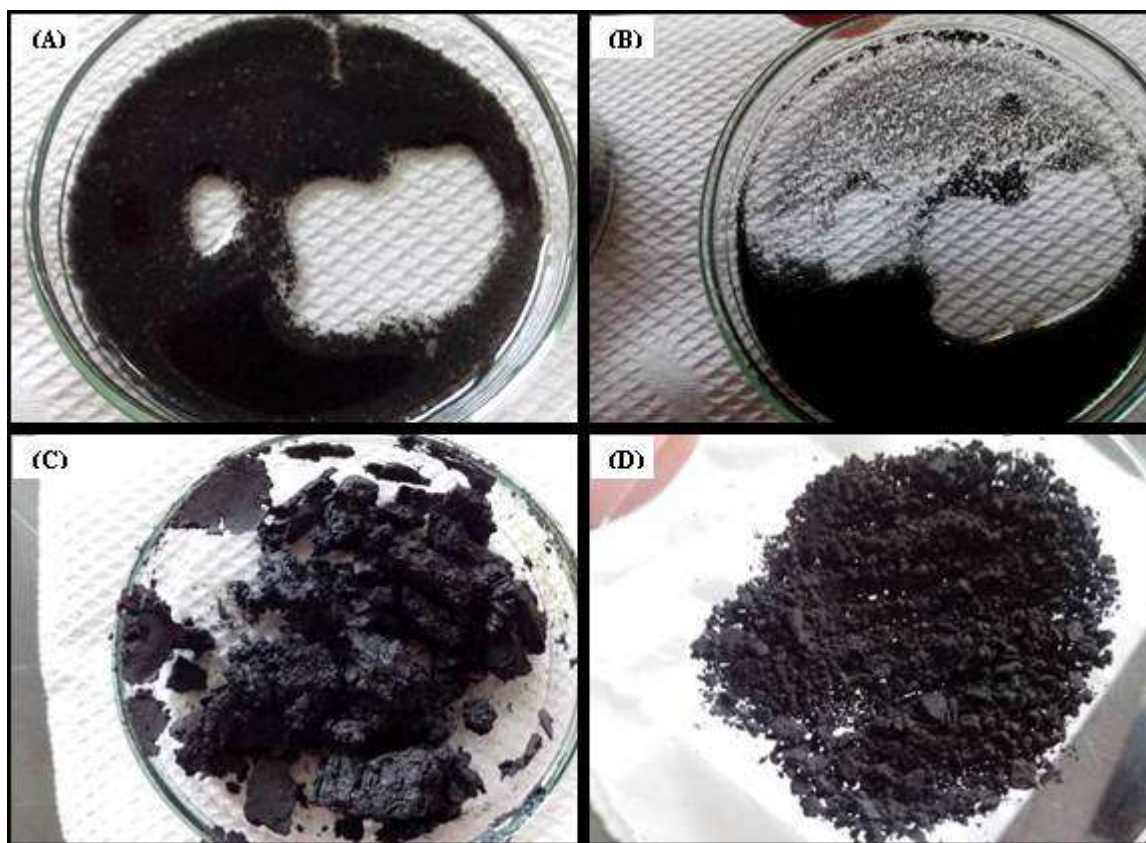


Fonte: CAO et al., 2011 e MESQUITA, 2012. Adaptado.

Na Fig. IV.3, estão expostas imagens das bNPs de 17%Ni-Fe/QUI sintetizadas neste trabalho. Observa-se nas Figs. IV.3A e IV.3B, as NPs em dispersão, devido à presença de QUI. As bNPs foram utilizadas em pó, por isso foram filtradas, como mostrado na Fig. IV.3C, colocadas no dessecador até a evaporação total da acetona utilizada para secagem,

após a evaporação as NPs estão bem secas e prontas para uso imediato na remediação, ilustradas na Fig. IV.3D.

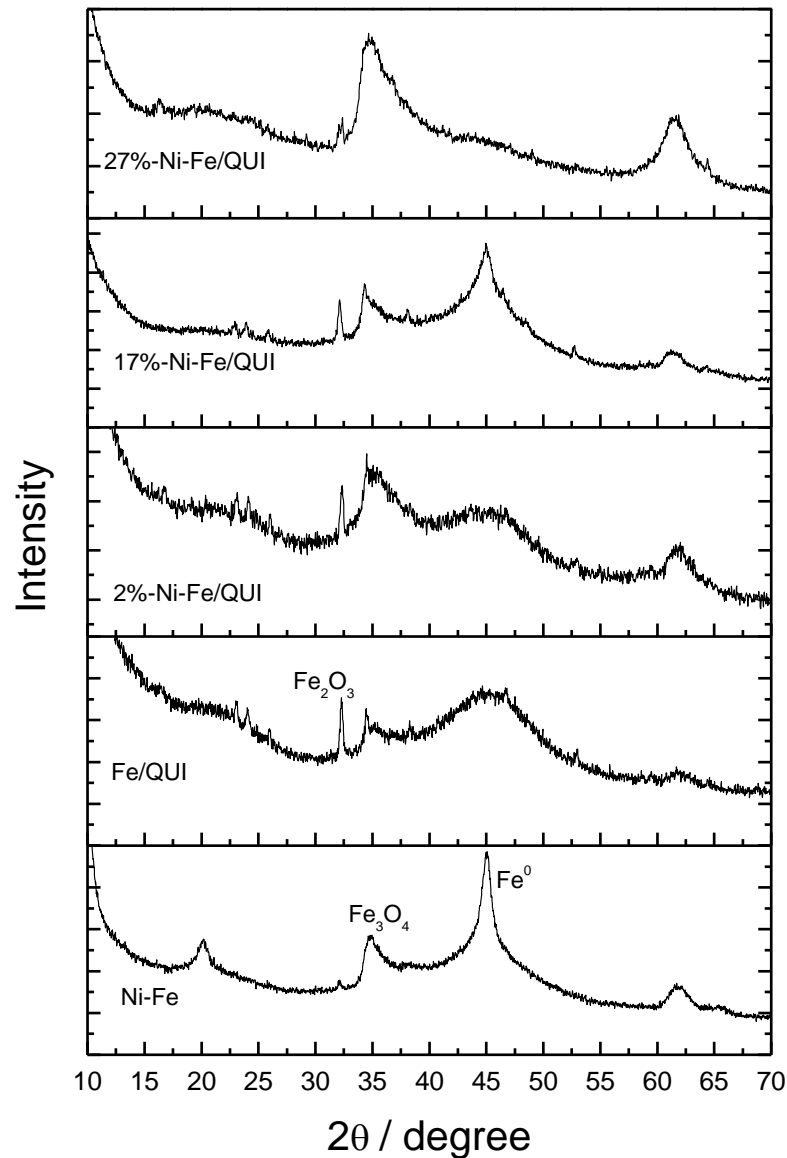
Figura IV.3 - Nanopartículas 17%Ni-Fe/QUI sintetizadas (A) e (B) em solução, (C) filtradas e (D) secas.



IV.3.1.2. Difração de Raio-X

O difratograma obtido por DRX das NPs Fe/QUI, Ni-Fe, 2%Ni-Fe/QUI, 17%Ni-Fe/QUI e 27%Ni-Fe/QUI estão expostos na Fig. IV.4.

Figura IV.4 - Difratoograma de Raio-X das NPs Ni-Fe, Fe/QUI, 2%Ni-Fe/QUI, 17%Ni-Fe/QUI e 27%Ni-Fe/QUI.



Da Fig. IV.4, observa-se a presença de um pico aparente característico de Fe⁰ em $2\theta \approx 45^\circ$ tanto para as NPs Ni-Fe quanto nas NPs 2%Ni-Fe/QUI, indicando que estas NPs apresentam Fe⁰ em sua composição (WENG et al., 2014b; KUANG et al., 2015). De acordo com (WENG et al., 2014b; KHODAEI et al., 2016) o pico em $2\theta \approx 45^\circ$ também pode indicar a presença de Ni⁰, confirmando que as NPs sintetizadas 2%Ni-Fe e 17%Ni-Fe/QUI contém Fe⁰ e Ni⁰ em sua composição. Observa-se que ao adicionar a QUI os picos perdem definição, estando mais alargados e menos intenso, caracterizando que as NPs possuem característica amorfa mais elevada e pouca cristalinidade. Além disso, sabe-se que as nanopartículas sintetizados utilizando borohidreto de sódio resultam em partículas amorfas com um núcleo

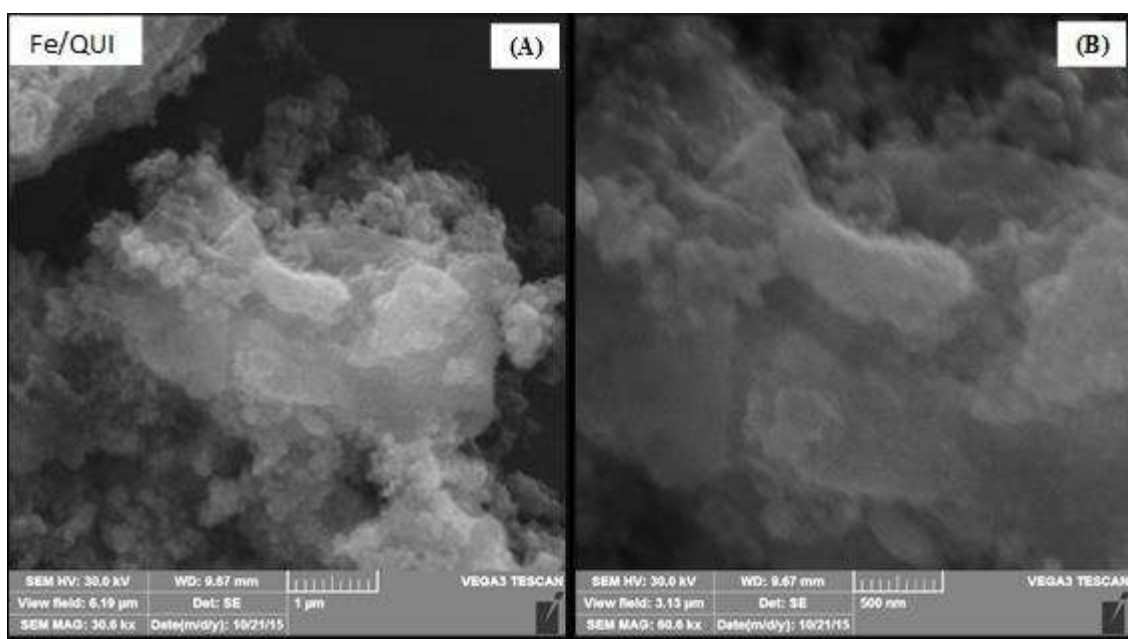
constituído de Fe^0 encoberto por uma camada exterior de óxidos de ferro (O'CARROLL et al., 2013).

Além do pico referente aos metais de valência zero, foram observados mais três picos evidentes na Fig. IV.4 referentes aos óxidos de ferro. Picos em $2\theta \approx 35,6^\circ$ e $2\theta \approx 62,0^\circ$ caracterizam a presença do Fe_2O_3 , presença observada também em (CHEN et al., 2011; LIU et al., 2013; LIU et al., 2015).

IV.3.1.3. Análise Morfológica – MEV e MET

As NPs foram caracterizadas morfológicamente por meio de análises no MEV. As micrografias de Fe/QUI, 2%Ni-Fe/QUI; 17%Ni-Fe/QUI e 27%Ni-Fe/QUI obtidas são apresentadas nas Figs. IV.5, IV.6, IV.7 e IV.8, respectivamente.

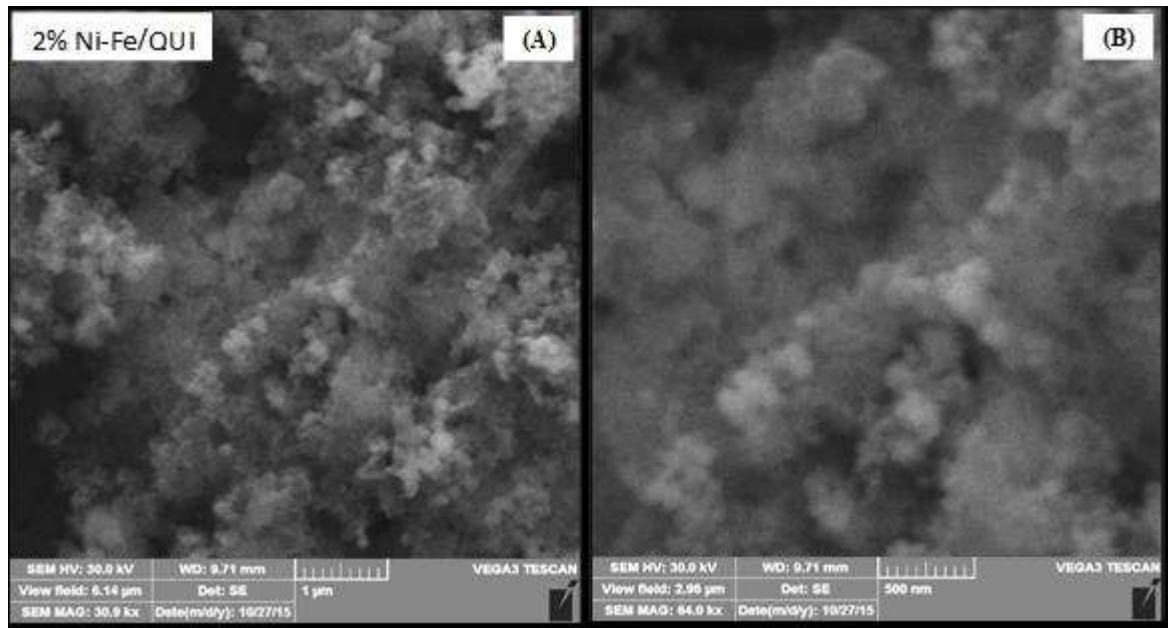
Figura IV.5 - Imagens obtidas por MEV das NPs Fe/QUI em ampliações de (A) 30,6kx e (B) 60,6kx.



Nas imagens da Fig. IV.5, observa-se uma morfologia característica de NPs a base de ferro zero, onde pode ser visto a presença de pequenos aglomerados constituídos por esferas manométricas (WENG et al., 2014a).

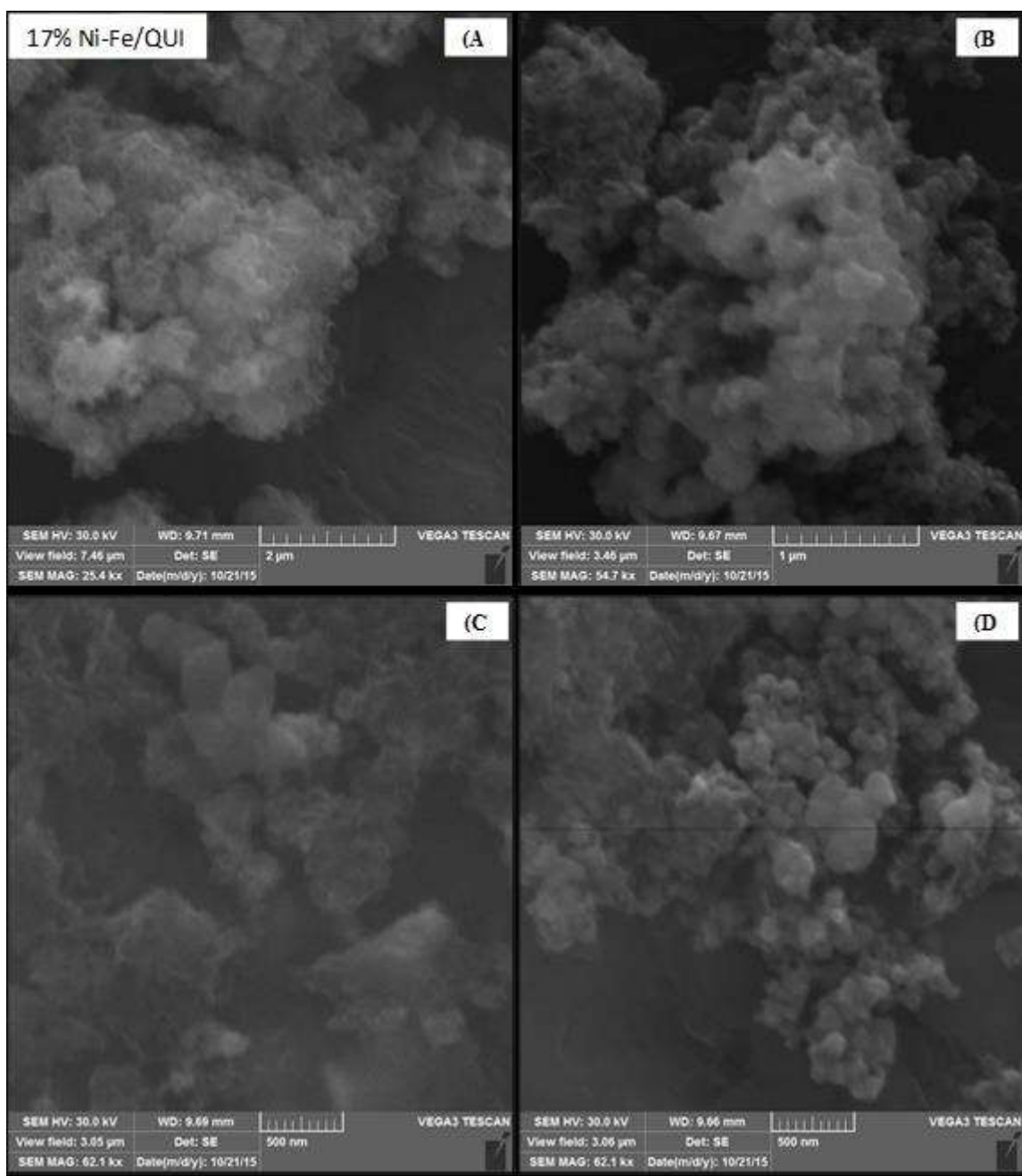
Na Fig. IV.6 está disposta a imagem de MEV obtida para as NPs de Fe/QUI sintetizadas com a adição de níquel. Esta adição gerou uma mudança morfológica na superfície das NPs, onde a presença de esferas constituídas de ferro já não é tão nítida.

Figura IV.6 - Imagens obtidas por MEV das NPs 2%Ni-Fe/QUI em ampliações de (A) 30,9 kx e (B) 64kx.



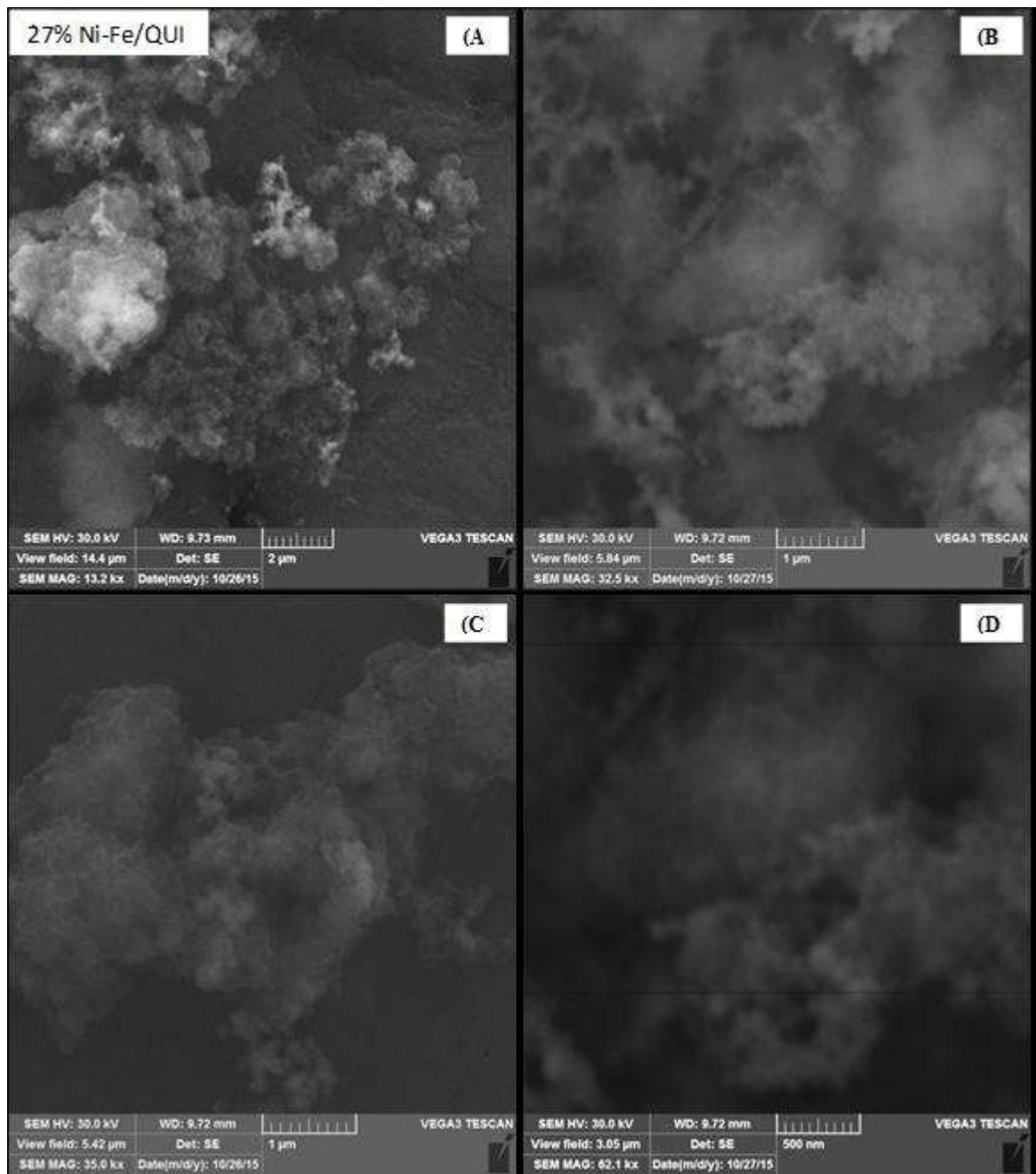
Na Fig. IV.7 estão apresentadas imagens obtidas para as NPs de 17%Ni-Fe/QUI. O aumento na porcentagem de Ni gerou novamente uma mudança morfológica na superfície das NPs, onde a presença de esferas constituídas de ferro mostrou-se mais nítida e a camada envolta ao ferro mais densa, acompanhando o formato do ferro.

Figura IV.7 - Imagens obtidas por MEV das NPs 17%Ni-Fe/QUI em ampliações de (A) 25,4kx, (B) 54,7kx, (C) 62,1kx e (D) 62,1kx.



Já nas imagens da Fig. IV.8, visualiza-se a uma sucessão de camadas sobre a superfície das NPs.

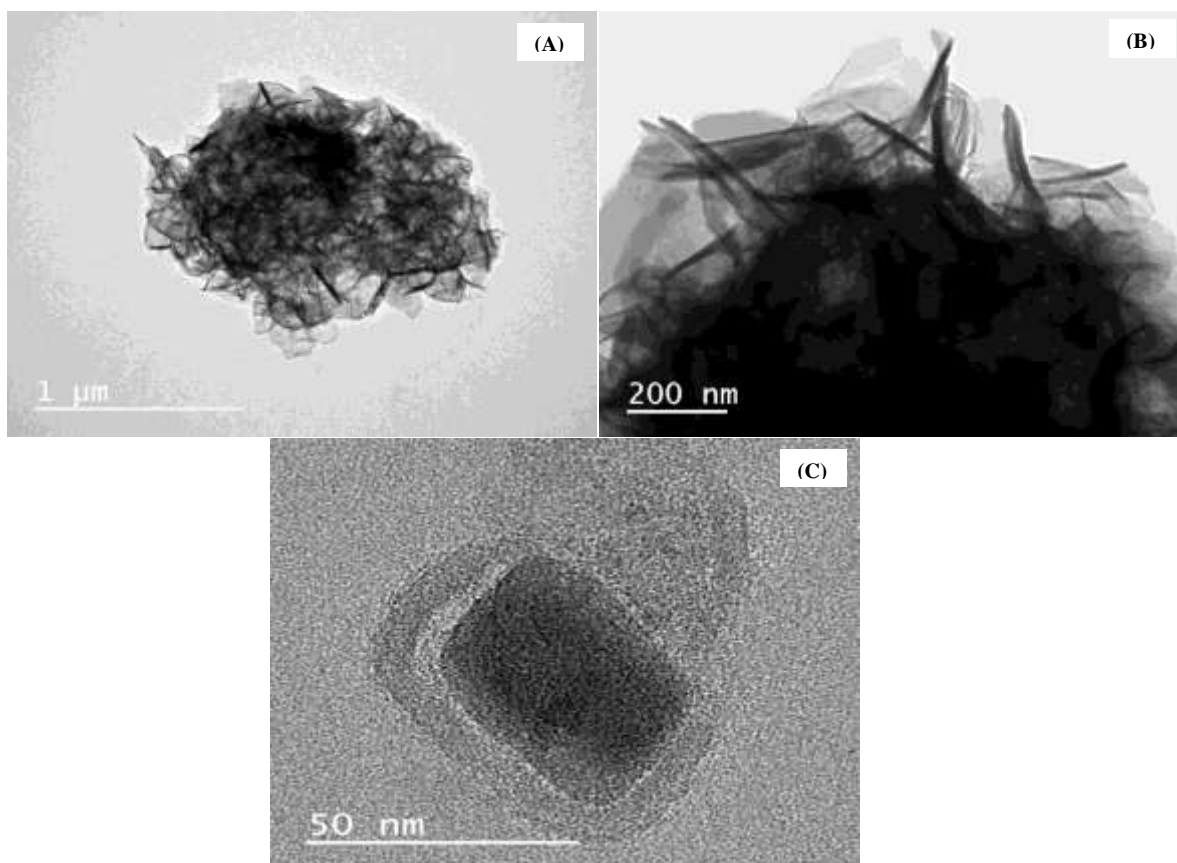
Figura VI.8 - Imagens obtidas por MEV das NPs 27%Ni-Fe/QUI em ampliações de (A) 13,2kx, (B) 32,5kx, (C) 35,0kx e (D) 62,1kx.



As características morfológicas das NPs 17%Ni-Fe/QUI também foram analisadas por TEM e são mostradas na Fig. IV.9. Pode-se observar que estas apresentam estrutura em forma de folhas dobradas, porém com a ampliação da imagem observa-se a presença de aglomerados constituídos de estruturas com formato esférico observado também na Fig. IV.7. A presença do aglomerado é recorrente à forte tendência das bNPs de ferro em agregar-se quando dispersas em água (TOSCO et al., 2014).

As bNPs apresentam regiões escuras recobertas por regiões mais claras. As regiões mais escuras são compostas por ferro de valência zero e as mais claras por QUI, Ni, ou até mesmo pelos óxidos de ferro. As nanopartículas apresentam tamanhos variando de 20 até 200 nm, como foi encontrado também em (LIN et al., 2015; GAO et al., 2016).

Figura IV.9 - Imagens obtidas por MET de 17%Ni-Fe/QUI em ampliações de (A) 1 μ m, (B) 200nm, (C) 50nm.



IV.3.1.4. Análise composicional – EDS

A análise composicional pela técnica EDS foi realizada com as NPs Ni-Fe, Fe/QUI, 2%Ni-Fe/QUI, 17%Ni-Fe/QUI e 27%Ni-Fe/QUI, como análise complementar às demais apresentadas para confirmar a presença da QUI, Ni e Fe. As composições elementares das NPs estão expressas na Tab. IV.1.

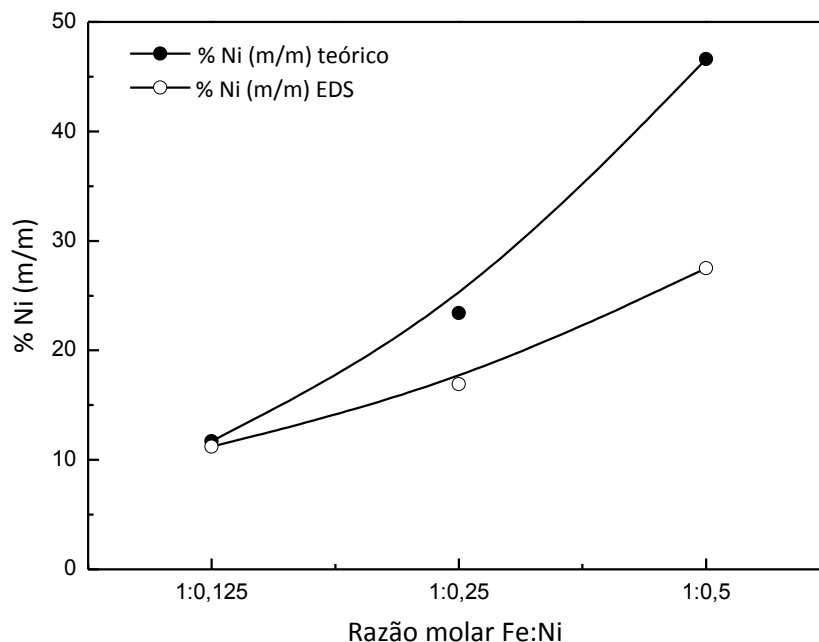
Tabela IV.1 - Composição química das NPs Fe/QUI, Ni-Fe, 2%Ni-Fe/QUI; 17%Ni-Fe/QUI e 27%Ni-Fe/QUI obtidas por EDS.

	Fe/QUI	Ni-Fe	2%Ni- Fe/QUI	17%Ni- Fe/QUI	27%Ni- Fe/QUI
Elemento	Atômico %	Atômico %	Atômico %	Atômico %	Atômico %
Carbono	20.7	-	26.2	22.2	26.5
Ferro	19.0	48.8	9.5	13.8	7.4
Níquel	-	1.2	1.2	2.8	2.8
Oxigênio	60.3	50.0	63.1	61.2	63.2

Analisando a Tab. IV.1, confirma-se a presença de ferro em todas as amostras sintetizadas, anteriormente determinada por DRX. Observa-se a presença de alta porcentagem de oxigênio em todas as amostras, em torno de 50%, indicando que as NPs foram oxidadas, formando possivelmente óxidos de ferro, além da oxidação, o oxigênio também é proveniente dos solventes utilizados para a secagem das NPs após a síntese. Em todas as NPs sintetizadas com Ni, detectou-se a presença de Ni em baixas porcentagens, indicando que o Ni adicionado não foi totalmente reduzido. A presença de carbono pode ser explicada pela presença de QUI nas NPs e pelo uso de álcool e acetona para a secagem das NPs. Estes resultados corroboram com o resultado obtido pelo DRX mostrado anteriormente.

A Fig. IV.10 mostra as %Ni (m/m) teóricos e determinados pela análise de EDS para as bNPs de Ni-Fe/QUI. O cálculo teórico foi realizado considerando a quantidade em massa de Fe⁰ e Ni⁰ formada em cada síntese e posteriormente os valores foram somados e calculou-se a porcentagem de cada um. Já o cálculo através do EDS foi realizado somando-se os dois valores de Fe e Ni (Tab. IV.1) e, posteriormente, calculou-se a porcentagem de cada um.

Figura IV.10 - Análise composição %Ni (m/m) considerando os valores nominais teóricos e os valores determinados pela análise de EDS para as bNPs de Ni-Fe/QUI.

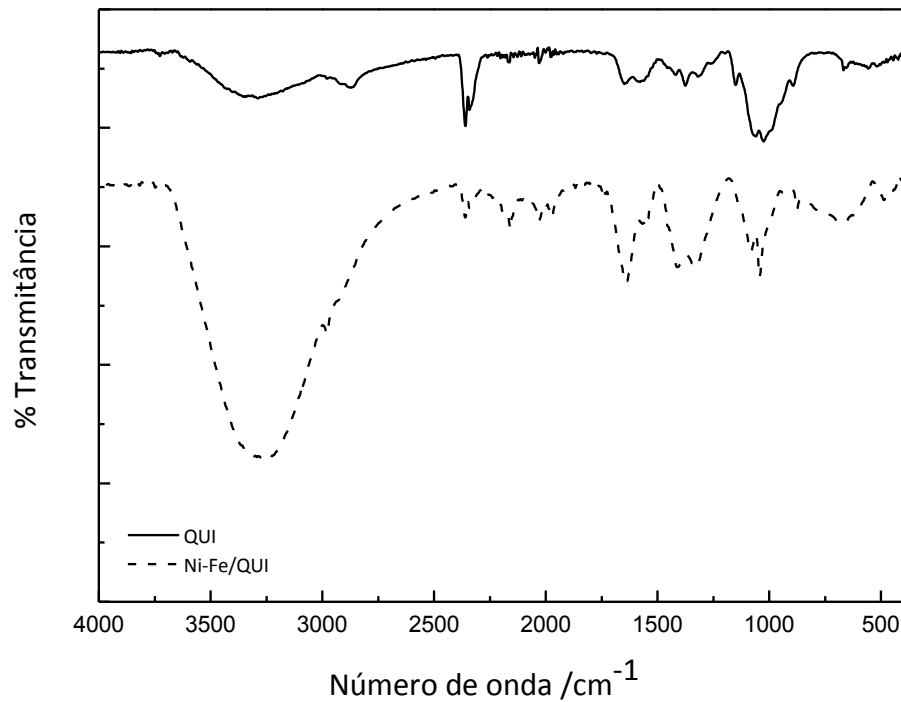


A Fig. IV.10. mostra que em todas as NPs sintetizadas com Ni, detectou-se a presença de Ni em baixas porcentagens, indicando que o Ni adicionado não foi totalmente adsorvido, pode-se dizer que há excesso de Ni adicionado em todos os casos.

IV.3.1.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho – FTIR

Os espectros de FTIR obtidos para a QUI pura, 17%Ni-Fe/QUI antes e após a degradação da NMS, estão mostrados na Fig. IV.12.

Figura IV.12 - Espectros de transmitância de FTIR da QUI pura, 17% Ni-Fe/QUI antes e após a degradação da NMS (região de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}).



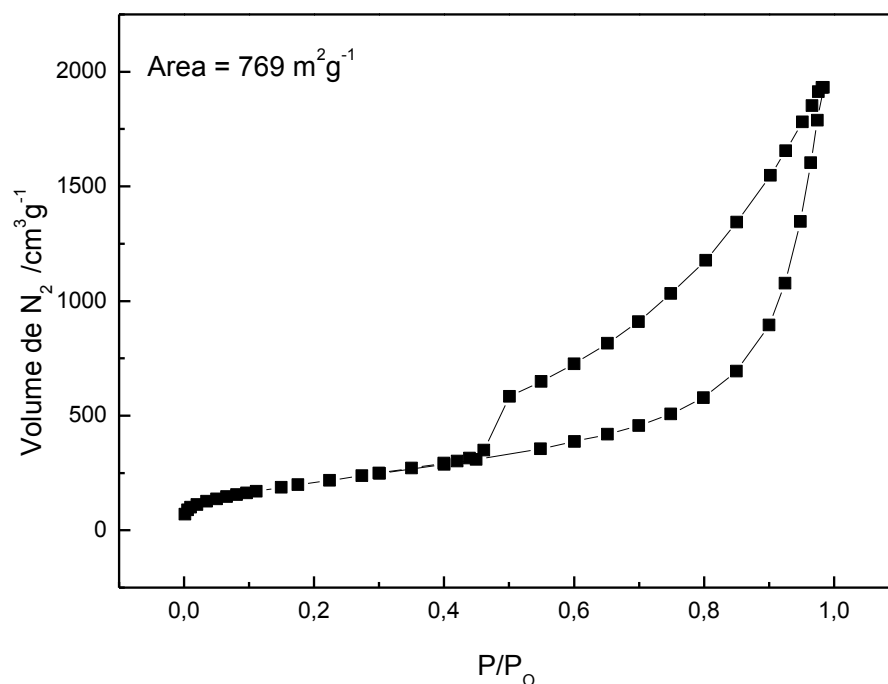
Observa-se na Fig. IV.12 uma intensificação da banda alargada em 3268 nas NPs 17%Ni-Fe/QUI antes e depois da degradação da NMS, característica do estiramento N–H e O–H, indicando a presença de grupos amidas nas NPs, como observado também em Geng et al., 2009 e Liu, et al., 2012a. A banda em 1643 também é característica do estiramento N–H. As bandas em 1373 e 1052, referem-se as deformações C–CH₃ e o estiramento C–O, coincidindo com os resultados obtidos por Geng et al., 2009.

Fica comprovado pela Fig. IV.12 a presença de QUI nas NPs 17%Ni-Fe/QUI sintetizadas e utilizadas para degradação.

IV.3.1.6. Área superficial específica – BET

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ obtida para as NPs 17%Ni-Fe/QUI está apresentada na Fig. IV.13.

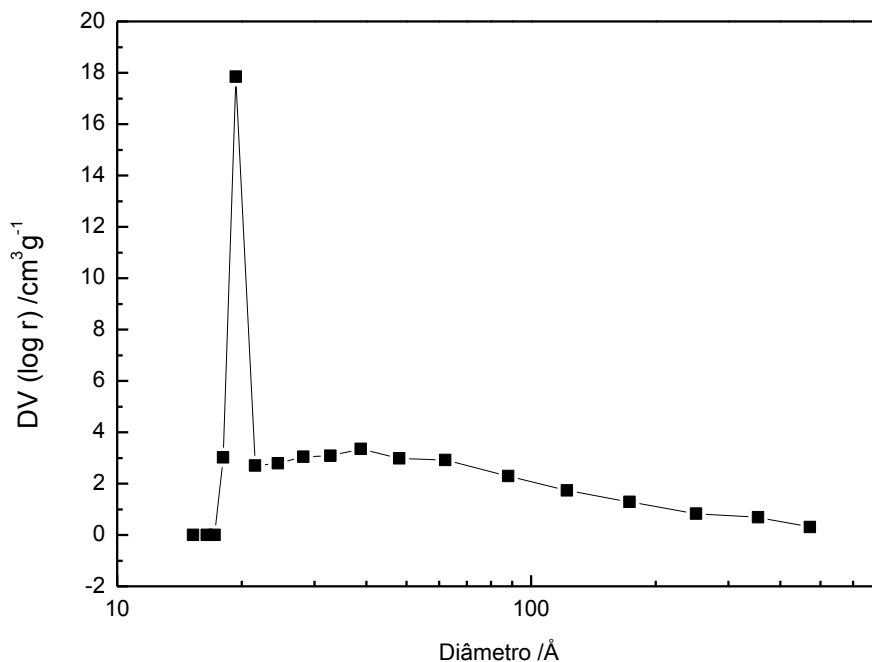
Figura IV.13 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ de 17% Ni-Fe/QUI.



A área superficial encontrada para as bNPs 17%Ni-Fe/QUI foi de 769 m²g⁻¹, um valor relativamente alto quando comparado às Ni-Fe sintetizadas por (CHEN et al., 2013), cuja área superficial encontrada foi de 53,9 m²g⁻¹. O elevado valor de área superficial encontrado para as bNPs 17%Ni-Fe/QUI pode ser atribuído ao fato do Fe-Ni ter sido bem distribuído nas partículas de QUI com baixa aglomeração e elevada dispersibilidade, confirmada pelas imagens de MEV. A maior área superficial, o menor tamanho da partícula e a boa dispersão obtida pela QUI contribuem satisfatoriamente para a eficiência na reatividade das NPs 17% Ni-Fe/QUI.

A distribuição dos poros obtida para as NPs 17% Ni-Fe/QUI está apresentada na Fig. IV.14.

Figura IV.14 - Distribuição de poros das NPs 17% Ni-Fe/QUI.

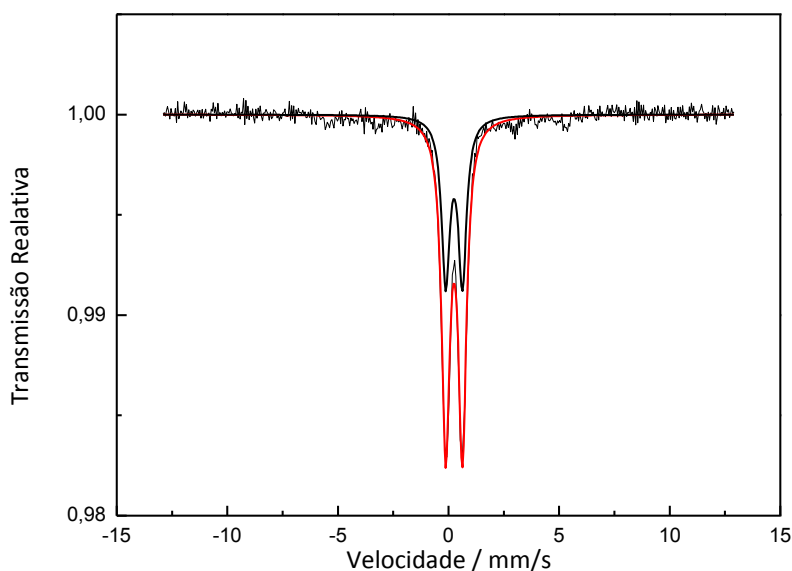


Observa-se uma distribuição relativamente estreita do diâmetro do poro, com maior concentração no intervalo de 17-21 Å, caracterizando microporos (CESSA et al., 2009). O volume de poro das bNPs 17%Ni-Fe/QUI é de $17,84 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ e o diâmetro médio dos poros foi 1,94 nm.

IV.3.1.7. Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer obtido para 17%Ni-Fe/QUI está apresentado na Fig. IV.15.

Figura IV.15 - Espectro Mössbauer obtido para 17% Ni-Fe/QUI.

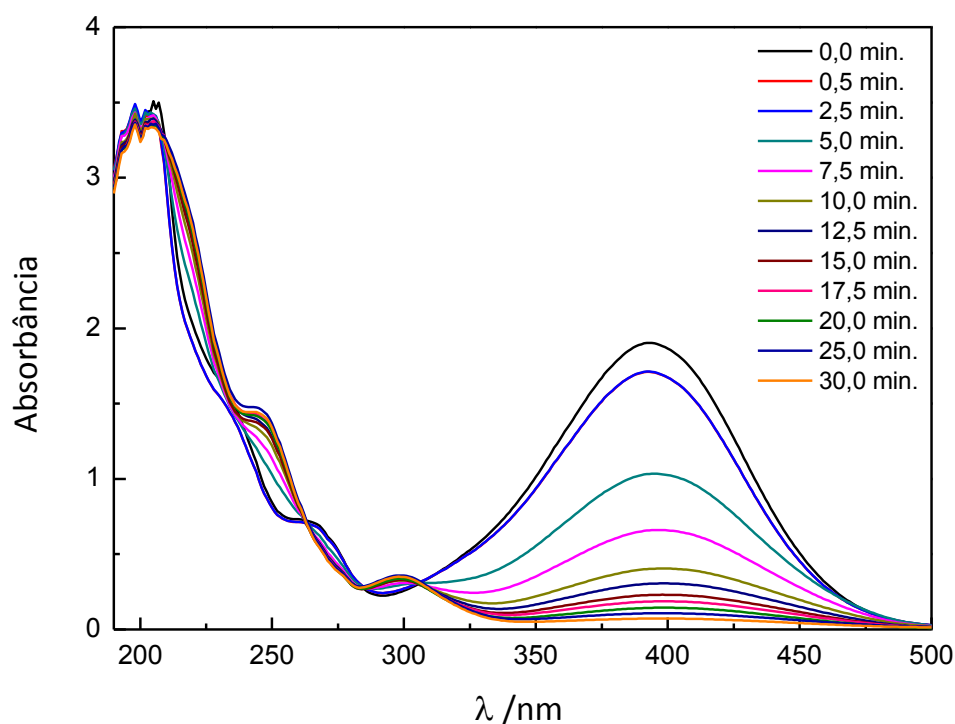


Fazendo-se uma simples análise dos espectros observa-se a presença de apenas um pico, indicando que a amostra apresenta uma homogeneidade. A distribuição de valores de quadrupolo está bem larga, indicando que a cristalinidade da fase que contém Fe não é acentuada. O pico tem desvio isomérico de aproximadamente 0,15 mm/s e quadrupolo de 0,7 mm/s, correspondendo à oxidação 3+ com coordenação mais provável 4.

IV.3.2. Remoção da NMS pelo sistema de 17%Ni-Fe/QUI

Realizou-se a remoção de NMS utilizando-se 17%Ni-Fe/QUI, as alíquotas coletadas durante 30 min de reação, foram analisadas por UV-VIS e os espectros obtidos são mostrados na Fig. IV.16.

Figura IV.16 - Espectros de UV-VIS obtidos para as soluções de NMS em função do tempo de reação. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem de 17%Ni-Fe/QUI = 0,8 g; $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$.

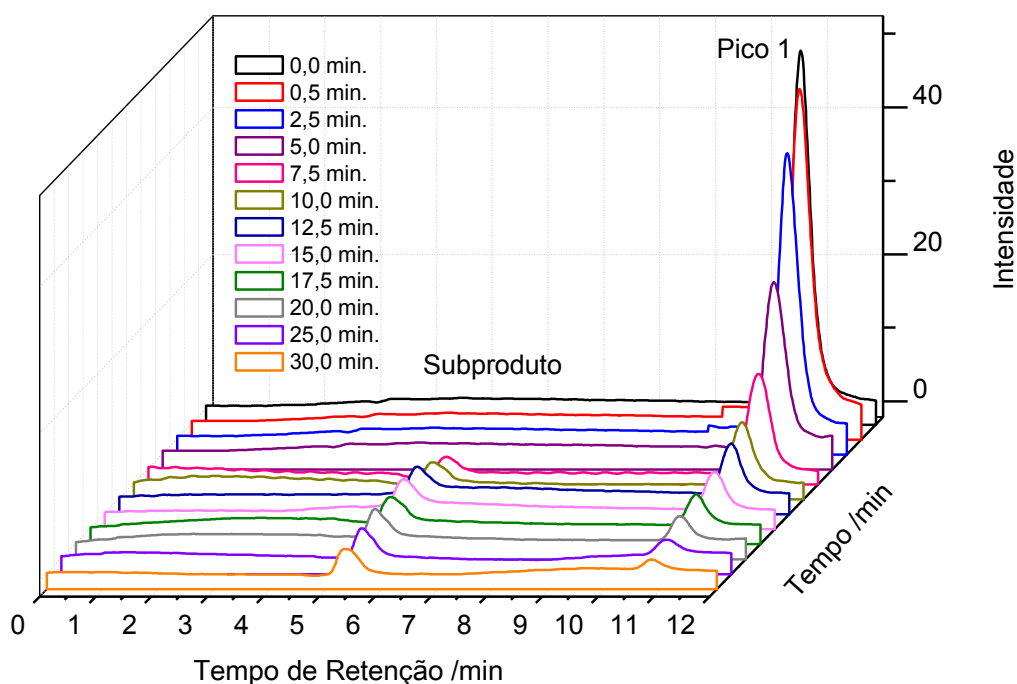


Uma banda larga com absorbância máxima no comprimento de onda de 393 nm foi observada e por ser a banda com maior absorbância, pode-se dizer que é a banda característica da NMS, a intensidade de absorbância dessa banda diminui com o aumento do tempo de reação. A diminuição visualizada pelo espectro caracteriza a diminuição da concentração de NMS, que ocorre possivelmente pela mudança na estrutura inicial da NMS,

como por exemplo, a redução do grupo nitro ligado ao anel aromático (AGRAWAL; TRATNYEK, 1996). Ao contrário da diminuição observada em 393 nm, no comprimento de onda em torno de 300 nm, observa-se o aparecimento e o aumento de uma nova banda ao longo do tempo de reação, referindo-se a produtos de degradação.

O processo redutivo envolve formação de grupos nitrosos por meio da hidrogenação das ligações N-O, que após algumas reações podem ser reduzidos a NH_4^+ ou N_2 (LIU et al., 2014). Envolve também a degradação oxidativa dos produtos intermediários por meio de radicais hidroxila gerados pelas bNPs cobertas parcialmente por óxidos quando em água (BOKARE et al. 2007).

Figura IV.17 - Cromatogramas (CLAE) obtidos para as soluções de NMS em função do tempo de reação. Condições: $[\text{NMS}]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem 17%Ni-Fe/QUI = 0,8 g; $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$.



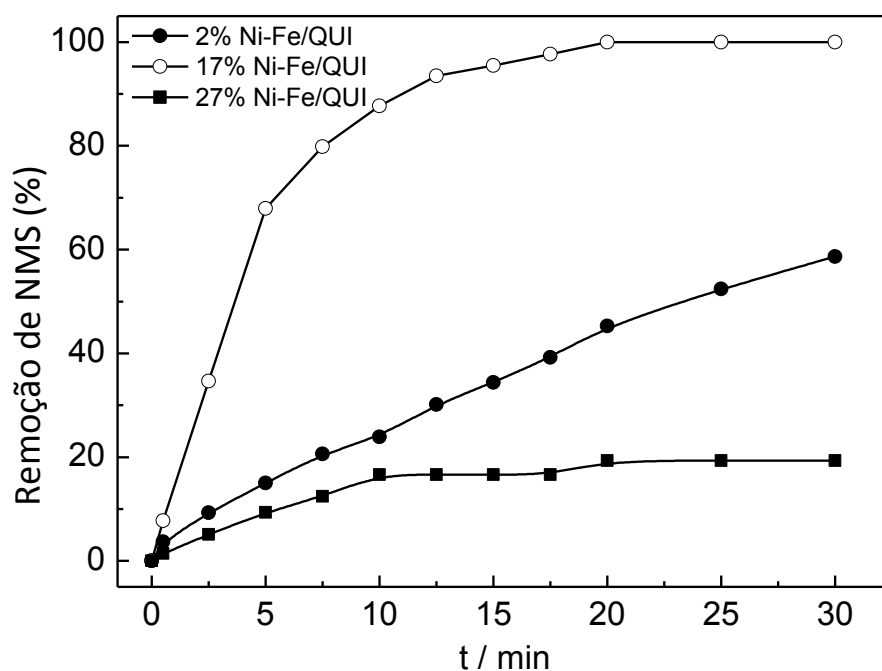
Na Fig. IV.16 estão apresentados os cromatogramas obtidos em diferentes tempos de reação. Observa-se que no tempo zero existe apenas um pico, sendo, portanto o pico característico da NMS, esse pico aparece em tempo de retenção de 11 min, já a partir de 7,5 min de reação, observa-se o aparecimento de novo pico em tempo de retenção de 5,3 min, indicando a presença de subprodutos provenientes da degradação de NMS, observado também nos espectros de UV-Vis. Em concordância com o estudo UV-VIS, pode-se observar que a

NMS é consumida ao longo do tempo de reação, enquanto que a área dos subprodutos é aumentada com o tempo, indicando que a NMS é convertida em outra molécula.

IV.3.2.1. Efeito da variação da %Ni nas bNPs Ni-Fe/QUI

Na Fig. IV.18 está apresentado a porcentagem de remoção de NMS ao variar a quantidade de Ni nas nanopartículas bimetálicas de ferro, variou-se a razão molar do Fe:Ni em 1:0,125, 1:0,25 e 1:0,5. As porcentagens de remoção obtidas foram de 58, 100 e 20% para as bNPs 2%Ni-Fe/QUI, 17%Ni-Fe/QUI e 37% Ni-Fe/QUI, respectivamente.

Figura IV.18 - Efeito da variação da % Ni nas bNPs Ni-Fe/QUI. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem Ni-Fe/QUI = 0,8 g; $v = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.



Ao aumentar a %Ni de 2 para 17% observa-se um aumento de 40% na eficiência de remoção de NMS, indicando que o aumento na porcentagem de Ni aumentou a reatividade das NPs. Já com o aumento da porcentagem de 17 para 27% de Ni ocorreu uma diminuição na eficiência de remoção, indicando que a presença de Ni em excesso forma uma camada mais espessa na superfície do Fe impedindo assim a reação com NMS. Portanto, a porcentagem de 17% de Ni é mais eficiente que as demais porcentagens e será utilizada para os demais experimentos.

A Fig. IV.19A mostra a taxa de remoção da NMS em função da porcentagem de Ni e valores de k_{ap} correspondentes obtidos na Fig. IV.19B são mostrados na Tab. IV.2.

As bNPs 2%Ni-Fe/QUI, 17%Ni-Fe/QUI e 27%Ni-Fe/QUI, apresentam constantes de velocidade de reação de $2,89 \times 10^{-2}$, $2,139 \times 10^{-1}$ e $1,77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Observa-se o aumento da constante de velocidade ao aumentar-se a porcentagem de Ni de 2 para 17%, indicando que 17% é mais eficiente. Já ao aumentar a porcentagem de Ni de 17 para 27% a constante de velocidade reduziu bastante, indicando que quando em excesso o Ni diminui a reatividade das NPs.

O mesmo foi observado em Lien; Zhang, 2007; Wang et al., 2009; Chang et al., 2011. Chang et al. (2011) testou a degradação de hexaclorociclohexano (HCH) com diferentes porcentagens de Cu nas NPs de Fe⁰-Cu. Obteve-se constantes de velocidade de reação de 0,0168, 0,0294, 0,0338, 0,0565 e 0,0415 min⁻¹, para Fe⁰-Cu (1,628%), Fe⁰-Cu (2,558%), Fe⁰-Cu (3,411%), Fe⁰-Cu (6,073%) e Fe⁰-Cu (8,599%), respectivamente. Eles observaram que o aumento da carga de Cu sobre a superfície do ferro, de 1,628% até 6,073%, favoreceu a degradação de HCH, pois o Cu acelera a corrosão do Fe e conseqüentemente a descloração de HCH. Porém ao aumentar a porcentagem de Cu de 6,073% para 8,599%, foi observada uma diminuição no valor da constante de velocidade de reação, pois, o Cu está em excesso impedindo a corrosão do Fe e a formação de hidrogênio atômico sobre a superfície do Fe, resultando assim, na diminuição da descloração de HCH. Portanto o excesso do catalisador provoca diminuição na atividade das NPs de Fe.

Figura IV.19 - Influência da %Ni nas bNPs Ni-Fe/QUI. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem Ni-Fe/QUI = 0,8 g; $v = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

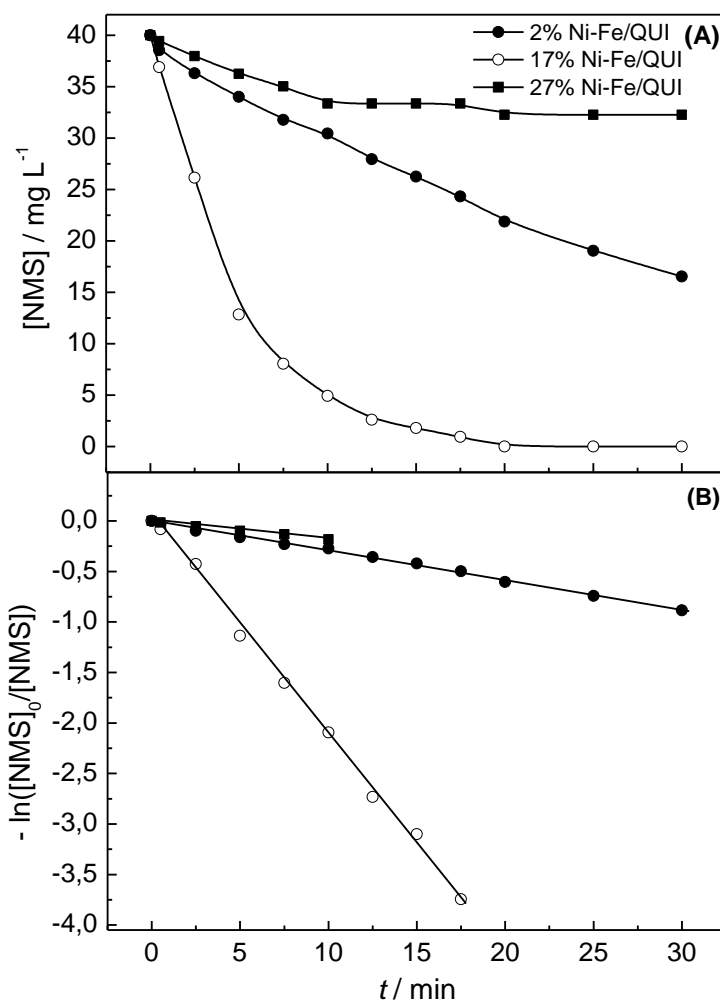


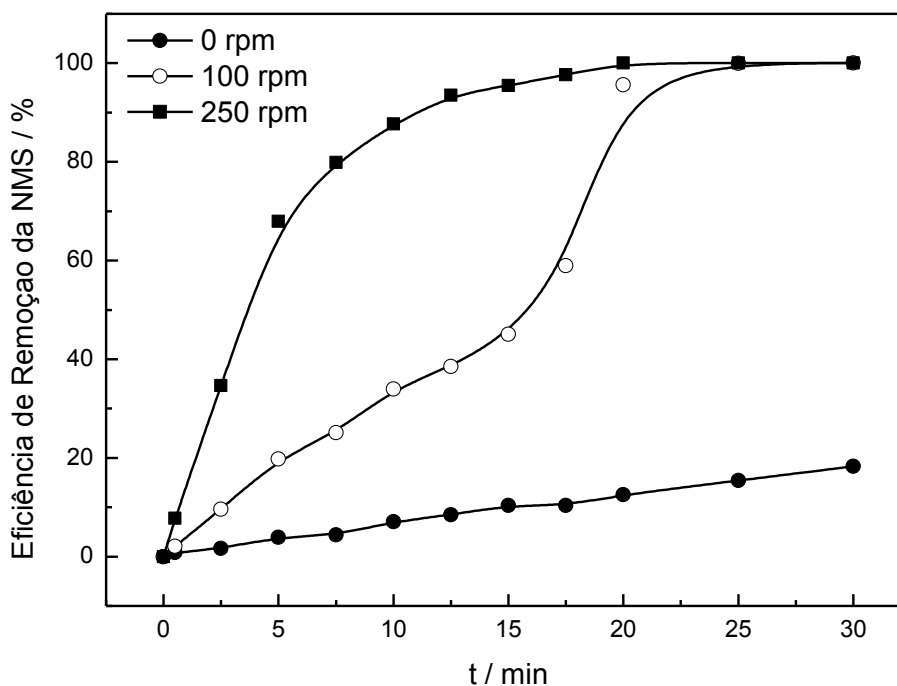
Tabela IV.2 - Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função da % Ni nas bNPs Ni-Fe/QUI. $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem Ni-Fe/QUI = 0,8 g; $V = 250 \text{ rpm}$.

%Ni (m/m)	K_{ap} (min^{-1})	R^2
2% Ni-Fe/QUI	$2,89 \times 10^{-2}$	0,996
17% Ni-Fe/QUI	$2,14 \times 10^{-1}$	0,997
27% Ni-Fe/QUI	$1,77 \times 10^{-2}$	0,996

IV.3.2.2. Efeito da velocidade de rotação

Avaliou-se o efeito da velocidade de agitação na eficiência de degradação da NIM em três velocidades, 0, 100 e 250 rpm. Os resultados obtidos estão dispostos na Fig. IV.20. Os valores de k_{ap} correspondentes obtidos são mostrados na Tab. IV.3.

Figura IV.20 - Influência da velocidade de agitação sobre a eficiência de remoção da NMS pelas bNPs 17%Ni-Fe/QUI. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem 17%Ni-Fe/QUI = 0,8 g; $v = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.



Observa-se na Fig. IV.20 que houve um aumento na eficiência de remoção de 80% ao aumentar a velocidade de agitação do sistema de 0 para 250 rpm. Isso acontece, pois a remoção de NMS ocorre por meio de um processo heterogêneo que pode ser limitado pela transferência de massa, assim quanto maior a agitação do sistema, maior será o contato entre as NPs e NMS e conseqüentemente maior será a remoção. Resultados similares foram observados por Soeira (2007).

Tabela IV.3 - Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função da velocidade de agitação. $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem 17%Ni-Fe/QUI = 0,8 g.

Velocidade de agitação rpm	k_{ap1} min ⁻¹	R ²	k_{ap2}	R ²
0 rpm	$6,61 \times 10^{-3}$	0,994	-	-
100 rpm	$3,96 \times 10^{-2}$	0,997	$9,95 \times 10^{-1}$	0,997
250 rpm	$2,14 \times 10^{-1}$	0,997	-	-

As constantes aumentam de $6,61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $2,14 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, quando aumenta-se a velocidade de agitação do sistema de 0 rpm para 250 rpm, comprovando que a taxa de remoção de NMS aumenta com o aumento da velocidade de agitação. Isto ocorre, pois aumentar-se a velocidade de agitação, a frequência das colisões entre NMS e 17%Ni-Fe/QUI aumenta, favorecendo a reação de remoção e consequentemente melhorando eficiência de remoção.

A fim da obtenção dos melhores resultados de remoção de NMS, todos os estudos foram realizados sob a agitação de 250 rpm, de modo a promover uma dispersão homogênea de 17%Ni-Fe/QUI e evitar a deposição no fundo do erlenmeyer.

IV.3.2.3. Efeito da variação da dosagem das bNPs 17%Ni-Fe/QUI

A eficiência de remoção de NMS em função da dosagem de 17%Ni-Fe/QUI é mostrado na Fig. IV.21. A alteração na dosagem de 17%Ni-Fe/QUI de 0,1 a 1,0 g influencia fortemente a eficiência de remoção de NMS, aumentando-a de 30 para 100%, respectivamente. Os valores de k_{ap} correspondentes obtidos são mostrados na Tab. III.5

Figura IV.21 - Influência da dosagem das bNPs 17%Ni-Fe/QUI sobre a eficiência de remoção da NMS. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

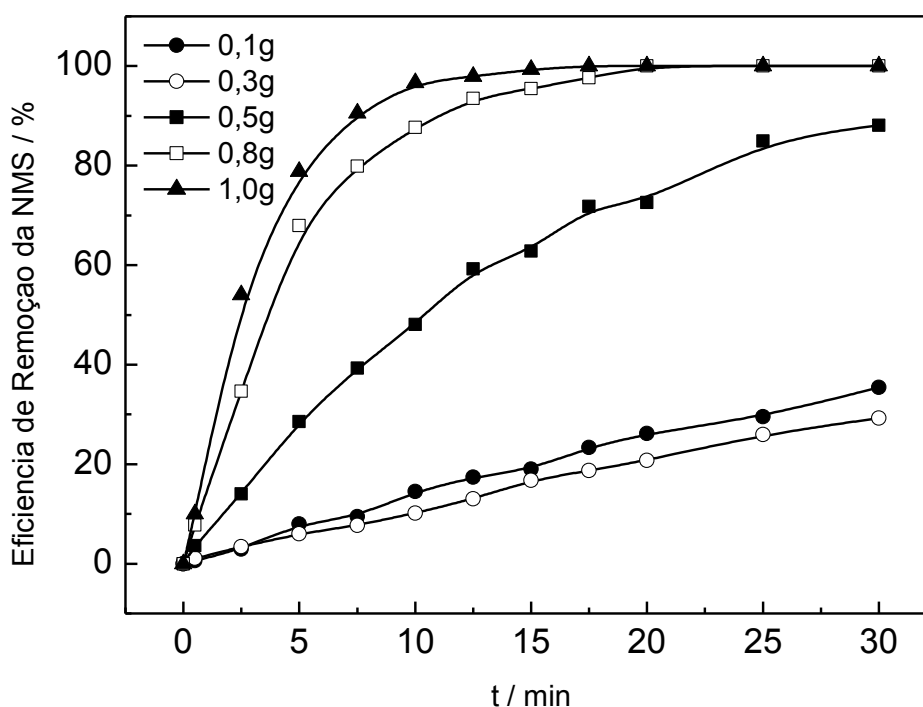


Tabela IV.4 - Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função da dosagem das bNPs 17%Ni-Fe/QUI. $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; $v = 250 \text{ rpm}$.

Dosagem 17%Ni-Fe/QUI (g)	k_{ap} (min^{-1})	R^2
0,1	$1,17 \times 10^{-2}$	0,995
0,3	$1,45 \times 10^{-2}$	0,996
0,5	$7,20 \times 10^{-2}$	0,992
0,8	$2,14 \times 10^{-2}$	0,997
1,0	$3,29 \times 10^{-2}$	0,996

A dosagem de 17% Ni-Fe/QUI foi aumentada de 0,1 g para 1,0 g e as constantes de velocidades de reação aumentaram de $1,17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para $3,28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. As constantes de velocidades de reação aumentaram com o aumento das dosagens de 17%Ni-Fe/QUI.

O aumento na remoção de NMS, ocorre pois o aumento na dosagem das bNPs proporciona uma aumento de colisões entre a NMS e os sítios ativos na superfície das bNPs, podendo assim ocorrer o transporte de massa, adsorção/dessorção e reação química.

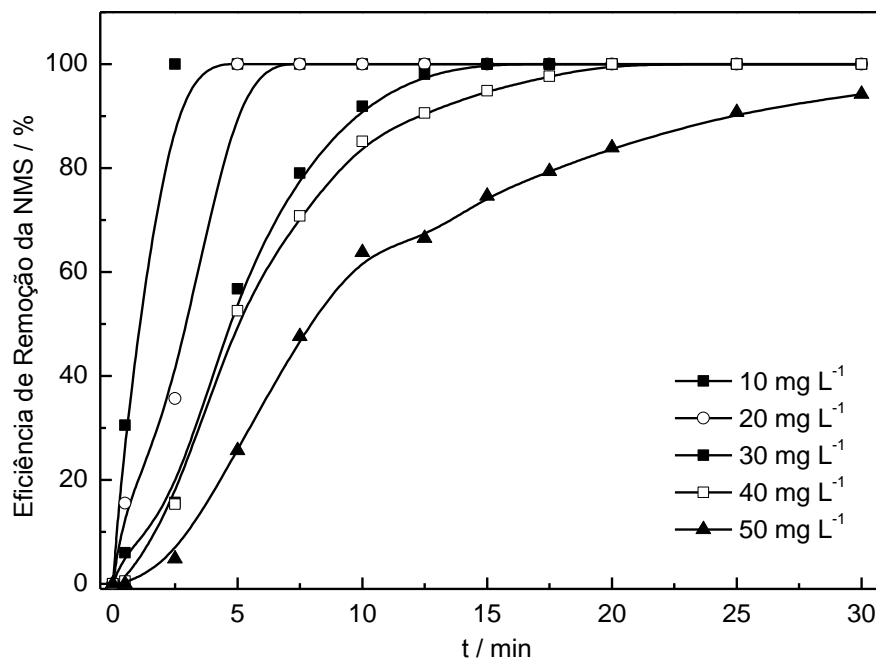
De acordo com a análise teórica apresentada na literatura (LIN et al., 2008), a reação química heterogênea envolvendo a degradação redutiva de NMS pode ocorrer por cinco passos: (i) transferência de massa da NMS à superfície dos aglomerados de nanopartículas; (ii) a adsorção da NMS nos sítios ativos da superfície das nanopartículas; (iii) reação química entre NMS e o Fe-Ni; (iv) a reação de dessorção de subprodutos, e (v) transferência de massa de subprodutos para o volume de solução. Sabendo-se que os experimentos foram realizados sob forte agitação, aumentando assim a taxa de transferência de massa, verifica-se que os passos (ii) e/ou (iii) podem ser considerados como determinante na taxa de remoção da NMS. Ressaltando que, pequenos aglomerados de nanopartículas terá maior área superficial com mais centros ativos para a adsorção, aumentando assim, a taxa de remoção.

Vários estudos são encontrados na literatura relatando o mesmo resultado encontrado, como Bokare et al. (2008); Zhang et al. (2009); Fang et al. (2011a) ; Fang et al. (2011c); Liu et al. (2015). Fang et al. (2011c) propuseram a degradação de éter decabromodifenílico (BDE209) utilizando NPs de Fe-Ni, e observaram que ao aumentar a concentração das NPs de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para $0,4 \text{ g L}^{-1}$, a porcentagem de degradação de BDE209 aumentou de 44,76% para 99%. Esse aumento da porcentagem de degradação ocorre, pois a degradação de BDE209 com NPs de Fe-Ni é uma reação heterogênea que envolve a adsorção do BDE209 na superfície do Ni e posterior reação de degradação na superfície das NPs. Bokare et al. (2008), que propuseram a degradação do corante Orange G com Fe-Ni. Ao aumentarem a concentração de Ni-Fe de 1 g L^{-1} para 5 g L^{-1} , as constantes de velocidade de reação aumentaram de $0,74 \text{ min}^{-1}$ para $0,097 \text{ min}^{-1}$.

IV.3.2.4. Efeito da variação da concentração inicial de NMS

A eficiência de remoção de NMS em função da concentração inicial de NMS utilizando-se uma dosagem fixa de 17%Ni-Fe/QUI é mostrado na Fig. IV.22. Os valores de k_{ap} correspondentes obtidos são mostrados na Tab. IV.5.

Figura IV.22 - Influência da concentração inicial de NMS sobre a eficiência de remoção da NMS pelas bNPs 17%Ni-Fe/QUI. Condições: dosagem de 0,8 g de 17%Ni-Fe/QUI, $v = 250$ rpm; $T = 24 \pm 3$ °C.



A concentração inicial de NMS interfere diretamente no processo de remoção de NMS com 17% Ni-Fe/QUI. Observa-se que ao utilizar uma solução de NMS de concentração inicial de 10 mg L^{-1} , a remoção de 100% de NMS foi obtida em apenas 2,5 min de reação. Já ao utilizar uma solução de 50 mg L^{-1} a remoção máxima obtida foi de apenas 95% e após 30 min de reação. Remoções de 100% de NMS também foram obtidas ao utilizar soluções de NMS de concentrações iniciais de 20, 30 e 40 mg L^{-1} , em tempos de reação de 5, 15 e 20 min.

Tabela IV.5 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e coeficientes de correlação, correspondente para a remoção de NMS utilizando-se 17%Ni-Fe/QUI.

$[\text{NMS}]_0$ (mg L^{-1})	k_{ap} (min^{-1})	R^2
10	1,85	0,95
20	$1,74 \times 10^{-1}$	0,996
30	$3,11 \times 10^{-1}$	0,996
40	$2,14 \times 10^{-1}$	0,997
50	$9,57 \times 10^{-2}$	0,997

As constantes comprovam que a taxa de remoção diminui com o aumento da concentração inicial de NMS. A NMS reage diretamente com as nanopartículas diminuindo as superfícies ativas disponíveis para reação, portanto quanto maior a concentração de NMS menor a remoção, assim como ocorreu em Chen et al. (2011).

A reação de remoção de NMS acontece na superfície das 17%Ni-Fe/QUI, uma vez que essa dosagem é fixa e ocorre apenas a variação da concentração de NMS, ocorre uma adsorção competitiva sob a superfície das NPs, para posterior reação de remoção de NMS. Assim, uma quantidade limite de NMS vai ser removida, determinada pela dosagem de bNPs e o restante ficará em solução. Ocorrerá uma diminuição significativa na eficiência de remoção.

Weng et al (2014b) realizaram a degradação de amoxicilina (AMX) com NPs de Ni-Fe suportadas em bentonita (B-Fe/Ni). Ao aumentarem a concentração inicial de AMX de 40 mg/L para 100 mg/L, a porcentagem de degradação aumentou de 70% para 100% após 30 min de reação. O aumento da porcentagem ocasionou adsorção competitiva e posterior degradação.

IV.3.2.5. Análise teórica da taxa de remoção da NMS

Os valores da constante de velocidade cinética global aparente para o processo heterogêneo de tratamento (k_{ap}) obtidos a partir do perfil cinético de pseudo-primeira em função das variáveis operacionais estão apresentados nas TABS. IV.2 a IV.5. Em geral, verificou-se uma boa correlação linear ($r^2 > 0,99$), o que valida a utilização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Como já referido, a reação heterogênea que ocorre na superfície das bNPs Ni-Fe/QUI foi responsável pela remoção da NMS, e pode ser descrita utilizando-se um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, como segue a Eq. IV.4 (HE et al., 2007; FRANCO et al., 2009b),

$$\ln([NMS]/[NMS]_0) = -k_{ap} \times t \quad \text{(III.4)}$$

onde $[NMS]$ e $[NMS]_0$ são as concentrações instantâneas e iniciais do fármaco NMS (mg L^{-1}), respectivamente; t (min) é o tempo de tratamento e k_{ap} é a velocidade cinética global aparente para o processo heterogêneo de tratamento (min^{-1}).

Para uma mistura bem agitada, a constante de velocidade heterogênea aparente pode ser dada em função das variáveis operacionais de acordo com a Eq. IV.5 (HE et al., 2007; FRANCO et al., 2009b):

$$k_{ap} = (k_{SA}Z_h)(A_S\theta_{NMS})[17\%Ni-Fe/QUI], \quad (\text{III.5})$$

onde: (i) $k_{SA}Z_h$ é a constante de velocidade heterogênea baseada na área superficial ($L \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$), (ii) $A_S\theta_{NMS}$, com $0 \leq \theta \leq 1$, é a área superficial específica das nanopartículas bimetálicas cobertas por NMS ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), e (iii) $[17\%Ni-Fe/QUI]$ representa a dosagem instantânea das nanopartículas bimetálicas (g).

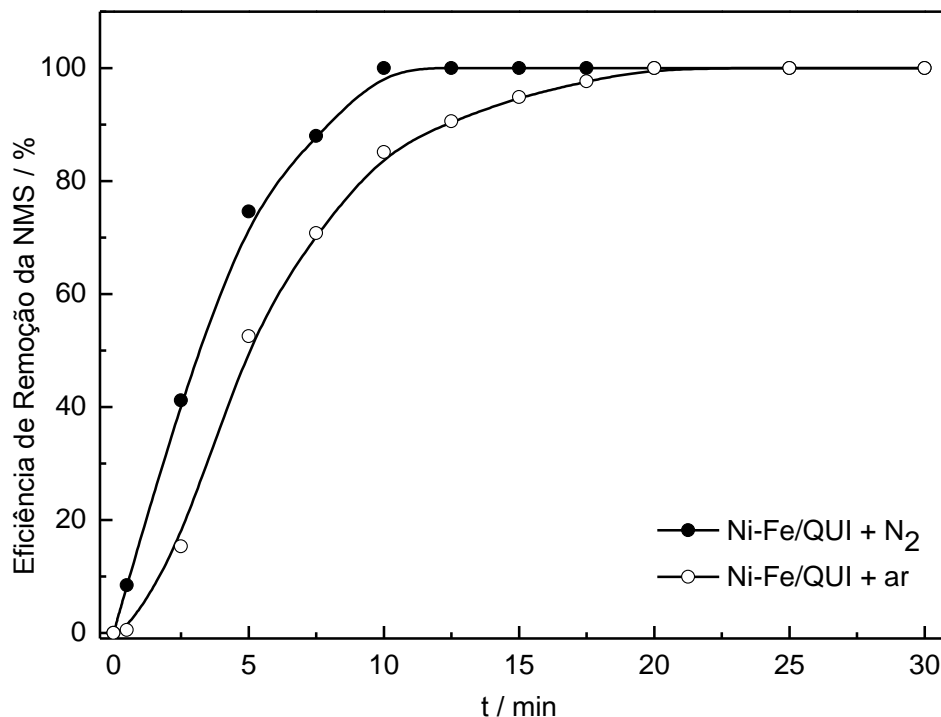
É evidente, a partir da análise da Eq. IV.5, que as alterações experimentais em k_{ap} estão correlacionados aos seguintes fatores: (i) influência das propriedades eletrônicas da superfície metálica (k_{SA}); (ii) a frequência de colisão afetada por condições de agitação (Z_h), e (iii) a dosagem das nanopartículas que interfere na sua área superficial específica disponível para a reação (A_S).

Então, um aumento na $[NMS]$ pode resultar num aumento em k_{ap} , desde que aumente a frequência de colisão da NMS com os sítios ativos do metal, onde foi observado que a saturação ocorre a partir de 10 mg L^{-1} até 40 mg L^{-1} , uma vez que a partir desta tem-se uma cobertura dos sítios ativos dificultando a reação entre os sítios ativos e a NMS. Já para concentrações acima de 50 mg L^{-1} observa saturação dos sítios ativos e/ou impedimento a liberação do H_2 produzido e por consequentemente limitação na quantidade de fármaco removido. Por conseguinte, um aumento na dosagem das bNPs 17%Ni-Fe/QUI pode resultar num aumento de k_{ap} , uma vez que para uma determinada quantidade de nanopartículas e uma dada condição de agitação, as alterações verificadas em k_{ap} refletem um aumento tanto em Z_h como em A_S , favorecendo assim, a ocorrência da reação. Portanto, os resultados apresentados nas Seções IV.3.2.2 e IV.3.2.4 estão de acordo com estas previsões teóricas.

IV.3.2.6. Influência do oxigênio dissolvido na taxa de remoção de NMS

A eficiência de remoção da NMS pelas 17%Ni-Fe/QUI + ar e 17%Ni-Fe/QUI + N_2 , foram comparadas e os resultados estão dispostos na Fig. IV.23.

Figura IV.23 - Influência do oxigênio dissolvido na taxa de remoção da NMS. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$ e dosagem $17\%Ni-Fe/QUI = 0,8 \text{ g}$, $v = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$.

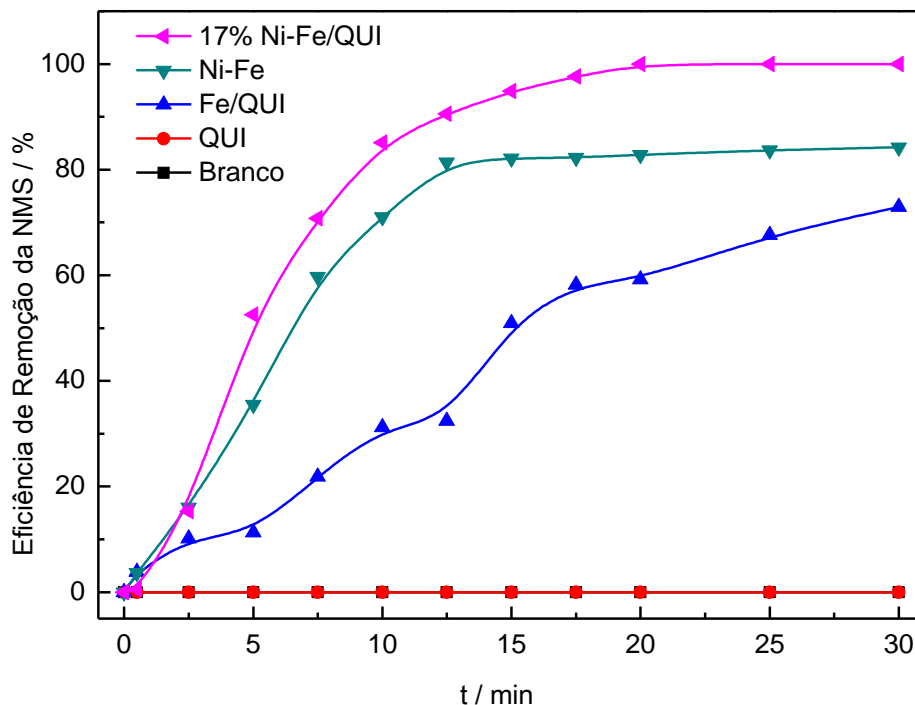


Segundo O'Carroll et al. (2013) as espécies de nFZV em soluções aquosas reagem com o oxigênio da água formando uma camada externa de óxido de ferro e impedindo a reatividade das NPs, porém isso não pode ser observado na Fig. IV.23. Após 20 min de reação tanto em presença de atmosfera de ar quanto a de N₂, removeram aproximadamente 100% de NMS, mas em 10 min de reação observa-se que em presença de atmosfera de N₂ a remoção foi de 100% enquanto que em presença de atmosfera de ar a remoção foi de 80%. Como pode ser notado, a presença do oxigênio dissolvido não influenciou significativamente no processo de remoção da NMS. Isso ocorre, pois a fina camada de óxido de ferro pode permitir a transferência de elétrons do metal por meio de buracos decorrentes de defeitos na sua camada, ou indiretamente por meio da banda de condução do óxido ou, ainda, por adsorção (GHAUCH et al, 2009). Como não há variação significativa na porcentagem de remoção final de NMS, todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de ar.

IV.3.2.7. Eficiência de diferentes materiais na remoção de NMS

A Fig. IV.24 mostra a porcentagem de remoção de NMS por sílica, Fe/QUI, Ni-Fe e 17% Ni-Fe/QUI durante 30 min de reação.

Figura IV.24 - Eficiência da remoção de NMS utilizando diferentes materiais: QUI, Fe/QUI, Ni-Fe e 17%Ni-Fe/ QUI. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem QUI = Fe/QUI = Ni-Fe = 17%Ni-Fe/ QUI = 0,8 g; $V = 250 \text{ rpm}$; $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.



Pode-se observar na Fig. IV.17, que o uso de QUI como material suporte e o Ni como metal catalisador nas sínteses das bNPs, interferem de forma positiva no processo de remoção da NMS, evidenciado pelos valores das porcentagens de remoção de NMS que foram de 72, 84 e 100%, ao utilizar-se Fe/QUI, Ni-Fe e 17%Ni-Fe/QUI, respectivamente, após 30 min de reação. O aumento na eficiência de remoção pode ser explicado pela ação catalítica do Ni, o aumento da área superficial específica, a estabilidade e a reatividade do ferro. A QUI atua de modo a diminuir a agregação das NPs, já o Ni atua capturando o gás hidrogênio liberado em solução aquosa pela corrosão do ferro e se dissociam para produzir átomos de hidrogênio ativo, aumentando a reatividade do ferro e diminuindo a formação de óxidos de ferro (HAN, et al., 2008). Apesar da QUI ser um material de sorção, não observa-se interação entre ela e a NMS, indicando que a QUI atua apenas como material suporte, ela não remove a NMS, portanto a porcentagem de remoção de NMS refere-se apenas às NPs sintetizadas.

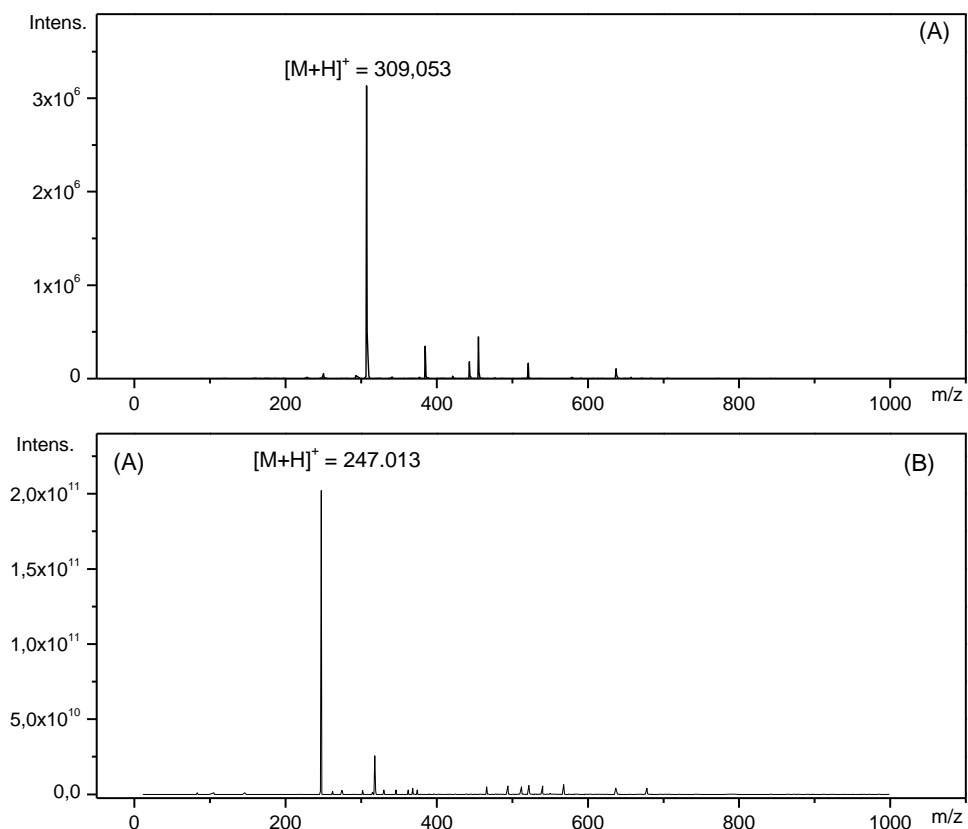
Tian et al. (2009) realizaram a degradação de DDT (1,1,1-tricloro-2,2'bis (p-clorofenil) etano) utilizando NPs de Fe^0 e NPs de Ni/Fe e após 4 horas de reação obteve cerca de 70 e 90% de degradação, respectivamente. Os autores justificaram a diferença na

porcentagem de degradação pela presença do Ni que atua como um catalisador da reação de degradação.

IV.3.2.8. Estudo dos subprodutos de remoção da NMS pelas bNPs Fe-Ni/QUI

A remoção da NMS pelas nanopartículas foi acompanhada pela formação de intermediários já evidenciados após 0,5 min de reação, como foi visto na Fig. IV.17. A Fig. IV.25A corresponde aos espectros obtidos para a NMS, a qual foi identificada pelo íon em m/z 309 e Fig. IV.25B espectros para identificação do subproduto de reação, o qual foi identificado pelo íon em m/z 247.

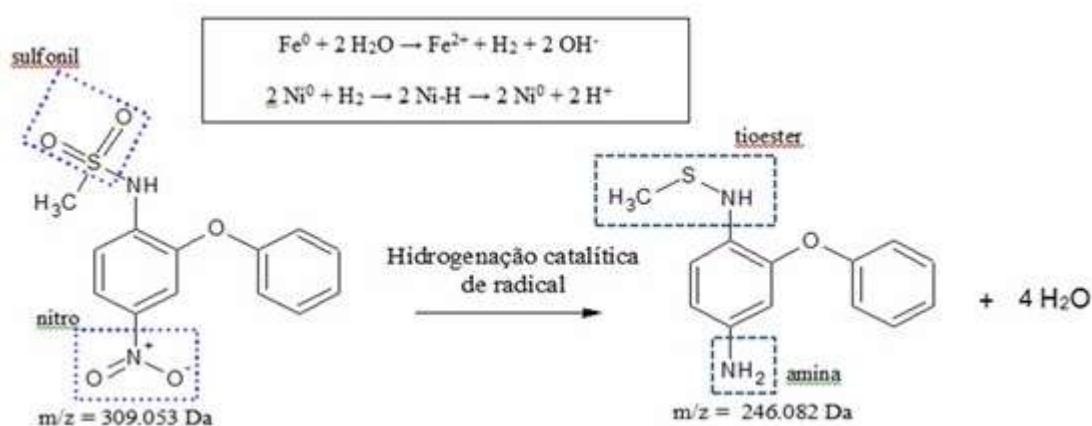
Figura IV.25 - Espectros de massas por ionização com eletrospray do subproduto de redução. Condições: $[NMS]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$; dosagem 17%Ni-Fe/QUI = 0,8 g; tempo de reação = 30 min. e $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.



Em solução aquosa o catalisador heterogêneo Fe-Ni conduz à formação de radicais livres e, conseqüentemente, promove a degradação da NMS através de reações de redução. Mecanicamente, o processo inicia primeiramente pela oxidação do Fe^0 a Fe^{3+}

concomitantemente com a formação do hidrogênio molecular seguida pela reação com Ni livre presente no meio catalítico proporcionando a formação dos radicais livres de hidrogênio. Finalmente a etapa de degradação ocorre devido à remoção do grupo sulfonil da NMS resultando em produtos derivados de amina com m/z 247 Da, como mostrado na Fig. IV.26.

Figura IV.26 - Mecanismo para o processo redutivo da NMS na presença do catalisador 17%Ni-Fe/QUI.



A atividade do grupo nitro presente na NMS é o principal fator responsável pela sua toxicidade. Como já mensurado, de acordo Liu et al. (2014), o primeiro passo no processo redutivo é a hidrogenação da ligação N–O para formar compostos de hidroxilamina, e transformação final em compostos de amina não tóxicos.

Assim, o processo de tratamento redutivo alternativo fazendo uso de nanopartículas bimetálicas contendo Fe e Ni é satisfatório, pois é capaz de remover a NMS e os subprodutos gerados que não possuem toxicidade.

IV.4. CONCLUSÃO

As bNPs Ni-Fe/QUI foram sintetizadas e caracterizadas observando-se a formação de NPs amorfas com formato esférico variando de 20 a 200nm. Detectou-se a presença de Fe⁰, Ni e QUI, sendo o Fe⁰ o metal base, o Ni o catalisador e a QUI o material suporte. Óxidos de ferro também foram encontrados nessas bNPs devido à forte tendência do ferro a oxidar e ao contato com o oxigênio.

Após a caracterização, estudos foram realizados de modo a se determinar a influência de parâmetros no processo de remoção de NMS, avaliou-se a porcentagem de Ni, a

velocidade de agitação do sistema, a dosagem das bNPs, a concentração inicial de NMS e a influência do oxigênio dissolvido no sistema.

Verificou-se que o uso de 17% de Ni é o mais eficiente, capaz de remover 100% de NMS em 25 min de reação e que a presença de oxigênio dissolvido no sistema não interfere de modo significativo, assim os experimentos foram realizados sem a necessidade de purgamento de N₂.

A eficiência de remoção de NMS aumentou com: o aumento da velocidade de agitação do sistema, o aumento da dosagem de 17%Ni-Fe/QUI e a diminuição na concentração inicial de NMS, o que é esperado para remoções que ocorrem por meio de reações heterogêneas.

As nanopartículas de 17%Ni-Fe/QUI mostraram-se eficientes no processo de remoção de NMS, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem no que diz respeito à transformação do composto de origem e as velocidades de reação comprovaram os resultados obtidos.

De um modo geral, pode-se concluir que o processo de tratamento alternativo relatado no presente trabalho fazendo uso de bNPs contendo Fe e Ni e estabilizadas com QUI, é muito efetivo para a eliminação de fármacos presente em águas contaminadas, como é o caso da nimesulida.

IV.5. REFERÊNCIA

AGRAWAL, A.; TRATNYEK, P. Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal, **Environ. Sci. Technol.**, vol. 30(1), p. 153-160, 1994.

BOKARE, A. D.; CHIKATE, R. C.; RODE, C. V.; PAKNIKAR, K. M. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 79, p. 270-278, 2008.

BOKARE, A. D.; CHIKATE, R. C.; RODE, C. V.; PAKNIKAR, K. M. Effect of Surface Chemistry of Fe–Ni Nanoparticles on Mechanistic Pathways of Azo Dye Degradation, **Environ. Sci. Technol.**, vol. 41(21), p. 7437–7443, 2007.

CAO, J.; XU, R.; TANG, H.; TANG, S.; CAO, M. Synthesis of monodispersed CMC-stabilized Fe-Cu bimetal nanoparticles for in situ reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 11, 2336-2341, 2011.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHANG, C.; LIAN, F.; ZHU, L. Simultaneous adsorption and degradation of γ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2507-2514, 2011.

CHEN, Z.; JIN, X.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 601-607, 2011.

FANG, Z.; CHEN, J.; QIU, X.; QIU, X.; CHENG, W.; ZHU, L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. **Desalination**, v. 268, p. 60-67, 2011d.

FANG, Z.; CHEN, J.; QIU, X.; QIU, X.; CHENG, W.; ZHU, L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. **Desalination**, v. 268, p. 60-67, 2011a.

FANG, Z.; QIU, X.; CHEN, J.; QIU, X. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by Ni/Fe bimetallic nanoparticles: influencing factors, kinetics, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 958-969, 2011b.

FANG, Z.; QIU, X.; CHEN, J.; QIU, X. Degradation of the polybrominated diphenyl ethers by nanoscale zero-valent metallic particles prepared from steel pickling waste liquor. **Desalination**, v. 267, p. 34-41, 2011c.

FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Chemical Reduction of Hexavalent Chromium and Its Immobilisation Under Batch Conditions Using a Slurry Reactor. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 203, n. 1-4, p. 305-315, 2009b.

FRANCO, D. V.; SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Chemical Reduction of Hexavalent Chromium and Its Immobilisation Under Batch Conditions Using a Slurry Reactor. **Water Air and Soil Pollution**, v. 203, p. 305-315, 2009a.

GAO, Y.; WANG, F.; WU, Y.; NAIDU, R.; CHEN, Z. Comparison of degradation mechanisms of microcystin-LR using nanoscale zero-valent iron (nZVI) and bimetallic Fe/Ni and Fe/Pd nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, vol. 285, p. 459-466, 2016.

GAUCH, A.; TUQAN, A.; ASSI, H. A. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. **Environmental Pollution**, n. 157, n. 5, p. 1626-1635, 2009.

GENG, B.; JIN, Z.; LI, T.; QI, X. Preparation of chitosan-stabilized Fe(0) nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 4994-5000, 2009.

GLAVEE, G. N.; KLABUNDE, K. J.; SORENSEN, C. M.; HADJIPANAYIS, G. C. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders, **Inorg. Chem.**, vol. 34(1), p. 28-35, 1995.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, vol. 38, p. 43-74, 2004.

HAN, Y.; LI, W.; ZHANG, M.; TAO, K. Catalytic dechlorination of monochlorobenzene with a new type of nanoscale Ni(B)/Fe(B) bimetallic catalytic reductant. **Chemosphere**, v. 72, p. 53-58, 2008.

HAN, Y.; YAN, W. Bimetallic nickel-iron nanoparticles for groundwater decontamination: effect of groundwater constituents on surface deactivation. **Water Research**, v. 66, p. 149-159, 2014.

HE, F.; ZHAO, D.; LIU, J.; ROBERTS, C. B. He, F. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 29-34, 2007.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices--a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2304-2347, 2011.

KHODAEI, A.; HASANNASAB, M. AMOUSOLTANI, N.; KERMANPUR, A. Characterization of pure Ni ultrafine/nanoparticles synthesized by electromagnetic levitational gas condensation method. **Materials Research Bulletin**, vol. 74, p. 212-217, 2016.

KUANG, Y.; DU, J.; ZHOU, R.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 447, p. 85-91, 2015.

LIEN, H.; ZHANG, W. Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydrodechlorination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, p. 110-116, 2007.

LIN, C.; SHIH, Y.; JOHN MACFARLANE, J. Amphiphilic compounds enhance the dechlorination of pentachlorophenol with Ni/Fe bimetallic nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, vol. 262, p. 59-67, 2015.

LIN, Y.-T.; WENG, C.-H.; CHEN, F.-Y. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron. **Sep. Purif. Technol.**, vol. 64(1), p. 26-30, 2008.

LIU, T.; WANG, Z.; ZHAO, L.; YANG, X. Enhanced chitosan/Fe⁰-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 189-190, p. 196-202, 2012a.

LIU, T.; ZHAO, L.; SUN, D.; TAN, X. Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 724-730, 2012b.

LIU, W.-J.; QIAN, T.-T.; JIANG, H. Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis an application in catalytic elimination of environmental pollutants. **Chem. Eng. J.**, vol. 236, p. 448-463, 2014.

LIU, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, vol. 223, p. 764-771, 2013.

LIU, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, vol. 223, p. 764-771, 2013.

LIU, Z.; GU, C.; YE, M.; BIAN, Y.; CHENG, Y.; WANG, F.; YANG, X.; YANG, S.; JIANG, X. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by attapulgite-supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 298, p. 328-337, 2015.

MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais**. 2012. 165p. Tese (Doutorado em Ciências-Química) - Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

O'CARROLL, D.; SLEEP, B.; KROL, M.; BOPARAI, H.; KOCUR, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Advances in Water Resources**, v. 51, p. 104-122, 2013.

SOEIRA, L. S. **Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos**. 2007. 94p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2007.

TIAN, H.; LI, J.; MU, Z.; LI, L.; HAO, Z. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, vol. 66, p. 84-89, 2009.

TOSCO, T.; PAPINI, M. P.; VIGGI, C. C.; SETHI, R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 77, p. 10-21, 2014.

VALSECCHI, S.; POLESELLO, S.; MAZZONI, M.; RUSCONI, M.; PETROVIC, M. On-line sample extraction and purification for the LC-MS determination of emerging contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 8, p. 27-37, 2015.

WANG, D. R. Y.; ZHOU, J.; LIU, L.; HUANG, C. J.; ZHOU, D.; FU, L. Characterization and toxicology evaluation of chitosan nanoparticles on the embryonic development of zebrafish, **Carbohydrate Polymers**, v. 141, p. 204-210, 2016.

WANG, X.; CHEN, C.; CHANG, Y.; LIU, H. Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 161, p. 815-823, 2009.

WENG, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles used for reductive degradation of amoxicillin in aqueous solution: Characterization and kinetics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 443, p. 404-409, 2014a.

WENG, X.; LIN, S.; ZHONG, Y.; CHEN, Z. Chitosan stabilized bimetallic Fe/Ni nanoparticles used to remove mixed contaminants-amoxicillin and Cd (II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, vol. 229, p. 27-34, 2013.

WENG, X.; SUN, Q.; LIN, S.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemosphere**, vol. 103, p. 80-85, 2014b.

XIE, Y.; FANG, Z.; CHENG, W.; TSANG, P. E.; ZHAO, D. Remediation of polybrominated diphenyl ethers in soil using Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. *Science of the Total Environment*, vol. 485-486, p. 363-370, 2014.

ZHANG, Z.; CISSOKO, N.; WO, J.; XU, X. Factors influencing the dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Ni-Fe nanoparticles in the presence of humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 165, p. 78-86, 2009.

ZHU, B.; LIM, T.; FENG, J. Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe(zero-valent) particles supported on chitosan and silica. **Chemosphere** vol. 65, p. 1137-1145, 2006.

CAPÍTULO V – CONCLUSÃO FINAIS

A caracterização das bNPs sintetizadas (Ni-Fe/SIL e Ni-Fe/QUI) evidenciou que a utilização dos estabilizantes (QUI e SIL) possibilitaram a formação de partículas menores e mais dispersas, aumentando assim a reatividade das bNPs e conseqüentemente melhores resultados para a degradação de poluentes orgânicos.

O estudo sobre a remoção da NMS em água contaminada artificialmente utilizando as bNPs Ni-Fe/SIL e Ni-Fe/QUI, mostrou que o método adotado foi capaz de propiciar a total remoção da NMS e que a taxa de remoção da NMS é dependente de sua concentração e da dosagem das bNPs.

Estudos comparativos envolvendo a remoção da NMS com o sistema de 8%Ni-Fe/SIL e 17%Ni-Fe/QUI na presença e na ausência de oxigênio dissolvido, revelaram que a presença deste último exerce pequena influência no processo de remoção da NMS. Os estudos comparativos realizados utilizando NPs na presença e na ausência de Ni, revelaram que o sistema bimetálico estabilizado é mais eficaz no processo de remoção da NMS. Este comportamento pode ser correlacionado com a presença do níquel metálico, que atua como um catalisador para a reação de redução. Já os estudos comparativos utilizando NPs na presença e na ausência de SIL e QUI evidenciaram que o uso de estabilizantes aumenta a taxa de remoção da NMS, pois os estabilizantes atuam aumentando a área superficial ativa das NPs.

De um modo geral, pode-se concluir que o processo de tratamento alternativo relatado no presente trabalho fazendo uso de nanopartículas bimetálicas contendo Fe e Ni, estabilizadas com SIL e QUI, é muito promissor para a eliminação da NMS presente em águas contaminadas.