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

FERNANDA GANDRA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO FERRO ZERO-VALENTE NANOPARTICULADO/CARVÃO ATIVADO GRANULADO (NFZV-CAG) E SUA APLICAÇÃO PARA REMOÇÃO DO FÁRMACO NIMESULIDA PELOS PROCESSOS ADSORÇÃO/REDUÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA

Diamantina – MG 2016

FERNANDA GANDRA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO FERRO ZERO-VALENTE NANOPARTICULADO/CARVÃO ATIVADO GRANULADO (NFZV-CAG) E SUA APLICAÇÃO PARA REMOÇÃO DO FÁRMACO NIMESULIDA PELOS PROCESSOS ADSORÇÃO/REDUÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA

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

Orientadora: Profa. Dra. Débora VilelaFranco – UFVJM

Diamantina – MG 2016

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

Г

O48s	Oliveira, Fernanda Gandra de Síntese e caracterização do compósito ferro zero valente nanoparticulado/carvão ativado granulado (NFZV-CAG) e sua aplicação para remoção do fármaco nimesulida pelos processos adsorção/redução e ozonização catalítica heterogênea / Fernanda Gandra de Oliveira. – Diamantina, 2016. 114 p. : il. Orientador: Débora Vilela Franco
	Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. 1. Ferro zero valente. 2. Carvão ativado granulado. 3. Ozônio. 4. Nimesulida. 4. Remoção. I. Título. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.
	CDD 543

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

FERNANDA GANDRA DE OLIVEIRA

Síntese e Caracterização do compósito ferro zero-valente nanoparticulado/carvão ativado granulado (nFZV-CAG) e sua aplicação para remoção do fármaco nimesulida pelos processos adsorção/redução e ozonização catalítica heterogênea.

Dissertação apresentada ao PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, nível de MESTRADO como parte dos requisitos para obtenção do título de MAGISTER SCIENTIAE EM QUÍMICA

Orientador : Prof.^a Dr.^a Débora Vilela Franco

Data da aprovaçao : 13/09/2016

IANA TAVARES VIEIRA TEIXEIRA - UFVJM

UFVJM ERREIRA

Prof.ª Dr.ª DÉBORA VILELA FRANCO - UFVJM

DIAMANTINA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais Pedro e Rosária E a todos meus irmãos

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por esta conquista e por me amparar nos momentos de dificuldades.

Obrigado Senhor, por ter colocado pessoas tão especiais em minha vida!

A UFVJM pelas oportunidades e seu corpo docente que foi fundamental para que tudo isso acontecesse.

A minha orientadora Débora Vilela Franco pelos ensinamentos, dedicação, competência e confiança depositada em mim.

Ao professor Leonardo Morais da Silva pelos ensinamentos e colaborações.

Aos professores João Paulo Mesquita e Rodrigo Verly pelas colaborações.

Agradeço a meus pais, Pedro e Rosária pelo exemplo de vida, pela confiança, pelo apoio incondicional. Pai, Mãe meu muito obrigado! Amo vocês!

A meus irmãos e sobrinhos por sempre acreditarem em mim, e me apoiarem em todas as minhas decisões.

Aos meus amigos que aqui fiz e vou levar para a vida toda. E sei que posso contar sempre com vocês, Annelise, Andressa (Cidinha), Júnior, Wbiratan (Bira), Waguinho e Amanda pelos momentos de diversão, pelo incentivo sempre, por compartilhar conhecimento e também o desespero em dias de prova.

Ao Ricardo, pelo companheirismo, pelos conselhos e por sempre acreditar que esse sonho se tornaria realidade.

Ao grupo GEQAm, em especial ao Teles, Lindomar e Vanessa por terem sido tão prestativos durante toda a realização deste trabalho, pelas colaborações, pelos momentos de distração nas horas vagas.

A CAPES pelo apoio financeiro e a FAPEMIG pelos recursos fornecidos.

Enfim, meu muito obrigado a todos que contribuíram de uma forma ou de outra para realização deste trabalho.

LISTAS DE FIGURAS

Capítulo I
Figura I.1: Possível rota de entrada de resíduos farmacêuticos no meio ambiente 19
Figura I.2: Estrutura molecular característica para os AINEs
Figura I.3: Estrutura molecular do ozônio
Figura I.4: Estruturas canônicas do híbrido de ressonância para molécula do ozônio.
Figura I.5: Esquema proposto para reações de uma espécie M qualquer em solução
aquosa
Figura I.6: Esquema de funcionamento dos ozonizadores do tipo corona
Figura I.7: Esquema do mecanismo de reação do FZV com diferentes contaminantes
Figura I.8: a) Estrutura molecular da NaCMC, e b) nFZV estabilizada com CMC 42
Figura I.9: Ilustração de um sólido poroso com diferentes tipos de poro

Capítulo II

Figura II.1: Esquema do processo de remoção da NMS utilizando o compósito nFZV-
CAG
Figura II.2: Imagens obtidas por MEV referentes à amostras de CAG: em (a) somente
CAG, (b) tratado com HCl
Figura II.3: MEV referentes às amostras de CAG modificado com nFZV em diferentes
concentrações
Figura II.4: Análise do EDS de amostras de CA, em (a) carvão somente tratado com
HCl, e (b) modificado com nFZV69
Figura II.5: Mapeamento de cores referente ao compósito: (a) 20%nFZV-CAG; (b)
25% nFZV-CAG e (c) 30% nFZV-CAG
Figura II.6: Isotermas de adsorção e dessorção de N2 para o (A) CAG e o (B) compósito
nFZV-CAG
Figura II.7: Distribuição de poros para o (A) CAG e (B) nFZV-CAG
Figura II.8: Titulação para o CAG na presença do excesso de ácido forte (HCl)
empregando solução de NaOH (0,0136 M) como titulante
Figura II.9: Espectro de absorção da NMS em função do comprimento (λ) para pH 3 e
pH 11

Figura II.10: Ionização da NMS
Figura II.11: Espectros de UV-Vis para NMS com a respectiva curva de calibração (A)
e a dependência do sinal cromatográfico e área de pico com a concentração da NMS
(B)
Figura II.12: (A) Comparação da remoção da NMS pelo compósito 20%nFZV-CAG,
nFZV sozinho, CAG sozinho e nFZV e CAG misturado. (B) Influência da concentração
de nFZV no compósito para a remoção da NMS78
Figura II.13: Influência da dosagem do compósito 20%nFZV-CAG na remoção da
NMS
Figura II.14: Efeito da massa de nFZV-CAG para a remoção da NMS81
Figura II.15: Estudo de dessorção da NMS dos compósitos (20, 25 e 30%)nFZV-CAG
Figura II.16: Taxa de remoção da NMS em diferentes concentrações do compósito
20%nFZV-CAG
Figura II.17: Influência da concentração da NMS na cinética de remoção em função da
massa do compósito 20% nFZV-CAG
Figura II.18: Espectros de absorção obtidos para solução de NMS em função do tempo
de reação
Figura II.19: Cromatogramas obtidos por CLAE para NMS em função do tempo de
reação
Figura II.20: Determinação da DQO em função do tempo de degradação para NMS.

Capítulo III

Figura III.1: Conjunto experimental utilizado para degradação da NMS98
Figura III.2: Eficiência de remoção da NMS pelos processos catalíticos CAG, O ₃ , O ₃ -
CAG e O ₃ -nFZV-CAG em função do tempo99
Figura III.3: Taxa de remoção da NMS em função do tipo de tratamento100
Figura III.4: Variação da DQO em função do tempo de degradação para NMS em
diferentes condições de tratamento101
Figura III.5: Variação do valor de pH do meio reacional com o tempo de tratamento
Figura III.6: Influência do conteúdo de nFZV no compósito nFZV-CAG no processo
de ozonização heterogênea da NMS103

Figura III.7: Porcentagem de degradação para análise de DQO com o tempo de reação
para diferentes condições de tratamento 104
Figura III.8: Influência da concentração inicial de NMS sobre a eficiência de remoção
da NMS pelo processo catalítico O3/nFZV-CAG 105
Figura III.9: Reações iniciadas pelo radical hidroxila
Figura III.10: Influência do tempo sobre o espectro de absorção do NMS 108
Figura III.11: Influência do tempo de reação sobre o cromatograma em CLAE da
NMS
Figura III.12: Mecanismo proposto para degradação da NMS envolvendo processos de
adsorção e oxidação 111

LISTAS DE TABELAS

Capítulo I

Tabela I.1: Propriedades físicas e químicas da NMS (N-(4-Nitro-2-fenoxifenil))	
metanossulfonamida [51803-78-2]).	22
Tabela I.2: Diferentes possibilidades de POAspara tratamento de água e águas	
residuais	23
Tabela I.3: Propriedades físico-químicas do ozônio.	25
Tabela I. 4: Potencial de oxidação das diferentes espécies oxidantes	26
Tabela I. 5: Classificação dos poros de acordo com o diâmetro, segundo a IUPAC	246

Capítulo II

Tabela II.1: EDS mostra o teor de nFZV (%) para as diferentes condições
Tabela II.2: Resultados da titulação potenciométrica para a amostra de CAG73
Tabela II.3: Constante de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função
da dosagem do compósito empregado na remoção da NMS80
Tabela II.4: Constante de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função
concentração da NMS e da massa do compósito (20%nFZV-CAG)

Capítulo III

Tabela III.1: Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira	ordem em
função do tipo de processo catalítico	
Tabela III.2: Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira	ordem em
função da %nFZV suportado no CAG	
Tabela III.3: Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira	ordem em
função da concentração inicial da NMS	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINE Antiinflamatório Não Esteróide
CA Carvão ativado
CAG Carvão Ativado Granular
CLAE Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CMC Carboximetilcelulose
DQO Demanda Química de Oxigênio
DRX Difração de Raios-X
ETE Estação de Tratamento de Esgoto
FT-IR Infravermelho por Transformada de Fourier
FZV Ferro Zero Valente
MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
MON Matéria Orgânica Natural
nFZV Nanopartículas de Ferro Zero Valente
NMS Nimesulida
OMS Organização Mundial da Saúde
PEG Polietilenoglicol
PEO Produção eletroquímica do ozônio
POA Processo Oxidativo Avançado
PVP Polivinilpirrolidona
RDO Reação de desprendimento do oxigênio
RFO Reação de formação do ozônio
THM Trihalometanos
UV Ultravioleta

 V_{HA_n} e K_{HA_n} volume equivalente e a constante de ionização, respectivamente, para N

 V_{HA_0} volume equivalente para o excesso de ácido forte

Vis Visível

Vo volume inicial na célula potenciométrica

 \mathbf{Z}_{h} fator de frequência de colisão heterogênea

Capítulo I	
I.INTRODUÇÃO GERAL	
I.1 Poluição Ambiental e Tratamentos Convencionais	
I.2 CONTAMINANTES EMERGENTES	
I.2.1 Nimesulida (NMS)	
I.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	
I.4 OZÔNIO	
I.4.1 Métodos de produção do ozônio	
I.4.2 Aplicações do Ozônio	
I.4.3 Ozonização Catalítica	
I.5 PROCESSOS REDUTIVOS	
I.5.1 Ferro Zero Valente (FZV)	39
I.5.2 Nanopartículas de Ferro Zero Valente (nFZV)	41
I.5.3 Combinação Ozônio/nFZV	44
I.5.4 Imobilização das nFZV em material de suporte	45
I.6 CARVÃO ATIVADO	
I.7. OBJETIVO	
I.7.1 Objetivos Específicos	47
I.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
Capítulo II	
Síntese e Caracterização do Compósito nFZV-CAG para o Processo Sir	nultâneo de
Adsorção/Redução da Nimesulida	
II.1 INTRODUÇÃO	
II.2. MATERIAIS E MÉTODOS	59
II.2.1. Reagentes	59
II.2.2. Materiais e Equipamentos	59
II.2.3. Preparo de soluções	59
II.2.4. Síntese do compósito nFZV-CAG	60
II.2.5. Caracterização do compósito nFZV-CAG	60
II.2.6. Sistema de Degradação da NMS	61
II.2.6.1. Eficiência de diferentes materiais na remoção da NMS	

SUMÁRIO

II.2.6.2. Efeito da variação da porcentagem de nFZV	63
II.2.6.3. Efeito da Variação das nFZV-CAG	63
II.2.6.4. Efeito da variação da concentração inicial de NMS	63
II.2.6.5. Estudo de dessorção da NMS do compósito nFZV-CAG	63
II.2.7. Análises de degradação das amostras tratadas	64
II.2.7.1. Espectroscopia de UV-Vis	64
II.2.7.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	64
II.2.7.3. Demanda Química de Oxigênio	64
II.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
II.3.1. Análise morfológica do compósito nFZV-CAG	66
II.3.2. Composição morfológica	69
II.3.3. Análise de Superfície	70
II.3.4. Comportamento espectrofotométrico da NMS	74
II.3.5. Obtenção da Curva Analítica em CLAE e UV-Vis	76
II.3.6. Influência da concentração de nFZV sobre a superfície do CAG na ren da NMS	noção 77
II.3.7. Influência da dosagem do compósito nFZV-CAG na remoção da NMS	S 79
II.3.8. Influência da concentração inicial da NMS	82
II.3.9. Estudo cinético de remoção da NMS	85
II.3.10. Transformação da NMS pelo compósito nFZV-CAG	86
II.4 CONCLUSÃO	88
II.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

Capítulo III

Ferro Zero-Valente Imobilizado sobre Carvão Ativado Granulado (nFZ	V-CAG)
para Ozonização Catalítica Heterogênea do Fármaco Nimesulida	
III.1. INTRODUÇÃO	95
III.2. MATERIAIS E MÉTODOS	97
III.2.1. Síntese do compósito nFZV-CAG	97
III.2.2. Remoção da NMS pelo processo O ₃ -nFZV-CAG	97
III.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	
III.3.1. Influencia dos diferentes processos para a remoção da NMS	
III.3.2. Efeito da %nFZV presente no compósito para remoção da NMS	103

III.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
III.4. CONCLUSÃO	112
III.3.6. Mecanismos de Remoção/Degradação	109
III.3.5. Degradação da NMS com o compósito nFZV-CAG do catalítico heterogêneo	processo de 107
III.3.4. Análise teórica da taxa de remoção da NMS	106
III.3.3. Efeito da variação da concentração inicial de NMS	104

Capítulo I Introdução Geral e Objetivos

I. INTRODUÇÃO GERAL I.1 Poluição Ambiental e Tratamentos Convencionais

A água é fonte de vida e sua disponibilidade está diminuindo de forma gradativa, assim como sua qualidade encontra-se ameaçada devido ao aumento desenfreado da população e a ausência de políticas públicas voltadas para sua preservação (MERTEN e MINELLA, 2002).

Segundo GRASSI (2001), poluição é "qualquer substância que possa tornar o meio impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconvenientemente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna, à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade".

A poluição das águas intensificou devido ao aumento populacional, industrial e também por meio de atividades desenvolvidas na agricultura, atingindo águas superficiais e subterrâneas, consequentemente causando doenças como a cólera (GRASSI, 2001). O acesso inadequado a água e saneamento afetam pessoas de todo o mundo, o que pode piorar ao longo dos anos (MALATO *et al.*, 2009).

Assim, pesquisas são realizadas em busca de alternativas para solucionar problemas relacionados ao tratamento e controle de poluentes encontrados em diversos tipos de efluentes, para assegurar que estes recursos estejam disponíveis e com qualidade para gerações futuras (DA SILVA e JARDIM, 2006).

Métodos de tratamento convencionais são muito empregados para descontaminação destes recursos hídricos. No entanto, métodos que incluem sistemas constituídos de unidades de captação, estação de tratamento, adução, redes de distribuição e ligações domiciliares não são tão eficazes para descontaminação de algumas classes de poluentes. Portanto, métodos que ocorrem por meio de tratamento químico (tais como, ozônio, permanganato, sais férrico, dentre outros), são mais eficazes na remoção destes poluentes (MALATO *et al.*, 2009; GONÇALVES, 2012).

Com isso, processos inovadores podem ser utilizados para o controle da poluição em águas residuais, por meio de processos integrados, como à combinação de tratamento biológico e físico-químico. Como exemplo, a combinação da oxidação química com tratamento de lodo ativado, em que o primeiro transforma poluentes recalcitrantes em intermediários biodegradáveis, diminuindo o custo de uma mineralização completa (DA SILVA e JARDIM, 2006).

Para pesquisadores em todo o mundo, os compostos farmacêuticos ativos tornaramse assunto de extrema importância, pois grandes volumes de resíduos farmacêuticos são utilizados para prevenção, diagnóstico e tratamento de doenças em humanos e animais, e esses são lançados no meio ambiente todos os dias. Portanto, tem se tornado uma preocupação ambiental, devido à sua presença no ambiente aquático e o impacto na saúde humana (MOHAPATRA *et al.*, 2014).

Com isso, os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal tem sido a principal causa de grandes efeitos no meio ambiente e se encontram na lista dos contaminantes emergentes. A presença de resíduos destes produtos no ambiente tem sido relatada ao longo da última década, com uma extensa variedade detectada em concentrações de μ g L⁻¹ em esgotos domésticos, águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo (MCENEFF *et al.*, 2014).

I.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Segundo GAFFNEY *et al.*, (2014) o termo *Contaminante Emergente* refere-se a compostos recentemente introduzidos no meio ambiente (por exemplo, medicamentos aprovados recentemente pelas autoridades competentes e que devido ao seu uso começam a entrar no ambiente) ou a compostos que se encontram presentes no meio ambiente já há algum tempo, mas cuja presença só recentemente tem sido detectada.

A principal rota de entrada destes poluentes no ambiente é devido ao lançamento de esgotos domésticos, tratados ou não, em cursos de água, como mostrado pela Fig. I.1. Grande volume de resíduos farmacêuticos que chegam às Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) é proveniente de excreção metabólica após prescrição na medicina humana ou veterinária, onde são na maioria dos casos tratados com processos convencionais (MELO *et al.*, 2009).

Figura I.1: Possível rota de entrada de resíduos farmacêuticos no meio ambiente.



Fonte: Adaptado, (VIEIRA, 2011; RODRIGUES-SILVA et al., 2014).

Fármacos após atuarem no organismo, são excretados como metabólitos, hidrolisados ou na sua forma padrão. Ainda podem estar conjugados com moléculas polares, como glicuronídeos os quais podem ser facilmente clivados e estar presentes como substâncias ativas nos esgotos domésticos. A ação da dose excretada no ambiente depende da ação específica de cada fármaco, biodegradabilidade, volume, indivíduo e toxicidade (FENT *et al.*, 2006;MELO *et al.*, 2009).

Um grande número de fármacos, tais como antiinflamatório, analgésico, betabloqueadores, reguladores lipídicos, antibióticos, anti-epiléticos e estrogênios tem sido considerados como contaminantes minoritários (ou contaminantes emergentes) geralmente em baixas concentrações (μ g L⁻¹ e ng L⁻¹) em efluentes, em plantas de estação de tratamento de esgoto, água subterrânea e água superficial e até em água potável (ZWIENER e FRIMMEL, 2000; BOUND e VOULVOULIS, 2004). No entanto, possíveis alterações da maior parte desses poluentes com organismos vivos no ambiente não são bem relatadas, alguns fármacos como os antibióticos, que são prescritos para controlar bactérias em humanos e animais, não são completamente eliminados por tratamentos convencionais, sendo então, lançados para as águas receptoras. Com isso, dados disponíveis de antibióticos podem exercer efeitos tóxicos nos organismos vivos e provocar alterações em todo o equilibro ecológico, além de desenvolver cepas de microorganismos multi-resistentes (AKMEHMET BALCiOĞLU e ÖTKER, 2003).

De acordo com Papageorgiou e seus colaboradores (2016), um estudo realizado com uma variedade de medicamentos em ETE na Grécia, antiinflamatórios e analgésicos como a nimesulida, diclofenaco e ácido acetilsalicílico foram encontrados em elevadas concentrações, o que se deve ao fato destes medicamentos serem adquiridos sem prescrição médica. Já em outros países como o Reino Unido e Irlanda, o uso da nimesulida para o consumo humano é proibido, devido aos riscos associados à insuficiência hepática.

I.2.1 Nimesulida (NMS)

A nimesulida [*N*-(4-nitro-2-fenoxifenil) metanossulfonamida], um antiinflamatório não esteróide (AINE) inibidor da enzima ciclooxigenase (COX), apresenta ações analgésicas e antipiréticas. Suas propriedades físicas e químicas são apresentadas na Tabela I.1. A grande maioria dos AINE possui um anel aromático planar, um grupamento ácido e um substituinte, mesmo apresentando estruturas diferentes (SANTOS, 2014). A Figura I.2 apresenta a estrutura molecular geral para os AINE.

Figura I.2: Estrutura molecular característica para os AINE. (SANTOS, 2014).



Fonte: SANTOS, 2014.

O mecanismo de ação do fármaco NMS baseia-se na inibição da enzima COX-2, devido sua interação com o grupo sulfonamida da molécula com um resíduo de arginina em uma cavidade hidrofílica da enzima. Ainda muito comercializado como formas farmacêuticas orais, comprimidos, gotas, granulados e suspensões, diminuindo os efeitos colaterais em relação a COX-1 fisiológica (RUELA *et al.*, 2009). Ainda é bastante prescrita por apresentar melhor

eficácia em relação a medicamentos similares como ibuprofeno, diclofenaco e piroxicam, por causar menos problemas gástricos, devido ao seu pKa \approx 6,5 (LIMA *et al.*, 2013).

A eliminação do fármaco NMS ocorre por meio do metabolismo hepático, a qual é metabolizada pelas enzimas do citocromo P450. Com tempo de meia-vida no plasma de 1 a 5 horas, e de seu metabólito de 3 a 9 horas. Cerca de 98% da dose administrada é eliminada em aproximadamente 24 horas, sendo que até 73% é eliminada pela urina (ARAUJO, 2012; SANTOS, 2014).

Existem relatos de casos clínicos em relação à hepatotoxicidade associada ao uso da NMS em diversos países que ocorreu de forma severa e até fatal. Embora, no Brasil este medicamento tenha ampla aceitação e comercialização, ainda não foram relatados casos de toxicidade hepática (ARAUJO, 2012).

Fórmula molecular	$C_{13}H_{12}N_2O_5S$		
Massa molar (g mol ⁻¹)	308,31		
	Praticamente insolúvel em água, facilmente		
	solúvel em etanol e metanol. Muito solúvel		
Solubilidade	em acetona, clorofórmio, acetonitrila e		
	dimetilformamida. Solúvel em soluções		
	de hidróxidos alcalinos e insolúvel em		
	soluções ácidas.		
pka	≅ 6,5		
Características Físicas	Pó amarelo pálido, cristalino, levemente		
	untuoso ao tato, inodoro. Não higroscópico.		
Ponto de fusão (°C)	~143,3 °C a 144,5 °C		
Estrutura molecular	O CH_3 HN O		

 Tabela I.1: Propriedades físicas e químicas da NMS (N-(4-Nitro-2-fenoxifenil) metanossulfonamida [51803-78-2]).

Fonte: (Farmacopeia Brasileira, 2010).

I.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os POA são empregados na descontaminação ambiental contendo poluentes orgânicos e/ou remoção de patógenos emergentes. Ainda podem ser combinados com a oxidação biológica para reduzir o teor de matéria orgânica total e melhorar a biodegradabilidade (BELTRÁN *et al.*, 1997; MALATO *et al.*, 2009). Estes processos baseiam-se na formação de espécies químicas altamente reativas como os radicais hidroxila (•OH) com $E^\circ = 2,80$ V, que possui capacidade de oxidar e mineralizar grande maioria de moléculas orgânicas, transformando-as em CO₂, água e íons inorgânicos. Os radicais hidroxila atacam moléculas

orgânicas com constante de velocidade na ordem de 10⁶ - 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ (ANDREOZZI *et al.*, 1999; MALATO *et al.*, 2009).

A versatilidade dos POA é caracterizada pelo fato de existir diferentes formas de produção dos •OH, o qual pode ser produzido por reações químicas ou fotoquímicas (CHENG *et al.*, 2016). Conforme apresenta Tabela I.2.

Catalisador	Plasma Pulsado
Eletroquímico	Oxidação da água supercrítica
Reagente Fenton	Ultra-som
Ferro	UV
Radiação Ionizante	UV/H ₂ O ₂
Microondas	UV/H2O2/O3
Reagente Foto Fenton	Vácuo UV
Fotocatálise	Oxidação com ar úmido

Tabela I.2: Diferentes possibilidades de POA para tratamento de água e águas residuais.

Fonte: PARSONS e WILLIAMS, 2004.

A eficiênica dos POA depende da natureza química de cada efluente tratado, tais como, pH, turbidez, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a presença de captadores de radicais (DA SILVA e JARDIM, 2006). Os radicais hidroxila formados nos POA podem reagir com contaminantes orgânicos por diferentes mecanismos dependendo da estrutura do composto. Como os hidrocarbonetos alifáticos podem reagir via abstração de hidrogênio (eq. I.1), compostos orgânicos que possui ligações π via adição eletrofílica (eq. I.2) e hidrocarbonetos halogenados por transferência eletrônica (eq. I.3) (NOGUEIRA *et al.*, 2007; MELO *et al.*, 2009; I LITTER e QUICI, 2010).

$$HO + RH \longrightarrow R + H_2O$$
 (I.1)

•

$$HO + ArX \longrightarrow HOArX$$
(I.2)

$$HO + RX \longrightarrow RX^{+} + HO^{-}$$
 (I.3)

Onde, R representa uma cadeia alifática e Ar os grupos aromáticos.

De acordo com DA SILVA, *et al.*, (2003a), DA SILVA e JARDIM, (2006) e FRANCO *et al.*, (2008) para que um oxidante seja ambientalmente aceito deve possuir as seguintes características: (i) elevada reatividade com o poluente; (ii) não produzir subprodutos indesejáveis durante a reação; (iii) de fácil disponibilidade, e (iv) de baixo custo. Assim, os oxidantes mais empregados para aplicações ambientais no controle da poluição são, ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio e de cálcio, e permanganato de potássio.

A oxidação química é uma alternativa eficiente para um pré-tratamento de maneira a converter os compostos orgânicos persistentes em compostos mais facilmente biodegradáveis, que posteriormente podem ser submetidos a processos de oxidação biológica, tornando-a economicamente viável (FRANCO *et al.*, 2008; OLLER *et al.*, 2011).

I.4 OZÔNIO

O ozônio (O₃) é considerado um forte agente oxidante ($E^{\circ} = 2,07$ V), conforme apresenta a Tabela I.3. Com elevado poder de desinfecção, superado apenas pelo poder de oxidação do flúor ($E^{\circ} = 3,03$ V) e o radical hidroxila ($E^{\circ} = 2,80$ V), como mostra a Tabela I.4. O mesmo evita a formação de produtos indesejáveis no meio. Sua estabilidade pode variar ($t_{1/2}$ = 20 a 90 min) e depende do pH, temperatura, concentração e deve ser gerado *in situ*. Também empregado na purificação de águas para indústrias farmacêuticas, de semicondutores, no branqueamento de polpa de madeira e no tratamento de diferentes tipos de efluentes (TRASATTI, 1995; DA SILVA, *et al.*, 2003a; DE SOUSA *et al.*, 2016).

Propriedades	Valores	Unidades
Ponto de ebulição	-251	°C
Ponto de fusão	-112	°C
Pressão Crítica	54,62	atm
Temperatura crítica	-12,1	°C
Gravidade específica	~1,71	g.cm ⁻³
Densidade crítica	436	kg.m ⁻³
Calor de vaporização	2,980	cal.mol ^{-1 a}
Calor de formação	33,880	cal.mol ^{-1 b}
Energia livre de formação	38,860	cal.mol ^{-1 b}
Potencial de Oxidação	2,07	V ^c
Peso molecular	48,0	g.mol ⁻¹

Tabela I.3: Propriedades físico-químicas do ozônio.

^a à temperatura do ponto de ebulição; ^b em 1 atm a 25 °C em pH=0.

Fonte: Adaptado (BELTRÁN, 1955).

Termodinamicamente, o ozônio é produzido a partir da molécula de oxigênio. O processo é endotérmico e não espontâneo (DA SILVA *et al.*, 2011).

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3 \qquad \Delta H_f^o (P = 1 \text{ atm}) = +284,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 (I.4)

A alta reatividade do ozônio é devida sua estrutura molecular, pois consiste de três átomos de oxigênio, sendo que cada átomo de oxigênio possui a seguinte configuração eletrônica em torno do núcleo: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, ou seja, sua banda de valência possui dois elétrons desemparelhados, cada um ocupando um orbital 2p. Com o objetivo de combinar três átomos de oxigênio para formar uma molécula de ozônio. O oxigênio central rearranja em uma hibridização espacial sp² a partir dos orbitais atômicos 2s e 2p da banda de valência. O rearranjo permite que três novos orbitais híbridos sp² formem um triângulo com um oxigênio central em seu núcleo, ou seja, com um ângulo de 120° entre os orbitais. Embora, na molécula de ozônio esse ângulo é de 116° 49′. O outro orbital 2p da banda de valência se localiza perpendicular ao plano sp², conforme a Figura I.3, com dois elétrons emparelhados.

Espécie Oxidante	Potencial de Oxidação (V) vs. ERH
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Ácido Hipocloroso	1,49
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Tabela I.4: Potencial de oxidação das diferentes espécies oxidantes.

Fonte: (IGLESIAS, 2002).

Figura I.3: Estrutura molecular do ozônio.



Devido ao átomo de oxigênio central possuir orbitais sp^2 , esse pode formar ligações σ com os demais oxigênios. Assim, orbitais pz presente em cada átomo de oxigênio são utilizados para formar ligações π deslocalizadas. Com isso, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos contendo duplas ligações (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

A Figura I.4 apresenta as possíveis formas canônicas do híbrido de ressonância da estrutura molecular do ozônio (NASCIMENTO *et al.*, 1998).

Figura I.4: Estruturas canônicas do híbrido de ressonância para molécula do ozônio.



Fonte: IGLESIAS, 2002.

De acordo com o esquema apresentado na Figura I.5, são possíveis dois mecanismos de reações de ozonização que podem ocorrer de duas maneiras: (i) sendo por via direta com o ozônio molecular e, (ii) por via indireta atráves do radical hidroxila formado a partir da decomposição do ozônio e compostos dissolvidos (IGLESIAS, 2002).

Figura I.5: Esquema proposto para reações de uma espécie M qualquer em solução aquosa. M = Soluto; R = Radical livre, que catalisa a decomposição do ozônio; Si = capturador de radical livre; Mox = Soluto oxidado e P = Produto, que não são catalisados pela decomposição do ozônio.



Fonte: (HOIGNÉ e BADER, 1983).

Na reação direta o ozônio molecular pode atacar compostos inorgânicos e orgânicos via adição eletrofílica. Nesta reação o ataque eletrofílico tem preferência por compostos que possuem ligações duplas do tipo C=C ou triplas do tipo e átomos com densidade de carga $C\equiv N, C\equiv C \in N\equiv N$ negativa (N, P, O, S ou carbonos nucleofílicos) e grupos funcionais

específicos como -OH, -CH₃, -OCH₃. Entretanto, na reação indireta o ozônio reage com os compostos através de reações radicalares como o •OH, o qual é gerado pela decomposição do ozônio em água. É uma reação não seletiva, e é capaz de promover um ataque a compostos orgânicos de até $10^6 - 10^9$ mais rápido que outros agentes oxidantes, como exemplo, o H₂O₂ (KUNZ *et al.*, 2002; ALMEIDA *et al.*, 2004; SANTOS, 2010; DA SILVA *et al.*, 2011).

A decomposição do ozônio segue o modelo cinético pseudo-primeira ordem, conforme a equação seguinte (LANGLAIS *et al.*, 1991a; KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2003):

$$-\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{pH} = k'.[O_3]$$
(I.5)

e

$$-\left(ln\frac{[O_3]}{[O_3]_0}\right)_{pH} = k'.t$$
 (I.6)

Onde k é uma constante cinética de pseudo-primeira ordem para um dado valor de pH.

Na ausência da radiação UV e de captadores de radicais, a velocidade de decomposição do O₃ em fase aquosa, é dada pela seguinte equação (LANGLAIS *et al.*, 1991a):

$$-\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right) = k. [O_3][OH^-]$$
 (I.7)

Onde:

 $k = \frac{k'}{(OH^-)}$

A decomposição do ozônio em sistemas aquosos é processada por uma reação em cadeia e pode ser catalisada através do íon hidroxila ou pela presença de outras substâncias, como exemplo, cátions de metais de transição. Quando aumentado o pH, ocorre o mesmo com a decomposição do ozônio em água (HOIGNÉ e BADER, 1983; IGLESIAS, 2002; DA SILVA e JARDIM, 2006). Mecanismo de decomposição do O₃ em meio aquoso:

$$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_1} HO_2 + O_2^ k_1 = 7,0x10^{-1} M^{-1} s^{-1}$$
 (I.8)

$$HO_2^{\bullet} \iff O_2^{\bullet-} + H^+$$
 $k_2 = 1.0 \times 10^{-4.8}$ (I.9)

$$O_3 + O_2^{-1} \xrightarrow{k_2} O_3^{-1} + O_2$$
 $k_2 = 1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (I.10)

$$\mathbf{D} + \mathbf{O}_2$$
 $\mathbf{k}^4 = 1.4 \text{ x} 10^5 \text{ s}^{-1}$ (**I.12**)

$$HO' + O_3 \xrightarrow{k_5} HO_4$$
 $k_2 = 2,0 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ (I.13)

$$HO_4 \xrightarrow{k_6} HO_2 + O_2$$
 $k_2 = 2.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (I.14)

$$HO_4 + HO_4 \longrightarrow H_2O_2 + 2O_3$$
 (I.15)

$$HO_4 + HO_3 \longrightarrow H_2O_2 + O_3 + O_2$$
 (I.16)

De acordo com o mecanismo proposto acima, os íons hidroxila etapa (I.8), iniciam uma reação em cadeia, a qual é mantida pela formação dos radicais HO2•que foram formados na etapa (I.9), se propagando para as etapas (I.10 a I.14) e terminando nas etapas (I.15 e I.16) (LANGLAIS et al., 1991a; SANTANA, 2005). Sendo que o radical hidroxila é a espécie mais relevante formada durante esse processo de decomposição do ozônio, uma vez que esta é bem menos seletiva em relação ao ozônio e possui capacidade de oxidar uma variedade de compostos (DA SILVA e JARDIM, 2006; MAHMOUD e FREIRE, 2007).

Segundo Mahmoud e Freire (2007), o emprego do ozônio para a formação de radicais hidroxila (ou seja, atuando como um POA) é muito mais versátil e costuma ser a forma mais empregada, principalmente por ser muito eficiente para promover completa oxidação (mineralização) de compostos orgânicos poluentes (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

I.4.1 Métodos de produção do ozônio

1.

O ozônio possui elevada reatividade e não pode ser armazenado, assim para que o mesmo possa ser gerado in situ, são utilizados métodos bastante eficientes, como o (i) fotoquímico; (ii) processo corona e (iii) o eletroquímico (DA SILVA e JARDIM, 2006).

Método Fotoquímico

Quando uma molécula de O_2 absorve radiação, esta se dissocia em dois átomos de oxigênio. Em seguida um átomo de oxigênio radicalar combina com outra molécula de O_2 para formar uma molécula de O_3 (DA SILVA, *et al.*, 2003a). O mecanismo seguinte representa a formação do O_3 pelo processo fotoquímico:

$$O_2 + hv \longrightarrow 2O$$
 (I.17)

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$
 (I.18)

Onde hv é a energia do fóton

No entanto no processo fotoquímico ocorre a decomposição do ozônio formado, o qual absorve radiação UV tanto em fase gasosa quanto em solução aquosa. Com absorção máxima em 253,7 nm. Na fase gasosa o mecanismo de fotólise do ozônio resulta na liberação de uma molécula de oxigênio e um átomo de oxigênio como ¹D. Sendo que o último pode reagir com uma molécula de água para produzir radicais hidroxila (LANGLAIS *et al.*, 1991b).

A decomposição do O₃ pelo processo fotoquímico pode ser representada pelo mecanismo apresentado na eq. I.19 e I.20:

$$O_3 + hv \longrightarrow 2O + O (^1D)$$
 (I.19)
 $O (^1D) \longrightarrow H_2O + 2OH$ (I.20)

em que o O[•] (¹D) refere-se ao estado eletrônico excitado do átomo de oxigênio, considerado singlete.

A presença de um gás inerte influencia na formação do ozônio e também no processo fotoquímico pelo fato de ocorrer uma colisão de terceira ordem, conforme o mecanismo a seguir (SANTANA, 2005):

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M^*$$
 (I.21)

em que M representa uma molécula de gás inerte.

O gás inerte (M) remove o excesso de energia adquirida durante a formação do O₃ resultando em uma molécula de gás excitado (M*). A eficiência de formação fotoquímica do ozônio é em decorrência da variedade da natureza do gás inerte empregado (ex. N₂, CO₂ e ar),

apresentando valores no intervalo de 0,5 a 1,0%. Comparando o processo corona ao fotoquímico para produção do O_3 , este último não é muito eficiente para produção de elevadas concentrações de ozônio. Entretanto, o processo fotoquímico é ideal para aplicações em pequena escala laboratorial. Uma vez que este apresenta facilidade em se obter um controle preciso e reprodutível na taxa de produção do ozônio através do controle da potência da lâmpada (DA SILVA *et al.*, 2003a; FRANCO, 2005; SANTANA, 2005).

Processo Corona

O ozônio produzido comercialmente é gerado através do processo corona. Esse processo implica na passagem de uma descarga elétrica entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial contendo um fluxo de ar ou oxigênio puro. Com isso o oxigênio atômico que se forma, tende a combinar com uma molécula de O_2 para gerar uma molécula de O_3 (TATAPUDI e FENTON, 1994; KUNZ *et al.*, 2002).

A eficiência do processo corona depende de vários fatores, como (i) fonte de oxigênio; (ii) temperatura do gás; (iii) presença de impurezas na fase gasosa (FRANCO *et al.*, 2008).

Conforme ilustra o esquema (Figura I.6), o ozonizador do tipo corona é geometricamente semelhante a um capacitor. O tipo de configuração deste consiste na aplicação de uma elevada diferença de potencial alternada que provoca a passagem de elétrons (descarga elétrica) entre dois pólos (eletrodos) da corona, cuja energia é parcialmente absorvida pelas moléculas de oxigênio resultando na formação do ozônio. E o restante da energia é dissipada na forma de calor (efeito joule) (FRANCO, 2005).



Figura I.6: Esquema de funcionamento dos ozonizadores do tipo corona.

Fonte: Adaptado (FRANCO, 2005).

A produção do O_3 pelo processo corona pode ser descrita pelo seguinte mecanismo apresentado pelas equações I.22 e I.23 (DA SILVA *et al.*, 2003a):

$$e^{-1} + O_2 \longrightarrow 2\dot{O} + e^{-1}$$
 (I.22)

$$\dot{O} + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M^*$$
 (I.23)

Onde M representa uma molécula de gás inerte (N_2) , com propósito de remover o excesso de energia adquirida durante a formação da molécula de O_3 .

Conforme o mecanismo descrito nas equações I.22 e I.23 a primeira etapa de reação para formação do ozônio se inicia quando os elétrons livres de alta energia (e^{-1}) colidem com uma molécula de O₂ dissociando-a. Na segunda etapa o ozônio é formado por uma colisão de terceira ordem, como resultado da absorção de energia pela espécie inerte M.

De maneira simultânea à produção do ozônio ocorre a decomposição do mesmo quando o oxigênio radicalar ou elétrons reagem com uma molécula de O₃, de acordo com o mecanismo seguinte:

$$0 + O_3 \longrightarrow 2O_2 \tag{I.24}$$

$$e^{-1} + O_3 \longrightarrow O_2 + O + e^{-1}$$
 (I.25)

Os mecanismos acima mostram que a eficiência do processo corona é resultante da competição entre as etapas de formação e decomposição do ozônio. Existem fatores experimentais que influenciam na eficiência desse processo para formação do ozônio, como: (i) conteúdo de oxigênio; (ii) temperatura do gás de entrada; (iii) presença de impurezas na fase gasosa; (iv) fluxo do gás de alimentação e (v) energia elétrica da corona (DA SILVA *et al.*, 2003a; CASTRO, 2010).

A principal desvantagem do processo corona é que a eficiência de energia diminui rapidamente à medida que a taxa de produção do ozônio é aumentada (DA SILVA *et al.*, 2010). No entanto, o consumo de energia específico para os ozonizadores disponíveis comercialmente foi melhorado recentemente, com valores de 14 Wh g⁻¹ para o ar, e 6 Wh g⁻¹ para o oxigênio puro (STUCKI *et al.*, 1985).

Produção Eletroquímica do Ozônio

A produção eletroquímica do ozônio (PEO), tem se destacado devido algumas vantagens, como: (i) operação de baixa tensão, (ii) possibilidade de gerar elevadas concentrações de O₃, fase líquida com alta eficiência de corrente, não necessidade de gás de alimentação e é um sistema simples e robusto (CHRISTENSEN *et al.*, 2013). Ainda o desempenho do processo PEO é dependente de fatores como: a temperatura, natureza do material do eletrodo, composição do eletrólito suporte, densidade de corrente, entre outros (DA SILVA *et al.*, 2001; DA SILVA *et al.*, 2003b).

Durante a eletrólise da água o ozônio é formado a partir de um processo envolvendo seis elétrons, conforme a semi-reação apresentada em I.26 (DA SILVA *et al.*, 2003a; CHRISTENSEN *et al.*, 2013):

$$3H_2O \longrightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^- E^\circ = +1,51V$$
 (I.26)

A reação de desprendimento do oxigênio (RDO) ocorre simultaneamente ao processo da reação de formação do ozônio (RFO). O que se deve ao fato da reação de desprendimento do oxigênio (RDO), apresentar um valor para o potencial padrão mais baixo (DA SILVA *et al.*, 2003a; FRANCO, 2005; CHRISTENSEN *et al.*, 2013):

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- E^\circ = +1,23V$$
 (I.27)

De acordo com Wabner e Grambow (1985) o ozônio é formado em elevadas concentrações durante a eletrólise da água em ânodos de PbO₂, à temperatura ambiente e em baixa densidade de corrente. E apenas vestígios de ozônio podem ser detectados em ânodos de platina sob as mesmas condições, sendo que concentrações mais elevadas foram detectas em temperatura muito baixa ou em elevadas densidades de corrente. Com isso, para que tal fenômeno fosse explicado mecanismos de formação do ozônio assim como o oxigênio foram estudados.

Como método de investigação, empregaram então a *p*-nitrodimetilanilina como agente capturador dos intermediários de reação comprovando a formação do radical hidroxila (•OH) e de oxigênio singlete ($^{1}O_{2}$), no eletrodo de PbO₂, e das espécies ($^{1}O_{2}$), HOO• e H₂O₂no eletrodo de platina (WABNER e GRAMBOW, 1985; DA SILVA, 2004).

De acordo com a literatura, se comparado o ânodo de Pt com o PbO₂, o primeiro não produz ozônio em baixas densidades de corrente. No entanto, ambos os eletrodos Pt e PbO₂, e O₂ produziram oxigênio singlete ($^{1}O_{2}$), enquanto, os radicais hidroxila foram produzidos em concentrações consideráveis somente para o PbO₂ e em quantidades traços para o eletrodo de Pt. Assim, com base nestas investigações os autores concluíram que os radicais hidroxila são intermediários na formação do ozônio (WABNER e GRAMBOW, 1985; DA SILVA, 2004; CHRISTENSEN *et al.*, 2013).

Poderia existir uma conexão entre a presença de •OH(ads) e O₂(ads) na superfície do eletrodo e a RFO, resultando na formação de um mecanismo para RFO (WABNER e GRAMBOW, 1985; DA SILVA, 2004):

$OH(ads) + O_2(ads) \longrightarrow HO_3(ads)$	s) (I.28)
--	-----------

$$HO_3(ads) \longrightarrow HO_3^+ + e^-$$
 (I.29)

$$HO_3^+ \longrightarrow O_3^+ H^+$$
 (I.30)

Conforme o mecanismo apresentado pelas eqs. I.28, I.29 e I.30, em altos sobrepotenciais a reação do $O_2(ads)$ e o 'OH(ads), o qual é resultante da etapa de descarga primária da água, resulta na formação do intermediário HO₃ (DA SILVA, 2004).

O mecanismo geral para a produção eletroquímica do ozônio, independentemente do material do ânodo destacou-se em relação aos mecanismos que foram propostos para a evolução eletroquímica do ozônio, a qual foi caracterizada pelo modelo postulado por Da Silva *et al.*(2004) o qual propôs o seguinte mecanismo para RDO/PEO em eletrodos inertes (exemplo

β-PbO₂), o que permite uma correlação entre a eficiência do PEO e a cobertura da superfície por intermediários de oxigênio (DA SILVA *et al.*, 2001; DA SILVA, *et al.*, 2003a; DA SILVA *et al.*, 2003b).

Quadro I.1: Mecanismo proposto por Da Silva *et al.* (2001) para a RDO/REO em eletrodos inertes.

	h/mV	
Etamos alatus surímissos Controla sinítica	0/111 V	
Etapas eletroquímicas: Controle cinetico (H ₂ O) _{ads} \rightarrow (OH•) _{ads} + H ⁺ + e ⁻	120	(I.31)
$(OH^{\bullet})_{ads} \rightarrow (O^{\bullet})_{ads} + H^{+} + e^{-}$	40	(I.32)
Etonos guímicos: Controlo da oficiência		
$(O^{\bullet})_{ads} \rightarrow [1-\theta](O^{\bullet})_{ads} + \theta(O^{\bullet})^*_{ads}(0 < \theta < 1)$		(I.33)
$[1-\theta](2O^{\bullet})_{ads} \rightarrow [1-\theta](O_2)_{ads}$	15	(I.34)
$[1-\theta](O_2)_{ads} \rightarrow [1-\beta] \cdot [1-\theta](O_2)_{ads} + \beta [1-\theta](O_2)^*_{ads} (0 < \beta < 1)$		(I.35)
Evolução do Oxigênio:		
$[1-\beta] \cdot [1-\theta](O_2)_{ads} \rightarrow O_2 \uparrow$		(I.36)
Formação do Ozônio:		
$\theta(O^{\bullet})^*_{ads} + \beta[1-\theta](O_2)^*_{ads} \rightarrow [\theta + \beta(1-\theta)](O_3)_{ads}$	10	(I.37)
$[\theta+\beta(1-\theta)](O_3)_{ads} \rightarrow O_3^{\uparrow}$		(I.38)

"θ" e " β " são as coberturas parciais descrevendo a competição entre os processos da *RDO* e da *RFO* enquanto que "*" representa a cobertura superficial responsável pela formação do O₃.

De acordo com o mecanismo apresentado pelas equações I.31 a I.38, o desfavorecimento cinético da PEO frente à RDO proveniente do fato da formação do O_2 ser uma etapa anterior e necessária para formação do O_3 , sendo assim, a fração de oxigênio permanece adsorvida na superfície do eletrodo (ver etapa I.35) torna-se um intermediário da PEO. Em decorrência disso, a eficiência da corrente para a PEO é função da concentração superficial das espécies oxigenadas adsorvidas no eletrodo ($O_{2(ads)} e O^{\bullet}_{(ads)}$) (DA SILVA *et al.*, 2001; DA SILVA, *et al.*, 2003a).

Existem requisitos básicos associados à PEO: (i) material do eletrodo deve apresentar boa condutividade de um elevado sobrepotencial para o processo da RDO; (ii) o eletrólito deve ser inerte, ou seja, os ânions e cátions do eletrólito não devem reagir em competição com os processos da RDO/PEO e da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), respectivamente, (iii) para minimizar/evitar o desgaste do eletrodo o material eletródico deve estar em seu estado de oxidação mais elevado, ou apresentar uma cinética lenta para o processo de oxidação a estados superiores (FOLLER e TOBIAS, 1982; DA SILVA *et al.*, 2001).

I.4.2 Aplicações do Ozônio

A obtenção da água potável a partir de águas naturais requer a remoção de inúmeros compostos presentes, como substâncias húmicas, micropoluentes tóxicos, compostos orgânicos e inorgânicos, entre outros. Como o ozônio é considerado um forte agente oxidante e devido ao seu elevado potencial de oxidação, este têm sido amplamente empregado para o tratamento de águas e efluentes nos últimos anos (CAMEL e BERMOND, 1998).

Muito utilizado para o tratamento de uma variedade de efluentes oriundos de diferentes áreas, como exemplo:

(i) Efluentes têxteis, uma atividade que provoca elevado impacto ao meio ambiente, devido à produção de grandes volumes de resíduos contendo altas cargas de compostos orgânicos e efluentes coloridos. Grande parte destes efluentes é oriunda das etapas de tingimento. Assim, quando não são resistentes aos tratamentos biológicos, apresentam uma cinética lenta de degradação (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002). Caracterizados por dois principais grupos, o cromóforo responsável pela cor e o grupo funcional que permite fixação nas fibras dos tecidos (COSTA, 2008). Métodos clássicos utilizados para o tratamento de águas residuárias têxteis podem incluir combinações como, biológicos, físicos e processos químicos. Embora, o principal inconveniente destes processos é gerar uma grande quantidade de lodo e resíduos sólidos, resultando em custos elevados para solucionar tais problemas. Entretanto, devido ao caráter refratário de alguns poluentes ou a formação de subprodutos persistentes, uma oxidação mais eficaz é preferível, por meio da formação dos radicais hidroxila (empregando a tecnologias dos POA). Com isso, a combinação destas tecnologias com os métodos clássicos obtêm-se resultados satisfatórios em relação à
descoloração e remoção da DQO dos efluentes têxteis (CAMEL e BERMOND, 1998; DA SILVA e JARDIM, 2006).

- (ii) Efluente da indústria de papel e celulose representa uma das atividades que utilizam grandes volumes de água e libera uma descarga altamente tóxica. A grande maioria dos compostos gerados durante o branqueamento da celulose e o processamento Kraft empregado para separar a lignina da celulose, possuem elevada massa molecular (> 1kDA) e são resistentes à degradação biológica convencional. Portanto, alternativas mais eficientes devem ser empregadas, como a utilização do ozônio combinado com o processo convencional de branqueamento da celulose envolvendo o ClO₂ (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002; DA SILVA, 2004; DA SILVA e JARDIM, 2006).
- (iii) As águas superficiais e subterrâneas contêm espécies orgânicas que são prejudiciais para qualidade destas (exemplo, na coloração ou odor). Além disso, as substâncias húmicas favorecem na formação de trihalometanos (THM), mediante cloração (CAMEL e BERMOND, 1998). A presença da matéria orgânica natural (MON), presente em águas leva ao crescimento bacteriano na rede causando uma variedade de problemas. Portanto, a matéria orgânica natural deve ser removida durante o tratamento, preferencialmente por oxidação química. Neste caso, objetivo da ozonização é: (i) remover a coloração natural da água doce proveniente da presença de ácidos húmicos e fúlvicos, que apresentam ligações conjugadas; (ii) aumentar a degradabilidade da matéria orgânica em casos que o emprego do tratamento biológico não é totalmente satisfatório (CAMEL e BERMOND, 1998; FRANCO, 2005).
- (iv) Espécies inorgânicas, na maioria são eliminadas por meio da pré-oxidação. Entretanto, quando se utiliza desta alternativa, a mesma deve ser seguida de processos como a filtração ou a coagulação-floculação-decantação. Assim, íons metálicos podem ser removidos, uma vez que estes podem formar espécies insolúveis somente por oxidação (CAMEL e BERMOND, 1998). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), no caso da oxidação do íon brometo em água por ozonização, tem-se como resultado a formação do subproduto, o íon bromato com elevado potencial cancerígeno. Portanto, a formação desses íons deve ser minimizada. Com isso, a OMS estabeleceu

um limite de 25 μ g L⁻¹ para presença destes íons em água potável. Assim, as condições de ozonização que influenciam à formação do bromato, podem ser otimizadas, como: (i) a dose do ozônio; (ii) o tempo de contato, devido a competição entre a oxidação de compostos orgânicos e brometo; (iii) concentração do brometo; (iv) pH e (v) a temperatura (LEFEBVRE *et al.*, 1995; CAMEL e BERMOND, 1998). No entanto, o uso de POA pode ser uma estratégia viável para limitar a formação do bromato, devido o consumo do ozônio por radicais hidroxila ou a redução de ácido hipobromoso/hipobromito na presença de H₂O₂ e como resultado a formação de brometo novamente (CAMEL e BERMOND, 1998).

I.4.3 Ozonização Catalítica

Os processos de ozonização catalítica contribuem para uma maior eficiência na remoção de contaminantes, em relação ao uso do ozônio somente. Uma vez que auxiliam na decomposição do ozônio e favorece a geração de radicais hidroxila. Estes processos podem ser subdivididos em:

- (i) ozonização catalítica homogênea, em que a decomposição do ozônio é catalisada por metais de transição (como Mn (II), Fe (III), Fe (II), Co (II), Cu (II), Zn (II) e Cr (III));
- (ii) ozonização catalítica heterogênea, em que a decomposição do ozônio é catalisada por óxidos metálicos (como MnO₂, TiO₂, Al₂O₃, CeO₂ e FeOOH); Metais como Ru, Cu, Pt e Co em materiais de suporte como SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ e carvão ativado (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2003; NAWROCKI e KASPRZYK-HORDERN, 2010).

Segundo Kasprzyk-Hordern *et al.*, (2003), o processo de ozonização e adsorção quando combinados possuem efeitos sinérgicos sobre a remoção de muitos contaminantes, tais como hidrogenoftlato. Além disso, materiais como o carvão ativado iniciam uma reação em cadeia, em que decompõe o ozônio em espécies oxidantes em fase aquosa. Essa capacidade do carvão decompor o ozônio depende basicamente de suas propriedades de superfície, pois os elétrons do plano basal e grupos superficiais de caráter básico (como cromeno e pirona) são os principais responsáveis por essa decomposição, gerando espécies como os íons OH^- e H_2O_2 .

Nos últimos anos a ozonização catalítica heterogênea tem se destacado pelo fato de apresentar melhor eficácia para degradação de poluentes orgânicos refratários e ainda não possui efeito negativo sobre a qualidade da água. Ainda em estudos recentes, investigaram eficiência da ozonização e óxidos de manganês (MnO_x) suportado sobre o carvão ativado granular para oxidação do nitrobenzeno (MA *et al.*, 2005).

Outros diversos trabalhos apresentados na literatura investigaram o uso da ozonização catalítica heterogênea para remoção de poluentes do meio ambiente. Gracia *et al.*, (2000), reportaram o emprego da ozonização na presença de um catalisador composto por TiO_2 suportado sobre a alumina no tratamento em amostras de água do rio Ebro (Espanha), e observaram uma redução significativa de trihalometanos (THM) formados durante a précloração da amostra.

O emprego do carvão ativado como suporte para diversos nanomateriais tem sido considerado uma alternativa de ampla aceitação, isso devido suas propriedades físicas e químicas e sua disponibilidade. Portanto, vem servindo como excelente suporte para as nFZV, pois pode estabilizá-las e mantê-las em tamanho uniforme (LING *et al.*, 2012).

I.5 PROCESSOS REDUTIVOS

A aplicação de POA para degradação de compostos deficientes de elétrons não ocorre de forma significativa, uma vez que os radicais hidroxila reagem lentamente com tais compostos (PEREIRA e FREIRE, 2005). No entanto, a necessidade de novas alternativas que possuem eficiência na degradação e mineralização de efluentes contendo uma vasta gama de compostos tóxicos, tem sido exploradas nos últimos anos. Como exemplo, o emprego de processos redutivos (com metais elementares) é uma alternativa bastante inovadora e viável para degradação de compostos orgânicos tóxicos (SRIUBAS JUNIOR *et al.*, 2008).

I.5.1 Ferro Zero Valente (FZV)

O FZV tem se destacado nos últimos anos, devido sua eficiência na remediação ambiental, facilidade de obtenção, baixo custo e compatibilidade ambiental, uma vez que não apresenta toxicidade. É amplamente utilizado para remoção de metais pesados, desnitrificação de compostos nitroaromáticos, dehalogenação, degradação redutiva ou oxidativa de poluentes (PEREIRA e FREIRE, 2005; GONG *et al.*, 2015).

$$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe^{0}$$
 (I.39)

O par redox formado pelo ferro metálico (ou seja, o Fe⁰) e o íon ferroso (Fe²⁺), apresenta um E° = -0,44 V, conforme a equação I.39 (PEREIRA e FREIRE, 2005):

Valor que determina o Fe⁰ como um forte agente redutor frente a outras substâncias, como carbonatos, íon hidrogênio, sulfatos, nitratos, oxigênio e vários compostos orgânicos (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Ainda o FZV (Fe⁰) é facilmente oxidado a Fe²⁺ por várias substâncias. Em meio aquoso esse fenômeno contribui para a dissolução do sólido, sendo a principal causa da corrosão de metais, pois a corrosão metálica é um processo eletroquímico em que a oxidação do Fe⁰ a Fe²⁺ representa uma semi-reação anódica. Já a semi-reação catódica está associada com a reatividade de aceptores de elétrons disponíveis no meio. Sendo que em meio aquoso puramente anóxico os aceptores são H⁺ e H₂O, e com a redução destes produz-se OH⁻ e H₂. Portanto, o processo global de corrosão em sistemas anaeróbios é descrito pelas reações I.40 e I.41 (AGRAWAL e TRATNYEK, 1995):

$$Fe^{0} + 2H^{+} \iff Fe^{2+} + H_{2}$$
 (I.40)

$$Fe^{0} + 2H_{2}O \implies Fe^{2+} + H_{2} + 2OH$$
 (I.41)

A preferência do meio em que ocorre a semi-reação catódica é sob condições aeróbias, onde o O_2 é aceptor de elétrons. Assim, a reação produzirá OH⁻e não H₂ (AGRAWAL e TRATNYEK, 1995). Conforme equação I.42:

$$2Fe^{0} + O_{2} + 2H_{2}O \implies 2Fe^{2+} + 4OH^{-}$$
 (I.42)

No entanto, em sistema aeróbio quanto em anaeróbio ocorre um aumento do pH, caso estes sistemas não sejam tamponados. Logo, esse efeito é mais evidente sob condições aeróbias, conforme a estequiometria das equações (I.40 e I.41), pois com o aumento do pH serão formados precipitados na forma de hidróxido de ferro, ocasionando uma camada sobre a superfície do metal e consequentemente sua reatividade diminuirá (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Segundo Fu e seus colaboradores (2014) o mecanismo de reação do FZV pode variar de acordo com cada tipo de contaminante. Embora este mecanismo pode se tornar bastante complexo devido a oxidação, redução, adsorção, precipitação, complexação e coprecipitação que podem ocorrer durante a reação. Portanto, estudos futuros devem ser realizados para investigação deste mecanismo com contaminantes (FU *et al.*, 2014). O esquema (Figura I.7) seguinte revela um possível mecanismo de reação do FZV com diferentes tipos de contaminantes.



Figura I.7: Esquema do mecanismo de reação do FZV com diferentes contaminantes.

Fonte: (FU et al., 2014).

O ferro em seu estado elementar (FZV) pode ser encontrado em diferentes formas, como micropartículas (pó), fios, obturações, pregos, e nos últimos anos muito utilizado como nanopartículas (I LITTER e QUICI, 2010).

I.5.2 Nanopartículas de Ferro Zero Valente (nFZV)

Nos últimos anos as nFZV se destacou na comunidade científica, devido sua utilização para remediação de solos e águas, promovendo redução de custos e aumento na eficiência (MACHADO *et al.*, 2013; VIEIRA, 2014).

Desta forma, o método tradicional para obtenção destas nFZV é através da redução de íons ferrosos (Fe²⁺) ou íons férricos (Fe³⁺) com o forte agente redutor borohidreto de sódio (NaBH₄) conforme descrito nas equações (I.43 e I.44) seguinte (ZHANG; CHEN *et al.*, 2003):

$$\operatorname{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2BH_{4(aq)}^{-} + 6H_{2}O \longrightarrow \operatorname{Fe}_{(s)}^{0} + 2B(OH)_{3(aq)} + 7H_{2}^{\dagger}$$
 (1.43)

$$4Fe^{3+}_{(aq)} + 3BH_{4(aq)} + 9H_2O \longrightarrow 4Fe^{0}_{(s)} + 3H_2BO_{3(aq)} + 12H^+ + 6H_2^+$$
(1.44)

Ainda estas nanopartículas possuem tendência em se aglomerar, e sem uso de estabilizadores elas podem reduzir sua reatividade e mobilidade. Com isso, podem ser utilizados agentes dispersantes como: Polivinilpirrolidona (PVP), Carboximetilcelulose (CMC), Polietilenoglicol (PEG), entre outros (CHEN *et al.*, 2005).

De acordo com He, Zhao e Cao alguns estabilizadores mostraram-se mais eficientes, como alguns polissacarídeos solúveis em água (exemplo, amido e celulose). Além de apresentarem compatibilidade ambiental e de baixo custo. No caso do CMC que é um derivado químico da celulose, sua estrutura apresenta grupos carboxilato e hidroxila que influenciam numa forte interação com as nFZV, conforme a Figura I.8. Portanto, o CMC tem sido amplamente utilizado para estabilizar nanopartículas, empregadas na remediação ambiental (HE e ZHAO, 2008; CAO *et al.*, 2011).

Figura I.8: a) Estrutura molecular da NaCMC, e b) nFZV estabilizada com CMC.



Fonte: (CAO et al., 2011).

Estas nanopartículas de ferro zero-valente (nFZV), têm sido amplamente empregadas para o tratamento de uma vasta gama de contaminantes, como exemplo compostos organoclorados, nitroaromáticos, azo corantes, metais pesados, arsênio, dentre outros. Devido algumas de suas características, como elevada área superficial específica, propriedades magnéticas intrínsecas e elevada reatividade (I LITTER e QUICI, 2010; TANG *et al.*, 2015).

No caso dos compostos nitroaromáticos, são aplicados em diversas áreas como na indústria, agricultura (utilizados como pesticidas), polímeros, indústria farmacêutica e intermediários formados na síntese de corantes (TANG *et al.*, 2015). A redução do grupo nitro é o processo característico que contribui para remediação dos nitroaromáticos. Durante este processo, geralmente são produzidas aminas aromáticas que apresentam certo grau de toxicidade. Portanto, a necessidade de transformação dos nitroaromáticos e não apenas somente a redução do grupo nitro. Desta forma, a redução do grupo nitro com Fe⁰ combinada com tratamentos subsequentes para remoção das aminas (biodegradação, incorporação da matéria orgânica natural) seria uma alternativa viável para tratar a contaminação ambiental por nitroaromáticos (AGRAWAL e TRATNYEK, 1995).

A redução do grupo nitro (ArNO₂) para o grupo amina correspondente a anilina (ArNH₂) geralmente ocorre por meio dos intermediários nitroso (ArNO) e ácido hidroxilamina (ArNHOH), em que dois elétrons são transferidos a cada etapa da reação (AGRAWAL e TRATNYEK, 1995; HUANG *et al.*, 2016). Conforme descrito o processo redox nas equações I.45 a I.49:

$$ArNO_2 + 3Fe^0 + 6H^+ \longrightarrow ArNH_2 + 3Fe^{2+} + 2H_2O$$
 (1.45)

$$Fe^0 \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
 (1.46)

$$ArNO_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow ArNO + H_2O$$
 (1.47)

$$ArNO + 2e^{-} + 2H^{+} \longrightarrow ArNHOH$$
 (1.48)

$$ArNHOH + 2e^{-} + 2H^{+} \longrightarrow ArNH_{2} + H_{2}O$$
(1.49)

I.5.3 Combinação Ozônio/nFZV

A ozonização catalítica heterogênea tem despertado atenção de pesquisadores devido seu potencial na eficiência da degradação e mineralização de poluentes orgânicos refratários. Materiais como o carvão ativado, óxidos metálicos e silicatos de zinco possuem capacidade promissora para a ozonização catalítica. Além disso, o Fe⁰ também é empregado como catalisador para melhorar a degradação de contaminantes. A introdução do Fe⁰ no processo de ozonização pode promover uma redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO), cor e turbidez das águas residuais (ZHANG *et al.*, 2015).

Além disso, as nFZV quando combinadas com outros materiais ou processos podem desencadear efeito de sinergia que envolve mecanismos como adsorção, co-precipitação, eletrólise interna, redução e oxidação (PAN *et al.*, 2012).

No caso do ozônio em solução podem ser produzidos radicais altamente reativos (eq. I.50 – I.54), os quais interagem com os poluentes (CANO QUIROZ *et al.*, 2011).

$$O_3 + H_2 O \longrightarrow 2HO + O_2$$
 (I.50)

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^- + HO_2^-$$
(I.51)

$$O_3 + HO \longrightarrow O_2 + HO_2 \iff 2O_2 + H^+$$
 (I.52)

$$O_3 + HO_2 \longrightarrow 2O_2 + HO$$
 (I.53)

$$2HO_2 \longrightarrow O_2 + H_2O_2$$
 (I.54)

Quando é introduzido Fe^0 no meio, íons Fe^{2+} é liberado e o sistema O₃/Fe²⁺ envolve uma reação direta para formar intermediários como FeO²⁺, conforme as equações I.55 e I.56:

$$2H^{+} + Fe^{0} + O_{3} \longrightarrow Fe^{2+} + O_{2} + H_{2}O$$

$$Fe^{2+} + O_{3} \longrightarrow FeO^{2+} + O_{2}$$

$$(I.55)$$

$$(I.56)$$

Assim, a presença do intermediário (FeO²⁺) em solução aquosa reage para produzir espécies mais reativas (equação I.57), como o radical hidroxila (•OH). $FeO^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$ (I.57) Em seguida ocorre uma reação em cadeia entre o radical hidroxila e o compostos orgânicos (R), como representada pelas equações I.58-I.60 (CANO QUIROZ *et al.*, 2011):

$RH + OH \longrightarrow R' + H_2O$	(I.58)
-------------------------------------	-----------------

$$\dot{R} + O_2 \longrightarrow ROO'$$
 (I.59)

 $ROO' + RH \longrightarrow ROOH + R'$ (I.60)

I.5.4 Imobilização das nFZV em material de suporte

Como descrito em tópicos anteriores, existem fatores que influenciam na sua reatividade. Portanto, para que estas nanopartículas possam ser aplicadas em processos de descontaminação, existe a necessidade de imobilização destas em alguns materiais porosos, como: nanotubos de carbono, carvão ativado, zeólita, bentonita, caulinita e outros diversos (TANG *et al.*, 2015).

Entre estes materiais de suporte, o carvão ativado tem propriedades excelentes, tais como resistência mecânica, estrutura porosa, de baixo custo e ainda de fácil disponibilidade (XU *et al.*, 2014). Portanto, a imobilização das nanopartículas de FZV sobre a superfície destes materiais possui efeitos sinérgicos de adsorção e redução para remoção de contaminantes (LING *et al.*, 2012).

I.6 CARVÃO ATIVADO

A estrutura do carvão ativado (CA) é constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como O_2 , N_2 e H_2 , que se apresentam como grupos funcionais (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

A grande maioria dos materiais que possuem um elevado teor de carbono podem ser ativados, sendo que a proporção relativa varia de acordo com o precursor e processo de fabricação empregado. Como exemplo, os carvões ativados que são derivados de cascas de coco, madeiras, ossos de animais, casca de arroz, entre outros materiais carbonáceos (CLAUDINO, 2003).

A capacidade de adsorção do carvão ativado depende de vários fatores, como: (i) a natureza do adsorvente (como os grupos funcionais presentes, área superficial, tamanho do poro

e teor de cinzas); (ii) a natureza do adsorbato (como, grupos funcionais presentes, polaridade hidrofobicidade, peso molecular, solubilidade e *pka*) e (iii) condições da solução (como pH, temperatura, concentração do adsorvido, presença de solutos competitivos e polaridade do solvente) (RADOVIC *et al.*, 1997).

Além disso, as características do carvão ativado podem ser de origem física ou química. As características físicas compreendem densidade, área superficial específica, a distribuição de tamanho de poros, dureza e a granulometria. As características químicas estão relacionadas com a química superficial que depende do método de fabricação empregado, o qual influencia na presença de grupamentos químicos contendo heteroátomos ligados na superfície do carvão ativado (PIZA, 2008).

A porosidade pode ser classificada de acordo com o tamanho e formato do poro, assim como profundidade do mesmo, conforme ilustra a figura I.9 e tabela I.4.

Figura I.9: Ilustração de um sólido poroso com diferentes tipos de poro: abertos (a, b, c); gargalo de garrafa (b); cilíndrico (c); fechado (d) e rugosidade da superfície (e).



Fonte: (FERREIRA et al., 2007).

Tabela I.5: Classificação dos poros de acordo com o diâmetro, segundo a IUPAC.

Tipos de Poros	Diâmetro (nm)
Microporos	< 2nm
Mesoporos	entre 2 – 50nm
Macroporos	> 50nm

Fonte: Adaptada (PIZA, 2008).

- Microporos contribuem para maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns;
- Mesoporos importantes para adsorção de moléculas maiores e moderadas, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos;
- (iii) Macroporos são considerados sem importância para adsorção, e sua função é servir como meio de transporte para moléculas gasosas (CLAUDINO, 2003; PIZA, 2008).

I.7. OBJETIVO

Sintetizar e caracterizar o compósito Ferro Zero-Valente Nanoparticulado/Carvão Ativado Granulado (nFZV-CAG) para investigar a eficiência na remoção do fármaco NMS em águas contaminadas artificialmente através dos processos por adsorção/redução e ozonização catalítica heterogênea.

I.7.1 Objetivos Específicos

- (i) Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de Ferro Zero Valente (nFZV) suportadas em Carvão Ativado Granular (CAG);
- (ii) Avaliar o processo de remoção da NMS por meio das técnicas UV-Vis, CLAE e DQO;
- (iii) Estudar a eficiência do compósito nFZV-CAG e O₃-nFZV-CAG para remoção da NMS de acordo com a variação da sua concentração;
- (iv) Avaliar a dosagem do compósito nFZV-CAG, para remoção da NMS por ambos processos;
- (v) Estudar a dosagem de nFZV suportadas no CAG, para remoção do fármaco, para ambos os processos;
- (vi) Realizar um estudo cinético dos parâmetros estudados.

I.8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, A.; TRATNYEK, P. G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. **Environmental Science & Technology,** v. 30, n. 1, p. 153-160, 1995.

AKMEHMET B. I.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova,** v. 27, p. 818-824, 2004.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

ARAUJO, M. A. R. Hepatotoxicidade associada à nimesulida: uma revisão da literatura. **Rev. Bras. Farm,** v. 93, n. 3, p. 283-289, 2012.

BELTRÁN, F. J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Lewis Publishers. Boca Raton: Florida 1955.

BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; GONZÁLEZ, J. F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2405-2414, 1997.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova,** v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BOUND, J.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals in the aquatic environment—a comparison of risk assessment strategies. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1143-1155, 2004.

CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3208-3222, 1998.

CANO QUIROZ, A. et al. Wastewater Ozonation Catalyzed by Iron. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 5, p. 2488-2494, 2011/03/02 2011.

CAO, J. et al. 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, p. 2336-2341, 2011.

CASTRO, F. D. D. Degradação do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D) com ozônio eletrogerado. 2010. Dissertação. Instituto de Química, Universiade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG.

CHEN, S.-S.; HSU, H.-D.; LI, C.-W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 6, n. 6, p. 639-647, 2005.

CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016.

CHRISTENSEN, P. A.; YONAR, T.; ZAKARIA, K. The electrochemical generation of ozone: A review. **Ozone: Science & Engineering**, v. 35, n. 3, p. 149-167, 2013.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. (Dissertação) Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.

COSTA, A. F. D. S. Aplicação de tratamentos biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado do Pernambuco 2008. Dissertação. Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife.

DA SILVA, L.; DE FARIA, L.; BOODTS, J. Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1871-1884, 2001.

DA SILVA, L.; SANTANA, M. H. P.; BOODTS, J. F. C. Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production. **Química Nova**, v. 26, p. 880-888, 2003a.

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 6, p. 699-709, 2003b.

DA SILVA, L. M. **Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais e aplicados**. 2004. Doutorado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto/SP.

DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, v. 29, p. 310-317, 2006.

DA SILVA, L. M. et al. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **Journal of applied electrochemistry**, v. 40, n. 4, p. 855-864, 2010.

DA SILVA, S. B. et al. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina: Ciências Agrárias,** v. 32, n. 2, p. 659-682, 2011.

DE SOUSA, L. G.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M. Electrochemical ozone production using electrolyte-free water for environmental applications. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 1, p. 418-427, 2016.

Farmacopeia Brasileira. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, v. 2. 5ª Edição., 2010.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic Toxicology, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FERREIRA, O. P. et al. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova,** v. 30, p. 464-467, 2007.

FOLLER, P. C.; TOBIAS, C. W. The anodic evolution of ozone. Journal of The Electrochemical Society, v. 129, n. 3, p. 506-515, 1982.

FRANCO, D. V. Investigação da eficiência da degradação oxidativa por via direta e indireta de corantes empregados na indústria têxtil com o ozônio gerado

eletroquimicamente. 2005. Dissertação. Institudo de Química, Universidade Federal de Uberlândia, UBERLÂNDIA - MG.

FRANCO, D. V. et al. Electrochemical Ozone Production as an Environmentally Friendly Technology for Water Treatment. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 36, n. 1, p. 34-44, 2008.

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.

GAFFNEY, V. D. J. et al. Analysis of pharmaceutical compounds in water by SPE-UPLC-ESI-MS/MS. Química Nova, v. 37, n. 1, p. 138-149, 2014.

GONÇALVES, I. C. **Desenvolvimento de Eletrodos Difusores de Fluido para Aplicações Direcionadas ao Tratamento de Água**. 2012. (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, Diamantina/MG.

GONG, J. et al. Novel self-assembled bimetallic structure of Bi/Fe0: The oxidative and reductive degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX). Journal of Hazardous Materials, v. 286, p. 107-117, 2015.

GRACIA, R. et al. TiO2-catalysed ozonation of raw Ebro river water. **Water Research**, v. 34, n. 5, p. 1525-1532, 2000.

GRASSI, M. As águas do planeta Terra. Química Nova na Esola, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Edição Especial) p. p. 31 - 40, 2001.

GUILARDUCI, V. V. D. S. et al. Phenol adsorption on commercial active carbon under alkaline conditions. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

HE, F.; ZHAO, D. Hydrodechlorination of trichloroethene using stabilized Fe-Pd nanoparticles: Reaction mechanism and effects of stabilizers, catalysts and reaction conditions. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 84, n. 3–4, p. 533-540, 2008.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I. Water Research, v. 17, n. 2, p. 173-183, 1983/01/01 1983.

HUANG, L.-Z.; HANSEN, H. C. B.; BJERRUM, M. J. Electrochemical reduction of nitroaromatic compounds by single sheet iron oxide coated electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 175-183, 2016.

I LITTER, M.; QUICI, N. Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. **Recent Patents on Engineering,** v. 4, n. 3, p. 217-241, 2010.

IGLESIAS, S. C. Degradation and Biodegradability Enhancement of Nitrobenzene and 2,4-Dichlorophenol by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Ozone. 2002. Doutorado. Universitat Barcelona, Barcelona.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639-669, 2003.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova,** v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering. New York: Lewis Publishers, 1991a.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. R.; BRINK, D. R. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering. In: PUBLISHERS, L. (Ed.). Chelsea, v.1 1991b. cap. 2, p.22.

LEFEBVRE, E. et al. Results of Bromide and Bromate Monitoring at Several Water Treatment Plants. **Ozone: Science & Engineering,** v. 17, n. 3, p. 311-327, 1995.

LIMA, A. B. et al. Determination of nimesulide by flow injection analysis with multiple-pulse amperometric detection. **Química Nova,** v. 36, n. 9, p. 1296-1302, 2013.

LING, X. et al. Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene. **Chemosphere**, v. 87, n. 6, p. 655-660, 2012.

MA, J. et al. Effect of pH on MnOx/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene. **Water Research**, v. 39, n. 5, p. 779-786, 2005. ISSN 0043-1354.

MACHADO, S. et al. 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.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova,** v. 30, p. 198-205, 2007.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MCENEFF, G. et al. A year-long study of the spatial occurrence and relative distribution of pharmaceutical residues in sewage effluent, receiving marine waters and marine bivalves. **Science of The Total Environment,** v. 476–477, p. 317-326, 2014.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, p. 188-197, 2009.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MOHAPATRA, D. P. et al. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. Science of **The Total Environment**, v. 470–471, p. 58-75, 2014.

NASCIMENTO, E. A. et al. Ozonólise das ligninas organossolve e kraft eucalipto. Parte II: cinética nos meios ácido e básico. **Química Nova,** v. 21, p. 578-583, 1998.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 99, n. 1–2, p. 27-42, 2010.

52

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e fotofenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. Science of The Total Environment, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

PAN, F. et al. Degradation of Disperse Blue E-4R in Aqueous Solution by Zero-Valent Iron/Ozone. **CLEAN – Soil, Air, Water,** v. 40, n. 4, p. 422-427, 2012.

PAPAGEORGIOU, 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. **Science of The Total Environment**, v. 543, Part A, p. 547-569, 2016.

PARSONS, S.; WILLIAMS, M. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2004.

PEREIRA, W. S.; 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.

PIZA, A. V. D. T. Avaliação da Capacidade Adsortiva de Carvões Ativados para Remoção de Diuron e Hexazinona. 2008. (Dissertação). Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas, Universiade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto - SP.

RADOVIC, L. R. et al. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1339-1348, 1997.

RODRIGUES-SILVA, C. et al. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova,** v. 37, p. 868-885, 2014.

RUELA, A. L. M.; ARAÚJO, M. B.; PEREIRA, G. R. Development and validation of a rapid analytical method by HPLC for determination of nimesulide in release studies. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 165-168, 2009.

STUCKI S. et al. In Situ Production of Ozone in Water Using a Membrel Electrolyzer J. Electrochem. Soc., v. 132, n. 2, p. 367-371, 1985.

SANTANA, M. H. P. **Produção Eletroquímica de Ozônio: investigação de aspectos fundamentais e práticos**. 2005. Doutorado FFCLRP - Departamento de Química Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto - SP.

SANTOS, P. K. D. **Degradação do Corante Têxtil Vermelho GRLX- 220 com Ozônio Gerado Eletroquimicamente**. 2010. Dissertação (Mestrado) INSTITUTO DE QUÍMICA -IQUFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG.

SANTOS, B. W. L. Estudo da Qualidade Físico-Química de Comprimidos Similares e Genéricos de Nimesulida 100 mg e Validação de Metodologia Analítica para Cápsulas Magistrais. 2014. (Dissertação - Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade de Brasília Brasília.

SRIUBAS JUNIOR, E.; SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S. Avaliação de processos oxidativos e redutivos na degradação de 2,4,6-trinitrotolueno utilizando ferro de valência zero. 31^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia-SP.

TANG, L. et al. Rapid reductive degradation of aqueous p-nitrophenol using nanoscale zerovalent iron particles immobilized on mesoporous silica with enhanced antioxidation effect. **Applied Surface Science,** v. 333, p. 220-228, 2015.

TATAPUDI, P.; FENTON, J. M. Electrochemical Oxidant Generation for Wastewater Treatment. In: SEQUEIRA, C. A. C. (Ed.). Studies in Environmental Science: Elsevier, v.Volume 59, 1994. p.103-128.

TRASATTI, S. Electrochemistry and environment: The role of electrocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 20, n. 10, p. 835-844, 1995.

VIEIRA, K. M. Aplicação dos Processos Oxidativos Redutivos e (Foto)eletroquímicos na Degradação de Fármacos em Meio Aquoso. 2011. Doutorado (Belo Horizonte). Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais (ICEx/DQ), UFMG.

VIEIRA, G. B. Uso de Nanopartículas de Ferro Zero-Valente na Remediação de Solos Contaminados: Degradação Redutiva do Azul de Metileno 2014. Dissertação. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

WABNER, D.; GRAMBOW, C. Reactive intermediates during oxindation of water lead dioxide and platinum electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 195, n. 1, p. 95-108, 1985.

XU, C.-H. et al. Fast and Highly Efficient Removal of Chromate from Aqueous Solution Using Nanoscale Zero-Valent Iron/Activated Carbon (NZVI/AC). **Water, Air, & Soil Pollution,** v. 225, n. 2, p. 1-13, 2014.

ZHANG, J. et al. Rapid removal of p-chloronitrobenzene from aqueous solution by a combination of ozone with zero-valent zinc. **Separation and Purification Technology**, v. 151, p. 318-323, 2015.

ZHANG, W.-X. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, n. 3, p. 323-332, 2003.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881-1885, 2000.

Capítulo II

Síntese e Caracterização do Compósito nFZV-CAG para o Processo Simultâneo de Adsorção/Redução da Nimesulida

CAPÍTULO II - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO nFZV-CAG PARA O PROCESSO SIMULTÂNEO DE ADSORÇÃO/REDUÇÃO DA NIMESULIDA

RESUMO

As nanopartículas de FZV imobilizadas sobre a superfície do carvão ativado (nFZV-CAG) foram sintetizadas e caracterizadas para remoção do fármaco Nimesulida (NMS) em sistemas aquosos. Os estudos foram realizados em bateladas com agitação de 250 rpm durante 120 minutos, onde foram avaliadas a eficiência, concentração (20, 25 e 30% do compósito) e diferentes dosagens (0,1 a 10g) de nFZV-CAG. Os resultados mostraram que a dosagem de 10 g de 20%nFZV-CAG removeu cerca de 80% da NMS 50 mg L⁻¹ em apenas 30 minutos de reação, e atingindo 100% em 120 minutos. Foi observada ainda uma remoção de 80% da DQO ao final da reação. As velocidades de reação aumentaram na medida em que foram aumentadas as dosagens do compósito, o que seria esperado. Porém, com o aumento da concentração (%) de nFZV não houve aumento na velocidade das reações. As reações seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à remoção da NMS. Após realizada a coleta, as amostras foram submetidas a análise química, empregando-se as técnicas de espectrofotometria de UV-VIS, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) também foi realizada. Para caracterização do compósito foram empregadas as técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS), que mostraram claramente a presença da nanopartículas sobre a superfície do carvão, e analise de superfície do nFZV-CAG e do CAG também foram realizadas.

Palavras-chave: Nanopartículas de Ferro Zero Valente. Remoção. Nimesulida. Carvão Ativado Granular.

CHAPTER II - SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE COMPOSITE nFZV-CAG FOR THE SIMULTANEOUS ADSORPTION/REDUCTION PROCESS FOR NIMESULIDE

ABSTRACT

The FZV nanoparticles immobilized onto the surface of the activated charcoal (nFZV-CAG) were synthesized and characterized for the removal of the pharmaceutical Nimesulide (NMS) in aqueous systems. The studies were performed in batch mode with stirring speeds of 250 rpm during 120 minutes, so that it was possible to evaluate efficiency, concentration (20, 25 and 30% of the composite) and different dosages (0,1 to 10g) of nFZV-CAG. The results showed that the dosage of 10g of 20%nFZV-CAG removed approximately 80% of NMS 50 mg L⁻¹ in just 30 minutes of reaction, and reaching 100% in 120 minutes. It was still observed a removal of 80% of the COD (Chemical Oxygen Demand) at the end of the reaction. The reaction rates increased with the dosage of the composite, which was expected. Though, increasing the concentration (%) of nFZV did not result in higher reaction rates. The reactions followed a pseudo-first order kinetics for the removal of NMS. After the samples were collected, they were submitted to chemical analysis, employing the techniques of UV-VIS spectroscopy, high performance liquid chromatography (HPLC) and chemical oxygen demand (COD). In order to characterize the composite, the following techniques were used: Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive x-Ray spectroscopy (EDS), which showed clearly the presence of nanoparticles onto the charcoal surface. Analysis of the surface of nFZV-CAG were also performed.

Keywords: Zero-valent Iron Nanoparticles. Removal. Nimesulide. Granular Activated Charcoal.

II.1 INTRODUÇÃO

O carvão ativado (CA) tem sido amplamente empregado para remoção de contaminantes em águas, devido à sua elevada área superficial específica e grande capacidade de adsorção (GÓMEZ *et al.*, 2006; XIAO *et al.*, 2015). No entanto, neste processo tem-se somente a transferência de fase e não a decomposição doscontaminantes. Portanto, este estudo tem como objetivo produzir um CA reativo para remediação ambiental, que vai superar as limitações de adsorção do mesmo. Com o recente desenvolvimento da nanotecnologia, ferro zero-valente nanoparticulado (nFZV) têm sido sintetizado e, devido à sua grande capacidade para a reação redutora, apresenta grande potencial para uso futuro na remediaçãode contaminantes ambientais (LING *et al.*, 2012).

No caso da aplicação das nFZV, essa tem se destacado ao longo dos anos, devido às suas vantagens únicas, principalmente devido a sua elevada área superficial (PONDER *et al.*, 2000; ZHANG, 2003). Entretanto, existem ainda barreiras para aplicações práticas destas nanopartículas, pois as nFZV podem se aglomerar facilmente, e ainda serem oxidadas por O₂ ou outras espécies oxidantes. A fim de evitar a agregação, suportes como a sílica (ZHAN *et al.* 2008), grafite (ZHANG *et al.* 2006), membranas (PARSHETTI *et al.* 2009) e ferro paladizado incorporado ao CA (CHOI *et al.*, 2009) foram pesquisados. Entre estes suportes, o CA é a opção mais viável devido à sua alta capacidade de adsorção, alta área superficial, estrutura porosa e custo relativamente baixo (JÜNTGEN, 1986). A adsorção em CA pode ser utilizada para reter os contaminantes em estreita proximidade com o nFZV suportado e permitir que as reações de adsorção e redução possam ocorrer simultaneamente (LING *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2015). No entanto, uma pesquisa bibliográfica realizada mostrou que não há estudos experimentais com a aplicação do nFZV suportado em carvão ativado para remoção de fármacos emergentes em efluentes aquosos.

Uma grande quantidade de resíduos farmacêuticos é lançada no meio ambiente por meio da excreção metabólica e descarte inadequado, os quais são oriundos da prescrição na medicina humana e veterinária (CASTIGLIONI *et al.*, 2004; MELO *et al.*, 2009). Como no caso da NMS esta apresenta vários efeitos para o organismo humano. Em alguns países foram relatados casos clínicos em que a hepatotoxicidade associada ao uso de NMS ocorreu de forma severa e até fatal (ARAUJO, 2012). Apesar disto, ela ainda é muito utilizada no Brasil e em outros países da Europa, como Grécia e Portugal. Além disso, existem várias outras fontes, como por exemplo, produtos veterinários, uma vez que este fármaco é extensivamente utilizado como aditivo em suplementos alimentares para animais (LACEY *et al.*, 2012). Poucos estudos têm investigado a presença de NMS em efluentes. Para este composto, a concentração máxima encontrada foi de 6911 ng L⁻¹, registrado por Salgado *et al* (2010) em 5 Estações de Tratamento de Águas Residuárias (ETAR) em Portugal, enquanto que as maiores concentrações na faixa de 350.000-3,050,000 ng L⁻¹ foram detectadas em efluentes em três ETAR em Dublin (Irlanda) (LACEY *et al.*, 2012). Recentemente, Papageorgiou *et al.* (2006) detectaram concentração máxima de 9731 ng L⁻¹ em efluentes na ETAR de Volos na Grécia.

Devido a sua baixa biodegradabilidade, a NMS é difícil de ser removida por métodos tradicionais. Assim como outros resíduos farmacêuticos de diferentes classes terapêuticas (como antibióticos, analgésicos, antiepiléticos, diuréticos, anti-histamínicos, dentre outros) são encontrados em águas residuais. Além disso, podem ser acumulados em ambientes aquáticos, causando efeitos adversos em humanos e no meio ambiente (GÓMEZ *et al.*, 2006). Portanto, tecnologias com elevada eficiência têm sido desenvolvidas e utilizadas para remoção destes contaminantes do meio ambiente.

A remediação de compostos nitroaromáticos (CNAs), como é o caso da NMS, é de interesse ambiental porque é um grupo dos maiores contaminantes antrópicos, perdendo apenas para os grupos funcionais organoclorados (AGRAWAL; TRATNYEK, 1995). Entre os processos que contribuem para a remediação dos CNAs no ambiente, está a redução do grupo nitro utilizando ferro de valência zero.

O objetivo deste estudo foi preparar o nFZV suportado em carvão ativado granulado e testar sua eficiência para a remoção da NMS em matrizes aquosas. O efeito dos parâmetros como carga de nFZV, dose de nFZV-CAG e concentração inicial do fármaco foram avaliados.

II.2. MATERIAIS E MÉTODOS

II.2.1. Reagentes

A NMS ($C_{13}H_{12}N_2O_5S$, MM = 308,1 g mol⁻¹) foi adquirida a partir da Aché Laboratórios Farmacêuticos (Brasil). Já os reagentes sulfato ferroso (Fe₂SO₄.7H₂O 99%) e carboximetilcelulose de sódio [$C_6H_7O_2$ (OH)₂OCH₂COONa)_n] foram adquiridos pela Synth® (Brasil). Borohidreto de sódio (NaBH₄ 99%), hidróxido de sódio (NaOH), acetonitrila (C_2H_3N 99,8%), ácido trifluoroacético ($C_2HF_3O_2$), dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), sulfato de prata (Ag₂SO₄), sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O), indicador ferroína ($C_{12}H_8N_2 \cdot$ H₂O),ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl) e carvão ativado granular (CAG) foram adquiridos a partir de AcrosOrganic® (Brasil), Science Exodus® (Brasil), Cromoline® (Brasil), Vetec® (Brasil) e Merck® (Brasil) e Dinâmica, respectivamente. Todas as soluções utilizadas foram preparadas utilizando água deionizada obtida através de um sistema de purificação modelo Classic Di-MK2 da PURELAB (Brasil).

II.2.2. Materiais e Equipamentos

Para desenvolvimento do trabalho foram utilizados os equipamentos: balança analítica da SHIMADZU modelo AY220; pHmetro – Digimed modelo MD-22; Mesa agitadora Orbital – IKA modelo KS 260 basic; Sonicador/Banho – Unique modelo USC – 1400; Papel filtro quantitativo JP 41 Faixa Preta diâmetro de 9 cm e poro 28µm – Quanty; Bomba a vácuo – Tecnal modelo TE-058; Filtro especial tipo cápsula oca; 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; bloco digestor SolaB (Dry-Block SL – 25/16); tubos de vidro da marca HACH; estufa Deleo (equipamentos laboratoriais); titulador automático Titroline 7000 (SCHOTT, Alemanha); Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – Tescan modelo VEGA 3; Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) – OXFORD modelo SWIFT ED.

II.2.3. Preparo de soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (18,2 M Ω cm). A curva analítica da NMS foi construída a partir dos espectros de absorbância em função da

concentração. Preparou-se uma solução padrão de NMS 60 mg L⁻¹ em NaOH 0,01 M, a qual foi diluída para 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50 e 60 mg L⁻¹. Inicialmente foram realizados estudos com o padrão e com o fármaco NMS. Observou-se resultados semelhantes com os dois produtos e dessa forma optou-se em trabalhar com as soluções preparadas a partir do fármaco NMS. Para os estudos de degradação da NMS preparou-se uma solução de 50 mg L⁻¹ a partir de uma solução estoque de 800 mg L⁻¹ (os comprimidos de NMS de 100 mg cada foram macerados e dissolvidos em 1L de NaOH 0,01M).

II.2.4 Síntese do compósito nFZV-CAG

Para a síntese do compósito nFZV-CAG, o carvão ativado granular (CAG) foi tratado com HCl 5% e aquecido a 120 °C durante 30 minutos, e posteriormente seco por 12 h a 120 °C (XU *et al.*, 2014). As nFZV foram obtidas a partir da redução prévia do Fe₂SO₄.7H₂O em concentrações de 20, 25 e 30 % (m/v). Foram preparadas soluções de Fe₂SO₄.7H₂O e então adicionado o agente dispersante CMC 0,25 % (m/m) e mantidas em repouso durante 20 minutos. Em seguida o íon ferroso foi reduzido gotejando-se uma solução de NaBH₄, sob agitação.

O princípio básico para redução do íon ferroso com solução de NaBH₄ está descrito de acordo com a seguinte equação (CHEN *et al.*, 2005):

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2BH_{4(aq)} + 6H_2O \longrightarrow Fe^{0}_{(s)} + 2B(OH)_{3(aq)} + 7H_2^{\uparrow}$$
 (II.1)

Após a completa adição do agente redutor, foi então acrescentado 10 g de CAG sob agitação numa velocidade de 250 rpm durante 30 minutos. Após este processo, o valor de pH foi ajustado entre 3 a 5, e a mistura foi então filtrada e lavada com água destilada e etanol, seca durante 20 minutos a 40 °C. Os compósitos obtidos foram denominados 20%nFZV-CAG, 25%nFZV-CAG e 30%nFZV-CAG.

II.2.5. Caracterização do compósito nFZV-CAG

As análises morfológica e composicional do compósito nFZV-CAG foram realizadas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectrometria

de energia dispersiva de raio – X (EDX). A área superficial específica foi analisada a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K, utilizando o equipamento Autosorb1 Quantachrome lotado no laboratório do GTA (Grupo de Tecnologias Ambientais) do Departamento de Química da UFMG.

As curvas de titulação foram obtidas a 25°C utilizando um titulador automático Titroline 7000 (SCHOTT, Alemanha). 30,0 mg da amostra foram dispersas, diretamente na célula eletroquímica, em 20 mL de uma solução de HCl 0,0031 mol L⁻¹ e tituladas com solução de NaOH (0,0136 mol L⁻¹) isenta de CO₂. A solução de NaOH foi preparada através da diluição de uma solução de NaOH 15mol L⁻¹ em água fervente e padronizada com biftalato de potássio. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera inerte (purga com N₂) para diminuir a contaminação das soluções com carbonatos. Para manutenção da atividade do íon hidrogênio durante todo o procedimento de titulação, a força iônica das soluções ácida e básica foram ajustadas para 0,1 mol L⁻¹ com NaCl. A quantidade de grupos ácidos foi determinada através do ajuste dos dados experimentais utilizando um programa de regressão não linear (JORGE C, 1994; LIMA e MASINI, 1999; DE MESQUITA *et al.*, 2006; GORGULHO *et al.*, 2008).

Este ajuste foi realizado através da resolução da equação geral (Equação II.2.) que descreve a titulação de um ácido forte com *n* ácidos fracos.

$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HA_0})Cb + \left\{ [H^+]_i - \frac{Kw}{[H^+]_i} \right\} - \sum_{j=1}^{N} (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}})Cb \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i}$$
(II. 2)

Nesta equação é necessário fornecer os valores de pH e volume de titulante adicionado (*Vi*), o volume inicial presente na célula de titulação (V_0), o valor de kw na respectiva força iônica, o número de grupos funcionais estimados bem como seus respectivos valores de k_{HAn} e V_{HAn} , que serão os parâmetros ajustados no cálculo. O ajuste das constantes de ionização e volumes de equivalência ($k_{HAn}eV_{HAn}$) são ajustados pelo método matemático conhecido como Levenberg-Marquardt (CHAPRA e CANALE, 1998).

II.2.6. Sistema de Degradação da NMS

O estudo para remoção da NMS em solução aquosa, utilizando as nanopartículas suportadas no CAG foi efetuado em batelada (V = 0,1L) à temperatura ambiente ($24 \pm 3 \ ^{\circ}$ C) utilizando um Erlenmeyer fechado, com Parafilm[®]. Este procedimento foi adotado para

minimizar a interação das nanopartículas recém-preparadas com o oxigênio atmosférico, no percorrer 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 o compósito nFZV-CAG recém-preparados, 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). Todos os experimentos foram feitos em duplicata. O processo de remoção da NMS por meio do compósito nFZV-CAG pode ser visto esquematicamente na Fig. II.1.



Figura II.1: Esquema do processo de remoção da NMS utilizando o compósito nFZV-CAG.

Fonte: FRANCO et al., 2009. Adaptado.

II.2.6.1. Eficiência de diferentes materiais na remoção da NMS

Para avaliar a remoção da NMS foram investigados os seguintes materiais: CAG, nFZV, nFZV misturado com CAG e compósito 20%nFZV-CAG. Executou-se os experimentos conduzidos em Erlenmeyers contendo NMS em concentração fixa de 50 mg L^{-1} e as dosagens dos materiais foram de 10 g de CAG; 0,2 g de nFZV,10 g CAG + 0,2 g nFZV e 10g de

20%nFZV-CAG. As dosagens dos materiais foram estabelecidas com base na literatura (XU, et al. 2014).

II.2.6.2. Efeito da variação da porcentagem de nFZV

Para avaliar o efeito da variação do nFZV no compósito nFZV-CAG para a remoção da NMS, executou-se experimentos em Erlenmeyers contendo NMS comercial em concentração fixa de 50 mg L^{-1} e em dosagem fixa de 10 g dos compósitos, obtidas em função das razões molares Fe:CAG de 20, 25 e 30%.

II.2.6.3. Efeito da Variação das nFZV-CAG

Para avaliar o efeito da variação da NMS, executou-se experimentos em Erlenmeyers contendo NMS comercial em concentração fixa de 50 mg L⁻¹ e soluções do compósito 20% nFZV-CAG em diferentes dosagens (0,1 a 10 g).

II.2.6.4. 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, $40 \text{ e } 50 \text{ mg } \text{L}^{-1}$) e solução do compósito 20% nFZV-CAG em dosagem fixa de 1g.

II.2.6.5. Estudo de dessorção da NMS do compósito nFZV-CAG

O compósito usado para os estudos adsorção/redução foi separado da solução aquosa por filtração, lavado com água destilada e água deionizada, e seco em estufa a $60 \pm 2^{\circ}$ C por 24 h. A massa do compósito foi colocada em contato com 50 mL de solução NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitado a 250 rpm a 25°C por 120 min. Após esta etapa, a amostra foi filtrada e a concentração da NMS em solução foi determinada por CLAE.

II.2.7. Análises de degradação das amostras tratadas II.2.7.1. 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 1cm 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 (λ =393nm).

II.2.7.2. 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 min 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).

II.2.7.3. Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada empregando se a metodologia apresentada na literatura (EATON *et al.*, 2005). A análise consistiu na digestão das amostras a 150 °C durante 2 h, em um bloco digestor SolaB (Dry-Block SL – 25/16). A amostra possuía volume conhecido, e colocado na seguinte ordem em tubos HACH vedados adequadamente: 2,5 mL da amostra de NMS já tratada, 1,5mL da solução digestora (K₂Cr₂O₇ previamente seco a 105°C por 2h e H₂SO₄ diluídos em água) e 3,5mL de solução ácida (Ag₂SO₄ em H₂SO₄ concentrado). Após a digestão das amostras, estas foram resfriadas e em seguida tituladas volumetricamente com solução de sulfato ferroso amoniacal, usando indicador o ferroína. O método consiste na redução do ânion Cr₂O₇²⁻ ao cátion Cr³⁺, de acordo com as reações de oxi-redução:

$$Cr_2O_7^{2-} + 10H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O(x2)$$
 (II.3)

$$(CH_2O)_n + nH_2O \longrightarrow nCO_2 + 4nH^+ + 4ne^-(x3)$$
 (II.4)

$$2nCr_2O_7^{2-} + 3(CH_2O)_n + 4nH^+ \longrightarrow 4nCr^{3+} + 3nCO_2 + 11nH_2O$$
 (Reação Global) (**II.5**)

O sulfato de prata (Ag₂SO₄) é utilizado como catalisador para assegurar a oxidação total de certas classes de compostos orgânicos. Após a oxidação da matéria orgânica determinou-se por titulação volumétrica o dicromato residual.

A seguinte reação mostra que a presença de íons cloreto na amostra é uma possível fonte de erro na determinação da DQO:

$${}^{6}\text{Cl}^{-} + \text{Cr}_{2}\text{O}_{7}^{2-} + 14\text{H}^{+} \longrightarrow 3\text{Cl}_{2} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_{2}\text{O}$$
 (II.6)

Deste modo, a interferência causada por este íon é eliminada adicionando-se sulfato de mercúrio (HgSO₄) na solução, o qual atua combinando-se com o íon cloreto formando o complexo solúvel HgCl $_4^{2-}$.

Para a aplicação do procedimento descrito acima foram preparadas as seguintes soluções: (i) solução digestora; (ii) solução catalisadora, (iii) solução titulante, (iv) Solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP) e (v) Solução de indicador ferroína, cujo procedimento de preparação é descrito a seguir: (i) A solução digestora [dicromato de potássio (0,042 mol dm⁻³) e sulfato de mercúrio (II) (0,11 mol.dm⁻³)] foi preparada dissolvendo-se exatamente 6,13g de K₂Cr₂O₇ (qualidade padrão primário, previamente seco a 105 °C por 2 horas), em aproximadamente 240 mL de água destilada. Adiciona-se 16,6g de HgSO₄ e, em seguida, lentamente, 83,6 mL de H₂SO₄ concentrado. O volume da solução é completado para 500 mL. (ii) A solução catalisadora é preparada dissolvendo-se 22 g de Ag₂SO₄ em 596 mL de H₂SO₄ concentrado. A dissolução completa foi observada após 48 h. (iii) A solução titulante padrão de sulfato ferroso amoniacal 0,042 mol dm⁻³ é preparada dissolvendo-se 98 g de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O em água destilada. Em seguida, adiciona-se 20 mL de H₂SO₄ concentrado. Após o resfriamento da solução o volume é completado a 1000 mL. (iv) A solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP) foi preparada dissolvendo-se 0,425 g de ftalato ácido de potássio de qualidade padrão primário, previamente seco a 120 °C por 2 horas em água destilada. Completou-se o volume para 1000 mL; (v) A solução de indicador ferroína foi preparada dissolvendo-se 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada (C₁₂H₈N₂.H₂O) juntamente com 0,695 g de FeSO₄.7 H_2O em água destilada e completando-se o volume a 100 mL.

A mistura reacional contendo as soluções (i) e (ii) e a amostra são misturadas em tubos padrão de 10 mL da HACH. A seqüência da mistura das soluções segue a seguinte ordem: (1) 1,5 mL da solução digestora; (2) 2,5 mL da amostra ozonizada e (3) 3,5 mL da solução catalisadora. Em seguida, os tubos são hermeticamente fechados e homogeneizados e colocados num bloco digestor da HACH a 150 °C por 2 horas. Após o resfriamento, até a temperatura ambiente, as soluções são tituladas volumetricamente com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,042 mol L⁻¹, recentemente preparada, usando ferroína como indicador [solução (v)].

Anterior às análises de DQO, o procedimento experimental é feito com volume conhecido da solução de ftalato ácido de potássio (iv) para certificar-se de que o mesmo leve ao valor correto da DQO.

II.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.3.1.Análise morfológica do compósito nFZV-CAG

A morfologia do CAG com ampliação de 1µm e 10µm é apresentada na Figura II.2, em (a) CAG sem tratamento, e em (b) o CAG tratado com HCl. Verifica-se que as amostras (a e b) apresentam irregularidades em sua superfície. Além disso, observa-se que para a amostra em que o CAG foi tratado com solução de HCl, houve o aumento na porosidade da superfície do mesmo. **Figura II.2:** Imagens obtidas por MEV referentes à amostras de CAG: em (a) somente CAG, (b) tratado com HCl.

- SEEI HV: 30.0 kV
 VD: 7.87 mm
 L1
 L1
 VEGAJ TESCAN

 View field: 62.2 µm
 Det: SE
 10 µm
 SEEI MAG: 50.5 kx
 Date(mdy): 102/15
- (a) CAG sem tratamento



(b) CAG tratado





Na Figura II.3 são apresentas a morfologia do compósito 20, 35 e 30% nFZV-CAG com ampliação de 1µm e 10µm, respectivamente. Nota-se claramente mudanças na morfologia do carvão quando utiliza-se o mesmo como suporte para as nFZV (ver Figura II.2 e II.3). As imagens mostram uma distribuição do nFZV através da superfície do CAG, os quais foram preparados com o uso de CMC. O CMC é um agente dispersante, que causa repulsão eletrostática e histeria, o que reduz a agregação do nFZV. A presença das nFZV é notada na superfície do carvão em todas as micrografias (a, b e c) em um formato de ferpas e aglomerados com regiões claras e escuras, ou seja, um indício da presença de ferro zero e óxidos de ferro. Ainda percebe-se um aumento destes aglomerados sobre a superfície do CAG, o que é consequência do aumento na dosagem de nFZV durante a síntese do compósito.

Figura II.3: MEV referentes às amostras de CAG modificado com nFZV em diferentes concentrações: em (a) 20% nFZV-CAG, (b) 25% nFZV-CAG e (c) 30% nFZV-CAG.





(b) 25%nFZV-CAG







(c) 30%nFZV-CAG



(a) 20%nFZV-CAG

II.3.2 Composição morfológica

Foi realizada análise composicional pela técnica EDS do CAG tratado e dos compósitos 20, 25 e 30% nFZV-CAG, como mostrado na Fig. II.4. A análise do EDS provou a presença de ferro sobre a superfície do compósito nFZV-CAG.

Figura II.4: Análise do EDS de amostras de CA, em (a) carvão somente tratado com HCl, e (b) modificado com nFZV.



A Tabela II.1 mostra as porcentagens de ferro no compósito nFZV-CAG. Podese verificar que as proporções de Fe no GAC estão de acordo com as proporções utilizadas.

Tabela II.1: EDS mostra o teor de nFZV (%) para as diferentes condições.

Amostra	% Fe
20%nFZV-CAG sem CMC	3,596
20%nFZV-CAG	18,611
25%nFZV-CAG	28,854
30%nFZV-CAG	33,494

Fonte: Próprio autor.

Uma análise de mapeamento de cores realizada pela técnica de MEV-EDS numa escala de 10 μ m para as diferentes amostras do compósito, está apresentado na Figura II.5. Como pode visto a distribuição do elemento Fe (em vermelho) por toda a superfície do carvão e nas regiões em verde a azul mostra a presença de C e O₂.

Figura II.5: Mapeamento de cores referente ao compósito: (a) 20%nFZV-CAG; (b) 25%nFZV-CAG e (c) 30%nFZV-CAG. (Fe – vermelho; C – verde e O₂ – azul).



II.3.3 Análise de Superfície

10µm

Nas Figuras II.6 (a) CAG e (b) nFZV-CAG são mostradas as isotermas de adsorção de nitrogênio.

Mixed

Area BET = 1287 m²g⁻¹

Area BET = 1148 m²g⁻¹

0,8

1,0

(**B**)

300 280

260

(1360 **Colume Adsorvido (cm³d**) 340 320 320 260 260

240

0,0

0,2

0,4

P/P_o

0,6

Estas isotermas apresentam uma alta adsorção em baixas pressões relativas característica da alta densidade de microporos. Em adição, a histerese em pressões relativas intermediárias indica a presença de mesoporosidade. Estas isotermas apresentam um perfil característico do tipo I na classificação da IUPAC com histerese do tipo H4, a qual é função do tipo de porosidade do sólido. É possível verificar uma alta adsorção em baixas pressões. A partir do modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller) foram estimadas as áreas de 1287 e 1148 m²g⁻¹ para as amostras de CAG e 20%nFZV-CAG. Verifica-se que a presença de ferro não altera significativamente a área superficial específica do carvão. O nFZV incorporado ao CAG provavelmente contribui para esta redução na área superficial BET. Tseng et.al. (2011) calcularam a área BET e encontram valor 930 m² g⁻¹ para o CAG e 780 m² g⁻¹ para o nFZV-CAG. Os resultados estão em concordância com os encontrados neste trabalho e os autores também observaram uma diminuição da área BET do composto quando comparado ao CAG.

Figura II.6: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para o (A) CAG e o (B) compósito nFZV-CAG.

A distribuição dos poros obtida para o CAG e 20%nFZV-CAG estão apresentadas na Fig. II.7.

Figura II.7: Distribuição de poros para o (A) CAG e (B) nFZV-CAG.

0,0

10

Observa-se uma distribuição relativamente estreita do diâmetro do poro, com maior concentração no intervalo de 15-20 Å, caracterizando microporos para ambos os materiais, já para o compósito também observa-se a presença de mesoporos no intervalo de 20 a 500 Å (CESSA *et al.*, 2009). O volume de poro do CAG e das nFZV-CAG é de 0,42 cm² g⁻¹ e o diâmetro médio dos poros foi 1,8nm. De acordo com os resultados, tem-se que houve uma pequena alteração dos mesoporos, provavelmente devido à ação do BH₄⁻ e já em relação aos microporos, onde ocorre o processo de adsorção, não foi observada mudança, o que significa que os microporos permaneceram inalterados, o que sugere que o material permaneceu com sua capacidade adsortiva (TSENG *et al.*, 2011).

100 Raio do Poro / Å
Na Figura II.8 são apresentadas as curvas para a solução de HCl e para o carvão na presença de HCl.



Figura II.8: Titulação para o CAG na presença do excesso de ácido forte (HCl) empregando solução de NaOH (0,0136 M) como titulante.

Devido à alta heterogeneidade química da superfície e a baixa concentração dos grupos funcionais, a curva de titulação não apresenta as inflexões características das equivalências dos ácidos fracos presentes. Tipicamente os materiais carbonáceos apresentam grupos funcionais ácidos oxigenados, tais como -COOH, -OH, lactonas e etc. Aqui as características ácidas e básicas do carvão estão de acordo com a titulação potenciométrica. Assim, utilizou-se uma metodologia do ajuste dos dados experimentais empregando uma equação (ver equação II.2) que descreve a titulação de um ácido forte com n ácidos fracos graces (CHAPRA e CANALE, 1998). Na Tabela II.2 é mostrado o resumo dos resultados obtidos para esta análise.

Fabela II.2: Resultados da	titulação	potenciométrica	para a	amostra de	CAG.
----------------------------	-----------	-----------------	--------	------------	------

Grupos funcionais ácidos / mmolg ⁻¹				
pka< 5	$5 < pk_a < 7$	$7 < pk_a < 9$	$pk_a > 9$	Total
n.d	0,06	0,03	0,16	0,25

n.d. = não detectado

De acordo com a literatura (GORGULHO *et al.*, 2008) os ácidos carboxílicos possuem pk_a entre 2,0 e 5,0 e fenóis, apresentam um pk_a acima de 9,0. Os grupos, como lactonas e lactol são formados por ésteres cíclicos ou cetonas, e geralmente tendem a hidrolisar na presença de ácidos e bases. Com isso, os dados apresentados na Tabela II.2 permitem verificar a presença de ácidos fortes (com pk_a inferior a 6) que abrange os ácidos carboxílicos, e os ácidos fracos (com pk_a superior a 7) que abrange na maioria os hidróxidos fenólicos. Portanto, o total destes grupos funcionais é de 0,25 mmol g⁻¹ indicando uma baixa concentração dos mesmos.

II.3.4 Comportamento espectrofotométrico da NMS

O comportamento espectrofotométrico da NMS foi investigado em meio ácido e básico, registrando espectros de absorção em função da concentração do fármaco. A Figura II.9 apresenta os espectros de adsorção em função da concentração de NMS em pH ácido e básico.

Conforme apresenta a Figura II.9, a obtenção do espectro em pH 11 apresenta absorbância máxima em 393 nm. Quando é diminuído o pH para 3 ocorre uma mudança no perfil do espectro e a banda de absorbância é deslocada para 300 nm. Esse fato se deve às mudanças na molécula do fármaco, uma vez que, a NMS possui um grupo metanossulfonamida fracamente ácido, o qual se dissocia de acordo com o pH do meio e a molécula é estabilizada por ressonância (Figura II.10). Portanto, em meio básico (pH> 10) a NMS é totalmente ionizada, enquanto em meio ácido sua forma é não ionizada e em valores intermediários de pH ocorre uma mistura de ambas as espécies (PEREIRA *et al.*, 2011). Por isso, neste trabalho os experimentos foram realizados somente com a NMS em meio básico.



Figura II.9: Espectro de absorção da NMS em função do comprimento (λ) para pH 3 e pH 11. [NMS] = 50 mg L⁻¹.

Figura II.10: Ionização da NMS.



II.3.5 Obtenção da Curva Analítica em CLAE e UV-Vis

A Figura II.11 apresenta o perfil do espectro no UV-Vis e o cromatograma da CLAE em função da concentração de NMS em meio alcalino.

Figura II.11: Espectros de UV-Vis para NMS com a respectiva curva de calibração (A) e a dependência do sinal cromatográfico e área de pico com a concentração da NMS (B).



Com observação no pico em $\lambda_{máx}$ *de* 393 nm foram construídas curvas de calibração para UV e no tempo de retenção de \cong 12 min (detecção 300 nm) para CLAE. A partir dos coeficientes de correlação foi baseado o monitoramento de degradação do fármaco NMS. Observou-se uma melhor qualidade para a curva tanto em (A), quanto em (B) por meio da

obtenção do coeficiente de correlação linear (r^2) , cujo resultado está apresentado na Figura II.11.

II.3.6 Influência da concentração de nFZV sobre a superfície do CAG na remoção da NMS

Para investigar a influência do CA para a remoção da NMS pelo compósito nFZV-CAG, quatro experimentos foram conduzidos, sendo (1) nFZV (0,2 g L⁻¹) sozinho, (2) CAG (10 g L⁻¹) sozinho; (3) CAG (10 g L⁻¹) misturado com 0,2 g L⁻¹nFZV e (4) nFZV-CAG (10 g L⁻¹) em solução contendo NMS. Os resultados na Fig. II.12A indicam que 80% de NMS foi removida em 30 min usando somente nFZV e CAG, possivelmente devido a agregação e oxidação da nanopartículas, já com a adição do CAG no sistema, tem-se um aumento da velocidade inicial para a remoção da NMS, mas a eficiência de remoção da NMS ao final de 60 min não variou. Quando o nFZV foi suportado no CAG a eficiência foi maior do que o nFZV sozinho e misturado com CAG. Quando comparado com o compósito nFZV-CAG, o CAG exibiu uma eficiência de remoção menor, mostrando que o compósito tem potencial para adsorver/reduzir a NMS maior do que os demais sistemas.

Figura II.12: (A) Comparação da remoção da NMS pelo compósito 20%nFZV-CAG, nFZV sozinho, CAG sozinho e nFZV e CAG misturado. (B) Influência da concentração de nFZV no compósito para a remoção da NMS. [NMS]₀ = 50 mg L⁻¹; $m_{nFZV-CAG}$ e m_{CAG} = 10 g L⁻¹; m_{nFZV} = 0,2g, T=24± 3 °C.



A Fig. II.12B mostra a eficiência de remoção da NMS em diferentes %nFZV no compósito. Observa-se que quando a dose aumenta de 20 para 25 e para 30%, a eficiência de degradação diminui em cerca de 20 e 10%, respectivamente. Seria esperado que com o aumento de nFZV suportado no CAG (10 g L⁻¹), ocorresse maior eficiência na degradação de NMS, porém não houve provavelmente devido ao excesso de nFZV que pode provocar uma mudança na área de superfície, além de bloquear os poros do CAG, impedindo o seu contato com o fármaco, consequentemente, uma provável diminuição na sua remoção. Então conclui-se que a melhor concentração de nFZV suportada no CAG foi de 20%, a qual apresentou resultados mais satisfatórios para a degradação.

II.3.7 Influência da dosagem do compósito nFZV-CAG na remoção da NMS

A Figura II.13(A) mostra como o efeito da dosagem do compósito 20%nFZV-CAG com o tempo de reação e 13(B) mostra o perfil cinético de pseudo-primeira ordem para o efeito da dosagem do compósito na remoção da NMS em função do tempo de reação. Pode-se observar um aumento acentuado quando aumenta-se a quantidade de sorvente de 0,25 a 10 g.

Figura II.13: Influência da dosagem do compósito 20%nFZV-CAG na remoção da NMS. [NMS]₀ = 50 mg L⁻¹; V = 0,1 L; $T = 24 \pm 3 \text{ °C}$.



As constantes de velocidade para as diferentes dosagens estão apresentadas na Tabela II.3. De modo geral as condições empregadas apresentaram um bom coeficiente de correlação linear (r^2 > 0,99). Nota-se que com o aumento da dosagem do material, houve

aumento significativo na remoção de NMS. É possível observar que quando foi empregado 10 g do material, houve uma remoção de ~100% em 30 minutos de reação, como esperado.

20%nFZV/CAG		
(g)	$k_{\rm obs}({\rm min}^{-1})$	r^2
0,25	2,54x 10 ⁻³	0,990
0,5	4,94x 10 ⁻³	0,999
1,0	5,10x 10 ⁻³	0,999
2,5	1,03x 10 ⁻²	0,994
5,0	1,48x 10 ⁻²	0,990
10,0	1,13x 10 ⁻¹	0,990

Tabela II.3: Constante de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função da dosagem do compósito empregado na remoção da NMS. $[NMS]_0 = 50 \text{ mg } \text{L}^{-1}, \text{ V} = 0,1 \text{ L}^{-1}.$

De acordo com a análise teórica apresentada na literatura (LIN *et al.*, 2008), a reação química heterogênea envolvendo a adsorção/degradação redutiva da NMS pode ocorrer por cinco passos: (i) transferência de massa da NMS à superfície dos CAG-nFZV; (ii) a adsorção da NMS nos sítios ativos da superfície do nFZV-CAG; (iii) reação química entre NMS e o nFZV; (iv) a reação de dessorção dos 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.

A Figura II.14 mostra a eficiência de remoção da NMS em função da dose do compósito nFZV-CAG de 0,25 a 10g e capacidade de adsorção do compósito (mg g⁻¹).

Figura II.14: Efeito da massa de nFZV-CAG para a remoção da NMS. $[NMS]_0 = 50 \text{ mg } L^{-1}$, pH = 11.5; v = 250 rpm, Tempo de Contato = 1 h, V = 0,1 L.



Como pode ser observada a diferença da aplicação de 0,25 g para 10 g, ou seja, a concentração de NMS diminui rapidamente a medida que a dosagem do compósito foi aumentada, alcançado cerca de 90% de remoção. Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento dos sítios ativos superficiais resultantes do aumento da quantidade de adsorvente, onde a redução da NMS ocorre (XU, *et al.*, 2014). Entretanto, como esperado, a capacidade de adsorção diminui com o aumento da massa de adsorvente, devido aos sítios de adsorção permanecer insaturados nas reações de adsorção (ZOU *et al.*, 2011). A eficiência de remoção para as dosagens de 0,25 e 10 g foi cerca de 15 e 87% em 60 min de reação. De acordo com a literatura quanto maior a dosagem utilizada, maior a eficiência do material, pois haverá mais locais na superfície para ocorrerem reações com o poluente, acelerando seu processo de remoção (ZHANG *et al.*, 2009; SHIH *et al.*, 2011).

A Figura II.15 mostra o estudo de dessorção da NMS utilizando diferentes dosagens de nFZV (20, 25 e 30%) sobre o CAG e a comparação com o espectro da NMS no tempo 0 e após 120 min nos estudos de adsorção/redução.

Figura II.15: Estudo de dessorção da NMS dos compósitos (20, 25 e 30%)nFZV-CAG. [NMS]₀ = 50 mg L⁻¹, pH = 11.5; v = 250 rpm, Tempo de Contato = 1 h, V = 0,1 L.



A Figura II.15 demonstra que a NMS presente em solução no tempo zero foi removida pelos processos adsorção e redução após 120 min utilizando o compósito 20%nFZV-CAG. Já o estudo de dessorção mostra que a NMS adsorvida no compósito provavelmente sofreu processo de redução, uma vez que não foi detectado pico no tempo de detenção da NMS. Para os estudos de dessorção com os compósitos 25% e 30% nFZV-CAG foram detectados picos nos tempos de 5,5 min, os quais podem ser atribuídos ao subproduto de redução da NMS (dados não mostrados).

II.3.8 Influência da concentração inicial da NMS

A Figura II.16 mostra a taxa de remoção da NMS em diferentes concentrações empregando (A)1,0 g do compósito nFZV-CAG e (B) 10,0 g do compósito nFZV-CAG.

A taxa de remoção da NMS em diferentes concentrações para uma dada dosagem de nFZV-CAG é mostrada nas Figs. II.16(A) 1,0 g do compósito nFZV-CAG e (B) 10,0 g do compósito nFZV-CAG e a Fig. II.17 os valores de k_{ap} são correspondentes. Como pode ser vistopara a Fig. 16(A), tanto a taxa de remoção quanto a constante de velocidade de reação diminuíram com o aumento das concentrações iniciais de NMS. Observa-se 47% da NMS foi removida após 60 min de reação para a concentração inicial de NMS de 10 mg L⁻¹, enquanto que para a concentração inicial de 50 mg L⁻¹ a remoção foi de 15%. Já para a Fig. II.16(B),a

taxa de remoção e a constante de velocidade aumentam com o aumento da concentração de NMS. Verificou-se que a NMS foi removida completamente ao longo de um período de reação de 30 minutos, para a concentração inicial de 50 mg L⁻¹, já para a concentração inicial de 10 mg L⁻¹ removeu-se somente cerca de 60%.

Figura II.16: Taxa de remoção da NMS em diferentes concentrações do compósito 20% nFZV-CAG. (A) 1,0 g e (B) 10g. V = 0,1 L; T = 24 ± 3 °C.



Figura II.17: Influência da concentração da NMS na cinética de remoção em função da massa do compósito 20% nFZV-CAG. (A) 1g e (B) 10 g. V = 0,1 L; T = 24 ± 3 °C.



Tabela II.4: Constante de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função concentração da NMS e da massa do compósito (20%nFZV-CAG). V = 0.1 L.

[NMS] (mg L ⁻¹)	1g		10g	
	k_{obs}/\min^{-1}	r^2	k_{obs}/\min^{-1}	r^2
10	1,27 x 10 ⁻²	0,998	1,95 x 10 ⁻²	0,992
20	9,23x 10 ⁻³	0,998	2,14x 10 ⁻²	0,995
30	6,76x 10 ⁻³	0,998	4,3x 10 ⁻²	0,993
40	7,99x 10 ⁻³	0,998	4,96 x 10 ⁻²	0,996
50	5,15x 10 ⁻³	0,999	1,34 x 10 ⁻¹	0,990

Considerando que tal resultado é a ocorrência de uma reação heterogênea que inclui processos de adsorção e degradação para 1g do compósito, pode ter ocorrido uma saturação ou bloqueio na superfície das nanopartículas que impediu que todo o fármaco se colidisse com os sítios ativos do compósito, tornando a velocidade de remoção mais lenta e assim uma menor taxa de remoção do fármaco. Ao mesmo tempo, observa-se também que as reações são lentas e após 60 minutos não observou-se um valor estacionário. Este fato pode ser devido a acumulação de intermediários ou produtos finais que podem permanecer adsorvidos ou co-precipitados com os produtos da corrosão do ferro. Já para a condição de 10g do compósito, tem-se que não houve a saturação do compósito e que o aumento da velocidade com o aumento da concentração se deve ao número de colisões entre o fármaco e o compósito, o qual foi favorecido pelo aumento da concentração do fármaco (FANG *et al.*, 2011).

II.3.9 Estudo cinético de remoção da NMS

Observa-se que os dados obtidos obedecem ao modelo pseudo-primeira ordem que está de acordo com a equação II.6:

$$ln \frac{[NMS]}{[NMS_0]} = -k_{ap} *.t$$
 (II.7)

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; k_{ap} é a velocidade cinética global aparente para o processo heterogêneo de tratamento (min⁻¹).

O modelo cinético representativo para a velocidade de remoção global da NMS em solução, sob condição de batelada, pode ser descrito pela reação de velocidade (II.7) (FRANCO *et al.*, 2008).

$$k_{\text{obs}} = k_h ([\text{NMS}]_0 [\text{nFZV-CAG}]_0)^{\text{Y}}$$
(II.8)

Onde $[NMS]_0$ e $[nFZV-CAG]_0$ são as concentrações iniciais de NMS e $nFZV-CAG(mg L^{-1})$, e k_h e Y são constante empíricas para o processo químico em particular.

O parâmetro k_h ($k_h = k_{SA}a_SZ_h$) é a constante cinética heterogênea que representa a reação química que ocorre na superfície das nFZV-CAG sob perfeitas condições de mistura constante da reação química onde (1) Z_h é o fator de frequência de colisão heterogênea, (2) k_{SA} é

a constante cinética específica relacionada com a área superficial ativa do nFZV-CAG (dm³h⁻¹m⁻²) e (3) a_s é a área superficial específica média do nFZV-CAG (m² g⁻¹) (HE *et al.*, 2007).

A análise das equações II.6 eII.7 revela claramente que as mudanças experimentais em k_{ap} podem ser diretamente relacionadas com os seguintes fatores: (1) Influência das propriedades intrínsecas das nFZV-CAG; (2) A frequência de colisão entre o fármaco e as nanopartículas e a (3) a área superficial específica média para o processo químico apresentado.

II.3.10 Transformação da NMS pelo compósito nFZV-CAG

Segundo Liu *et al.* (2014) as reações entre as nFZV e os poluentes orgânicos podem se enquadrar em quatro categorias: (i) reações de substituição catalítica para remoção de metais pesados; (ii) hidrodesalogenação para hidrocarbonetos halogenados; (iii) hidrogenação de grupos nitro e azo, e (iv) hidrodesoxigenação para oxiânions. A remoção/degradação da NMS utilizando o compósito 20%nFZV-CAG pode ser observada com base nos espectros de UV-Vis, conforme apresentado na Figura II.18.

Figura II.18: Espectros de absorção obtidos para solução de NMS em função do tempo de reação. [NMS]0 = 50 mg L⁻¹; m(20% nFZV-CAG) = 10 g em 0,1 L e T = 24± 3 °C.



A intensidade da banda de absorção máxima característica para a NMS diminui gradualmente com o tempo de reação. De acordo com a literatura esse processo se deve à

adsorção/redução do grupo nitro presente na molécula de NMS, que se inicia por meio das nFZV presente na superfície do CAG e também por intermediários como hidroxilamina, através da transferência de elétrons (AGRAWAL e TRATNYEK, 1995).

A Figura II.19 mostra a variação dos cromatogramas obtidos por CLAE para a NMS em função do tempo de contato com o nFZV-GAC.

Figura II.19: Cromatogramas obtidos por CLAE para NMS em função do tempo de reação. [NMS]₀ = 50 mg L⁻ ¹; m(20% nFZV-CAG) = 10 g em 0,1 L; T = 24 ± 3 °C.



Observa-se que o tempo de retenção para obtenção do pico característico da NMS é 11 min (pico 1), uma vez que este diminui com o tempo de reação. No entanto, surgem novos picos no tempo de retenção de aproximadamente 6 min (pico 2), o que provavelmente seria a formação de subprodutos. Uma vez que ocorre total remoção da NMS com desaparecimento do pico 1 em 60 min de reação, assim como também ocorre com o pico 2 do subproduto com 30 min de reação, tem-se que a remoção da NMS pode ocorrer por processos redutivos, portanto, existe a possibilidade da formação de subprodutos com diferentes estruturas, como aminas aromáticas e pequenas quantidades de hidroxilamina e compostos nitrosos.

A Figura II.20 mostra a determinação da DQO em função do tempo de degradação. De acordo com o APHA (*American Public Health Association*) (EATON, 2005), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de oxidante específico que reage com determinada amostra sob condições controladas. Com base no resultado apresentado na Figura II.19, utilizou-se as mesmas condições para remoção da DQO, que apresentou um resultado bastante satisfatório conforme mostra a Figura II.20.

Figura II.20: Determinação da DQO em função do tempo de degradação para NMS. $[NMS]_0 = 50 \text{ mg } \text{L}^{-1}$; m20%nFZV-CAG = 10 g em 0,1 L e T = 24± 3 °C, $[DQO]_0=172 \text{ mgO}_2/\text{L}$.



Pode-se observar uma eficiência de cerca de 80% na remoção da DQO em 120 min de reação, tal eficiência pode ser atribuída a processos de adsorção e redução da NMS que ocorrem simultaneamente sobre superfície do compósito. Com isso, ocorre uma provável redução do grupo nitro em grupos amina, os quais são mais facilmente biodegradáveis (ZHANG *et al.*, 2009).

II.4 CONCLUSÃO

Este estudo mostrou a eficiência do compósito (nFZV-CAG) na remoção da NMS em sistemas aquosos. Os resultados mostraram a taxa de remoção da NMS está associada à concentração e dosagem das nFZV-CAG. Como esperado, a taxa de remoção da NMS aumentou com o aumento da dosagem do compósito. Ainda as análise comparativas empregando as nFZV e nFZV-CAG, mostraram que o segundo processo é mais eficiente para a remoção. O que pode estar associado à melhor estabilização das nanopartículas sobre a superfície do carvão, evitando uma possível agregação e oxidação destas.

Os estudos em que são aumentadas as concentrações de 20 para 25 e 30% de nFZV, a taxa de remoção da NMS diminui. Seria esperado que com o aumento dessa concentração

houvesse uma maior eficiência, porém não ocorreu, esse fato deve estar associado ao bloqueio dos poros do CAG devido o excesso das nFZV sobre a superfície do mesmo impedindo a degradação do poluente. Portanto, a melhor dosagem que apresentou resultados satisfatórios foi de 20%nFZV-CAG levando à mineralização do fármaco em 120 minutos de reação.

A morfologia do material revelou a presenças das nFZV em quase toda área superficial do carvão, além de apresentar características com estrutura porosa, aglomerados em formato de ferpas, como esperado.

Portanto, pode-se concluir que o uso das nFZV-CAG é um estudo promissor para a eliminação da NMS presente em águas contaminadas.

II.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, A.; TRATNYEK, P. G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 153-160, 1995.

ARAUJO, M. A. R. Hepatotoxicidade associada à nimesulida: uma revisão da literatura. **Rev. Bras. Farm,** v. 93, n. 3, p. 283-289, 2012.

CASTIGLIONI, S. et al. Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in River Po, Italy. **Regulatory Toxicology and Pharmacology,** v. 39, n. 1, p. 25-32, 2004

CESSA, R. M. A. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 33, n. 5, p. 1153-1162, 2009.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. Numerical methods for engineers: with programming and software applications. 6^a ed. New York: WCB/McGraw-Hill, 1998.

CHEN, S.-S.; HSU, H.-D.; LI, C.-W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 6, n. 6, p. 639-647, 2005.

CHOI, H; AL-ABED, S. R.; AGARWAL, S. Effects of aging and oxidation of palladized iron embedded in activated carbon on the dechlorination of 2-chlorobiphenyl. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 11, p. 4137-4142, 2009.

DE MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. D. F. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 6, p. 1133-1143, Sep-Oct 2006.

EATON, A. D. et al. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. American Public Health Association, 2005.

FANG, Z. et al. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. **Desalination**, v. 268, n. 1–3, p. 60-67, 2011.

FRANCO, D. V. et al. Electrochemical Ozone Production as an Environmentally Friendly Technology for Water Treatment. **CLEAN – Soil, Air, Water,** v. 36, n. 1, p. 34-44, 2008.

FRANCO, D. V., DA SILVA, L. M., JARDIM, W. F. Reduction of Hexavalent Chromium in Soil and Ground Water Using Zero Valent Iron Under Batch and Semi-Batch Conditions.**Water Air SoilPollut**, v. 197, p. 49-60, 2009.

GÓMEZ, M. J. et al. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solidphase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, n. 2, p. 224-233, 2006.

GORGULHO, H. F. et al. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, 2008.

HE, F. et al. 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, n. 1, p. 29-34, 2007/01/01 2007.

JORGE C, M. The use of linear potentiometric titration curves in the determination of alkalinity and acid—base properties of diluted solutions of humic substances. **Talanta**, v. 41, n. 8, p. 1383-1389, 1994.

JÜNTGEN, H. Activated carbon as catalyst support: a review of new research results. **Fuel**, v. 65, n. 10, p. 1436-1446, 1986.

LACEY, C. et al. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater process streams in Dublin, Ireland. **Environmental MonitoringandAssessment**, v. 184, n. 2, p. 1049-1062, 2012.

LIMA, E. C. D.; MASINI, J. C. Caracterização ácido-base da superfície de espécies mistas da alga Spirulina através de titulação potenciométrica e modelo de distribuição de sítios discretos. **Química Nova,** v. 22, p. 679-683, 1999.

LING, X. et al. Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene. **Chemosphere**, v. 87, n. 6, p. 655-660, 2012.

LIN, Y-T; WENG, C-H; CHEN, F-Y. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron. **Separation and Purification Technology**, v. 64, n. 1, p. 26-30, 2008

LIU, W-J; QIAN, T-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.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, p. 188-197, 2009.

PAPAGEORGIOU, 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. **Science of The Total Environment**, v. 543, p. 547-569, 2016.

PARSHETTI, G. K.; DOONG, R.-A. Dechlorination of trichloroethylene by Ni/Fe nanoparticles immobilized in PEG/PVDF and PEG/nylon 66 membranes. **Water Research**, v. 43, n. 12, p. 3086-3094, 2009.

PEREIRA, A. V. et al. Determinação da constante de dissociação (Ka) do captopril e da nimesulida: experimentos de química analítica para o curso de farmácia. **Química Nova,** v. 34, p. 1656-1660, 2011.

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

SALGADO, R. et al. Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 12, p. 2862-2871, 2010.

SHIH, Y.-H.; HSU, C.-Y.; SU, Y.-F. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n. 3, p. 268-274, 2011.

TSENG, H.-H.; SU, J.-G.; LIANG, C. Synthesis of granular activated carbon/zero valent iron composites for simultaneous adsorption/dechlorination of trichloroethylene. Journal of Hazardous Materials, v. 192, n. 2, p. 500-506, 2011.

XIAO, J. et al. Characterization of nanoscale zero-valent iron supported on granular activated carbon and its application in removal of acrylonitrile from aqueous solution. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 55, p. 152-158, 2015.

XU, C.-H. et al. Fast and Highly Efficient Removal of Chromate from Aqueous Solution Using Nanoscale Zero-Valent Iron/Activated Carbon (NZVI/AC). **Water, Air, & Soil Pollution,** v. 225, n. 2, p. 1-13, 2014.

ZHANG, W-X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. **Journal** of Nanoparticle Research, v. 5, n. 3-4, p. 323-332, 2003.

ZHANG, H. et al. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, p. s345-s349, 2006.

ZHANG, X.; LIN, Y.-M.; CHEN, Z.-L. 2,4,6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials,** v. 165, n. 1–3, p. 923-927, 2009.

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

ZOU, X. et al. Adsorptive removal of Cr (III) and Fe (III) from aqueous solution by chitosan/attapulgite composites: equilibrium, thermodynamics and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 112-121, 2011.

Capítulo III

Ferro zero-valente Nanoparticulado Imobilizado sobre Carvão Ativado Granulado (nFZV-CAG) para Ozonização Catalítica Heterogênea do Fármaco Nimesulida

CAPÍTULO III - FERRO ZERO-VALENTE IMOBILIZADO SOBRE CARVÃO ATIVADO GRANULADO (nFZV-CAG) PARA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA DO FÁRMACO NIMESULIDA

RESUMO

O compósito nFZV-CAG foi empregado para a ozonização catalítica heterogênea da NMS em meio aquoso. O ozônio foi gerado por uma central geradora de ozônio IPABRAS, alimentada com ar. Foram avaliados diferentes processos catalíticos como O₃, CAG, O₃-CAG, O₃-nFZV-CAG, e a variação da concentração das nFZV para remoção da NMS. Os resultados mostraram que a combinação do O₃-nFZV-CAG foi muito eficiente levando à mineralização de aproximadamente 70% da NMS em 120 min de reação. Tal eficiência pode estar atribuída ao processo de eletrólise, em que o Fe⁰ origina Fe²⁺ levando à produção do radical hidroxila que é altamente oxidante, levando a destruição do contaminante. As reações seguiram a cinética pseudo-primeira ordem para remoção do fármaco. Após realizada a coleta as amostras foram submetidas a análise química, empregando-se as técnicas de espectrofotometria de UV-Vis, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) também foi realizada.

Palavras-chave: Ozônio. Ferro Zero Valente. Remoção. Nimesulida. Carvão Ativado Granular.

CHAPTER III - ZERO-VALENT IRON FIXED ON GRANULATED ACTIVATED CHARCOAL (nFZV-CAG) FOR HETEROGENEOUS CATALYTIC OZONIZATION OF NIMESULIDE

ABSTRACT

The composite nFZV-CAG was used for the catalytic ozonation of NMS in aqueous media. The ozone was generated by an ozone generator IPABRAS, fuelled with air. Different catalytic processes were evaluated such as O₃, CAG, O₃-CAG, O₃-nFZV-CAG, and the variation of the nFZV concentration for the removal of NMS. The results showed that the combination of O₃-nFZV-CAG was very efficient, leading to the mineralization of approximately 70% of NMS in 120 minutes of reaction. Such efficiency can be attributed to the electrolysis process, in which the Fe⁰ generates Fe²⁺ which generates hydroxyl radicals that are highly oxidant, leading to the destruction of the contaminant. The reactions followed the pseudo-first order kinetics for the removal of the pharmaceutical. After the samples were collected, they were submitted to chemical analysis such as, UV-VIS spectroscopy, high performance liquid chromatography (HPLC) and chemical oxygen demand (COD).

Keywords: Ozone. Zero-Valent Iron. Removal. Nimesulide. Granular Activated Charcoal.

III.1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a ocorrência e destino dos fármacos em ambientes aquáticos vem aumentando nos últimos anos (ROVANI *et al.*, 2014). Isto ocorre, pois não há informações suficientes sobre os efeitos destes fármacos para os organismos vivos, embora estes fármacos estejam em baixas concentrações (ng L⁻¹ ou μ L⁻¹) em águas naturais (DUTTA *et al.*, 2014). Os principais problemas são que a maioria desses fármacos são substâncias polares altamente solúveis em água (DUTTA *et al.*, 2014) e não são complemente removidas pelos processos convencionais de tratamento de efluentes (ALIDINA *et al.* 2014). Devido a estes fatos, um grande número de fármacos comprados sem prescrição médica tem sido globalmente detectados em ambientes aquáticos (DUTTA *et al.*, 2014). Neste contexto, há um aumento crescente na demanda de métodos eficientes para remoção de fármacos de efluentes (SURIYANON *et al.* 2013; SAUCIER *et al.*, 2015).

A tecnologia de ozonização tem sido largamente empregada para o tratamento de água e efluentes (KONSOWA, 2003, ZHANG *et al.*, 2014). A molécula do ozônio pode quebrar compostos aromáticos com ataques nucleofílicos (FARIA, *et al.* 2007), alifáticos insaturados (LACKEY et al, 2006), etc, no entanto, o ozônio não é capaz de oxidar completamente compostos orgânicos devido a sua seletividade e reduzido potencial de oxidação ($E^0_{(O3/H2O)}$ = +2,07V). Já o radical hidroxila, HO[•], é altamente reativo e pode ser produzido como resultado da decomposição do ozônio, caracterizando a ocorrência dos Processos Oxidativos Avançados (POA), o qual é capaz de oxidar a matéria orgânica dissolvida a CO₂ e H₂O ($E^0_{(HO•/H2O)}$ = +2,8 V) (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Para intensificar as reações dos POA baseados na ozonização, a combinação do ozônio com metais como Mn^{2+} (MA *et al.*, 2000), Zn^{2+} e outros aditivos inorgânicos como H_2O_2 (WU *et al.*, 2008) tem sido investigado. As espécies residuais adicionadas no processo de ozonização catalítica homogênea podem ser perigosas para a saúde humana e consequentemente causar sérios problemas de poluição secundário. Uma possível solução é explorar os sítios ativos dos materiais sólidos ou propor modificações nesses substratos, e recentemente a ozonização catalítica heterogênea baseada em metais de transição também tem trazido preocupações com a contaminação secundária (FARIA et. al., 2009). Já o ferro zero valente, Fe⁰, tem sido utilizado com sucesso para remediação ambiental (MU *et al.* 2004). Levando-se em consideração a limitação da superfície de contato para transferência de massa e reações na presença do material e utilização do ferro granulado, pó ou nanoparticulado estão aumentando o interesse nesse material. Estudos recentes com ferro zero-valente

nanoparticulado têm sido publicado incluindo, por exemplo, a degradações foto-fenton do 2clorofenol e pentaclorofenol (LI *et al.* 2011). Este pode agir como um robusto doador de elétrons, e pode ser recomendado como uma alternativa em potencial para a ozonização catalítica para aplicações ambientais, já que é possível promover maior formação de radicais hidroxila, além disso, também pode haver a formação de H₂O₂, como produto intermediário (ZHANG *et al.* 2014).

O processo mediado pela reação direta com a superfície do Fe⁰ frequentemente pode levar a uma rápida formação de uma superfície, uma vez que tem sido reportado que o ferro metálico em solução é tipicamente coberto com camada hidróxidos de ferro (KLAUSEN et al. 2001) e alguns precipitados contendo ferro, que localmente impedem a transferência eletrônica afetando a reatividade deste material. Outro problema relacionado ao uso do Fe⁰, é que as nanopartículas em solução aquosa podem se aglomerar, via forças de van der Waals ou atração magnética, e gerar partículas de tamanhos milimétricos ou maiores (DONG et al. 2010), o qual pode causar a redução da área superficial e consequentemente a atividade do Fe⁰. Dopagem da superfície do ferro com metais nobres como Pt e Ag tem sido testado como um método para proteger a superfície do Fe⁰ da oxidação para remoção do Cr(VI) (RIVERO-HUGUET et al. 2009), no entanto, o alto custo e dificuldades de reciclagem podem se tornar um obstáculo para a sua aplicabilidade. Outra possibilidade é o uso de agentes surfactantes para estabilizar as nanoparticulas de Fe⁰, uma vez que esses agentes podem ser removidos por tratamentos biológicos (ALESSI et al. 2001). Um caminho mais racional recentemente desenvolvido foi a imobilização do Fe⁰ em substratos porosos, como os trabalhos publicados com resinas (SHU et al. 2010), bentonitas (LI et al. 2011), microesferas de sílica (QIU et al, 2011), etc. O suporte sólido para as nonoparticulas de Fe⁰ deve servir como um acelerador da reação para evitar a desativação ou passivação do Fe⁰ durante o período reacional.

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado (CA) é umas das tecnologias mais importantes utilizada para o tratamento de efluentes industriais (DA SILVA *et al.* 2006). Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. Essas características tornam o CA um material capaz de servir como suporte ou catalisador para reações catalíticas (BAÇAOUI *et al.* 2001). A estrutura mesoporosa permite melhor fluidez e transferência de massa para as reações catalíticas. De acordo com as vantagens acima mencionadas, o CAG é um bom candidato para material suporte do Fe⁰ para a ozonização catalítica, e uma elevada eficiência desse material é esperada. Apesar disso, poucos estudos foram publicados até a presente data sobre esta possível aplicação do

CAG como material suporte do Fe⁰ para ozonização catalítica (NIE *et al.* 2012, ZHANG *et al.* 2014).

Neste estudo, nanopartículas de ferro zero-valente foram sintetizadas e imobilizadas no carvão ativado granulado (CAG) formando um material hibrido para ozonização catalítica (denominado nFZV-CAG). A eficiência do nFZV-CAG foi investigada através de uma série de testes comparativos utilizando o fármaco NMS nos estudos de degradação.

III.2 MATERIAIS E MÉTODOS

III.2.1 Síntese do compósito nFZV-CAG

O procedimento para a síntese do compósito é o mesmo descrito na Seção II.2.4 do Capítulo II.

III.2.2 Remoção da NMS pelo processo O3-nFZV-CAG

O estudo de remoção da NMS em solução aquosa, empregando o compósito (nFZV-CAG) foi realizado utilizando o sistema mostrado na Figura III.1. O ozônio foi gerado por uma central geradora de ozônio IPABRAS, alimentada com ar. O gás produzido na forma de uma mistura de oxigênio e ozônio foi injetado no frasco reacional por meio de dois difusores porosos. O fluxo do gás foi mantido em 30 L min⁻¹ com produção de ozônio de 1 g h⁻¹. O frasco reacional foi operado em batelada contendo 2 L de solução à temperatura ambiente (24 ± 3 °C) com pH inicial em torno de 10,5. Alíquotas de aproximadamente 8 mL foram retiradas em tempos de 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 30; 60 e 120 min. Após realizada a coleta as amostras foram submetidas a análise química, empregando-se as técnicas de espectrofotometria de UV-Vis, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) também foi realizada.

Foi avaliado o efeito da variação da %Fe (20, 25 e 30%) denominados como 20%nFZV-CAG, 25%nFZV-CAG e 30%nFZV-CAG, da concentração inicial da NMS (12 - 50 mgL⁻¹), diferentes processos catalíticos (O₃, GAC, O₃-CAG, O₃-nFZV-CAG).

Figura III.1: Conjunto experimental utilizado para degradação da NMS, que consiste de: (1) compressor de ar; (2) dessecador; (3) ozonizador e (4) frasco reacional. Destaque em B e C dos componentes principais.



Fonte: Próprio autor

III.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.3.1 Influencia dos diferentes processos para a remoção da NMS

Para investigar a influência do nFZV-CAG para a degradação da NMS no processo de ozonização catalítica heterogênea, quatro experimentos em batelada foram realizados, os quais incluem (a) CAG (10 g L^{-1}), (b) O₃ (1 g L^{-1}); (c) O₃-CAG e (d) O₃-nFZV-CAG. Figura III.2 mostra a influência dos diferentes processos para eficiência de remoção da NMS.

Figura III.2: Eficiência de remoção da NMS pelos processos catalíticos CAG, O₃, O₃-CAG e O₃-nFZV-CAG em função do tempo. [NMS]₀ = 50 mg L⁻¹; [O₃] = 1,0 g h⁻¹. $m_{nFZV-CAG} = m_{CAG} = 10 g L^{-1}$.



A análise da Fig. III.2 revela claramente que a remoção da NMS em água foi fortemente afetada pelo tipo de processo catalítico. Observa-se que para todos os casos onde utiliza-se o ozônio (O₃ sozinho, O₃-CAG e O₃-nFZV-CAG) tem-se uma elevada remoção inicial do fármaco NMS e que após 10 min de reação obteve-se 100% de eficiência de remoção da NMS. Já para o CAG observou-se que o processo foi mais lento e atingiu-se 100% de remoção somente após 120 min de reação.

A Fig. III.3 mostra a influência tipo de processo catalítico sobre a taxa de remoção da NMS pelas e valores de k_{ap} correspondentes obtidos na Fig. III.3B são mostrados na Tab. III.1.

Figura III.3: Taxa de remoção da NMS em função do tipo de tratamento. [NMS]₀ = 50 mg L⁻¹; [O₃] = 1,0 g h⁻¹. $m_{nFZV-CAG} = m_{CAG} = 10 g L^{-1}$.



Tabela III.1: Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função do tipo de processocatalítico. [NMS]₀ = 50 mg L⁻¹; [O₃] = 1,0 g h⁻¹. $m_{nFZV-CAG} = 10 g L^{-1}$.

Processo	<i>k</i> _{ap}	R ²
	(min ⁻¹)	
CAG	4,79 x 10 ⁻²	0,997
O_3	5,32 x 10 ⁻¹	0,997
O ₃ /CAG	6,01 x 10 ⁻¹	0,999
O ₃ /nFZV-CAG	9,00 x 10 ⁻¹	0,995

Observa-se que os processos utilizados foram efetivos para remoção do fármaco, sendo que a condição em que foi empregada a ozonização e o compósito (nFZV-CAG), a remoção foi mais efetiva como mostra a figura III.3. Pode-se observar que houve remoção completa em apenas 5 minutos de reação quando comparado com a condição O_3 e CAG sozinhos. Este estudo mostra que o uso do O_3 /nFZV-CAG melhora a taxa de remoção da NMS. Como pode ser visto os resultados na tabela III.1, as constantes aumentam de 4,79 x 10⁻² para 9,0 x 10⁻¹ quando empregamos o estudo da ozonização e o compósito (O_3 /nFZV-CAG), comprovando ser um processo catalítico heterogêneo eficaz para remoção da NMS.

A Figura III.4 mostra a variação do parâmetro DQO para os diferentes processos estudados. Os resultados mostrados na Figura III.4 indicam que somente 20-30% da NMS foi degradada utilizando-se o CAG e O₃ sozinhos (t \leq 120 min). Quando aplicada a combinação dos processos O₃-CAG e O₃-nFZV-CAG os resultados foram mais satisfatórios (60-70%), apesar da cinética de degradação em t \leq 60 min para a condição de O₃-CAG ter sido mais pronunciada. Porém o processo O₃-nFZV-CAG demonstrou ser mais eficiente quando se analisa o tempo final de degradação, ou seja, 120 min representando uma mineralização de ~70% conforme mostra a Figura III.4.

Figura III.4: Variação da DQO em função do tempo de degradação para NMS em diferentes condições de tratamento. [NMS]₀ = 50 mg L⁻¹; [O₃] = 1,0 g h⁻¹. $m_{nFZV-CAG} = m_{CAG} = 10 g L^{-1}$.



Essa eficiência pode ser atribuída ao processo de eletrólise interna, o Fe⁰ pode dar origem ao Fe²⁺. Já durante o processo de ozonização, o O₃ produz espécies oxidantes como H₂O₂, que podem reagir com o O₃ formando radical hidroxila de acordo com a eq. (III.1). Além disso, quando estes dois processos são realizados de maneira simultânea, o Fe²⁺ e H₂O₂ formam o reagente de Fenton que contribui para o aumento da oxidação de acordo com as equações I.54 a I.59 apresentadas no capítulo I (seção I.5.3), e em condições aeróbias e alcalina o Fe⁰ forma hidróxido de ferro (Fe(OH)₃), o qual possui capacidade de adsorção. Como pode ser observado o processo catalítico heterogêneo O₃-nFZV-CAG contribui para redução da DQO quando comparado aos outros processos. Portanto, essa combinação pode ser um método promissor para o tratamento de águas residuais (PAN *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2015).

$$H_2O_2 + 2O_3 \longrightarrow 2OH + 3O_2$$
 (III.1)

A Figura III.5 mostra a variação do valor de pH durante as diferentes condições experimentais. Observa-se uma diminuição do pH em todos os casos. Essa variação é um indicio de que houve formação de ácidos carboxílicos durante a reação(ZHANG *et al.*, 2004). Este resultado está em concordância com os dados de DQO, uma vez que pode-se relacionar que houve degradação da molécula e formação de subprodutos.

Figura III.5: Variação do valor de pH do meio reacional com o tempo de tratamento. $[O_3] = 1 \text{ g h}^{-1}$; $[NMS]_0 = 50 \text{ mg } L^{-1}$.



III.3.2 Efeito da %nFZV presente no compósito para remoção da NMS

A Figura III.6 mostra a eficiência de degradação da NMS em diferentes %nFZV suportado sobre o carvão ativado granulado e a Tab. III.2 mostra as constantes de velocidade heterogênea em função da %nFZV suportado no CAG. Pode-se observar não há aumento da eficiência com o aumento da %nFZV, no entanto, observa-se que o processo de remoção aumenta até 25%nFZV-CAG e posteriormente tem uma queda para a 30%nFZV-CAG.

Figura III.6: Influência do conteúdo de nFZV no compósito nFZV-CAG no processo de ozonização heterogênea da NMS. [NMS]₀ = 50 mg L⁻¹; [O₃] =1 g h⁻¹; $m_{nFZV-CAG} = 10$ g L⁻¹; $T = 24 \pm 3$ °C.



Tabela III.2: Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função da %nFZV suportado no CAG. [NMS]₀ = 50 mg L⁻¹; [O₃] = 1,0 g h⁻¹; $m_{nFZV-CAG}$ = 10 g L⁻¹.

%nFZV-CAG	k_{ap}	R ²
	(min ⁻¹)	
20%nFZV-CAG	6,01 x 10 ⁻¹	0,990
25%nFZV-CAG	6,75 x 10 ⁻¹	0,994
30%nFZV-CAG	4,48 x 10 ⁻¹	0,993

De acordo com a Fig. III.7, observa-se que quando a dose aumenta de 20 para 25 e para 30%, a eficiência de degradação diminui em cerca de 20%. Seria o esperado que com o aumento do conteúdo de Fe^0 suportado no CAG (10 g L⁻¹) ocorresse maior eficiência na degradação de NMS, porém não houve devido ao excesso de Fe^0 que consiste numa mudança na área de superfície, além de bloquear os poros do CAG, impedindo o seu contato com o fármaco, consequentemente, uma provável diminuição na sua remoção. Então conclui-se que a melhor porcentagem de nFZV suportado no CAG foi de 20%, a qual apresentou resultados mais satisfatórios na degradação.

Figura III.7: Porcentagem de degradação para análise de DQO com o tempo de reação para diferentes condições de tratamento. $[NMS]_0 = 50 \text{ ppm}; \text{ pH}_0 = 10,5; [O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}. [CAG] = [nFZV-CAG] = 10 \text{ g L}^{-1}.$



III.3.3 Efeito da variação da concentração inicial de NMS

A taxa de remoção da NMS em diferentes concentrações para uma dada dosagem de nFZV-CAG é mostrada na Fig.III.8. Observa-se que concentração inicial de NMS não interfere de forma significativa no processo de degradação de NMS com o compósito nFZV-CAG. Como pode ser visto, a taxa de remoção foi acima de 99% para as concentrações 12, 25 e 50, nos tempos 10, 30 e 30 min, respectivamente. Os valores de k_{ap} correspondentes obtidos são mostrados na Tab. III.3. Pode-se observar que quanto menor a concentração maior é o valor de k_{ap} . Esses resultados podem ser explicado considerando-se que em menores concentração do

fármaco há maior quantidade de radicais hidroxila e sitios ativos para adsorção comparativamente a quantidade de fármaco, o que ocasiona velocidade de remoção ligeiramente maior.

Figura III.8: Influência da concentração inicial de NMS sobre a eficiência de remoção da NMS pelo processo catalítico $O_3/nFZV$ -CAG. [NMS]₀ = 50 ppm; pH₀ = 10,5; [O₃] = 1,0 g h⁻¹. [nFZV-CAG] = 10 g L⁻¹.



Tabela III.3: Constantes de velocidade heterogênea de pseudo-primeira ordem em função da concentração inicial da NMS. $[nFZV-CAG] = 10 \text{ g } \text{L}^{-1}$.

[NMS]0	$k_{ m ap}$	R^2
$(mg L^{-1})$	(min ⁻¹)	
12	2,77 x10 ⁻¹	0,990
25	2,02 x10 ⁻¹	0,996
50	1,59 x10 ⁻¹	0,991

III.3.4 Análise teórica da taxa de remoção da NMS

Do ponto de vista teórico, o compósito nFZV-CAG pode atuar como catalisador para produção de radicais hidroxila, onde esta produção se dá nos sítios ativos do compósito e quanto maior a quantidade de sítios ativos maior a produção dos radicais hidroxila. Além disso, o nFZV pode atuar como um doador de elétrons para a NMS durante a reação que ocorre em sua superfície. Os valores da constante de velocidade cinética global aparente para o processo catalítico heterogêneo de tratamento (k_{ap}) obtidos a partir do perfil cinético de pseudo-primeira em função das variáveis operacionais estão apresentados nas Tabs. III.1 aIII.3. Em geral, verificou-se uma boa correlação linear ($r^2 > 0,99$), o que valida a utilização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de acordo com a equação a seguir.

$$ln\frac{[NMS]}{[NMS_0]} = -k_{obs} * t$$
(III.2)

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; k_{ap} é a velocidade cinética aparente para a reação heterogênea (min⁻¹)

O modelo cinético representativo para a velocidade de remoção global da NMS em solução, sob condição de batelada, pode ser descrito pela seguinte reação de velocidade (FRANCO *et al.* 2009):

$$k_{\rm ap} = k_h ([O_3][NMS]_0[nFZV-CAG]_0)^{\rm Y}$$
(III.3)

Onde $[NMS]_0$ e $[nFZV-CAG]_0$ são as concentrações iniciais de NMS e nFZV-CAG (mgL⁻¹), e k_h e Y são constante empíricas para o processo químico em particular.

O parâmetro k_h (=k_{SA} a_SZ_h) é a constante cinética heterogênea que representa a reação química que ocorre na superfície do nFZV-CAGsob perfeitas condições de mistura constante da reação química, onde (1) Z_h é o fator de frequência de colisão heterogênea, (2) k_{SA} é a constante cinética específica relacionada com a área superficial ativa do nFZV-CAG (dm³h⁻¹m⁻²) e (3) a_S é a área superficial específica média das nFZV-CAG (m² g⁻¹) (HE e ZHAO, 2008).

A análise das Eqs. III.2 e III.3 revela claramente que as mudanças experimentais em k_{ap} podem ser diretamente relacionadas com os seguintes fatores: (1) Influência das propriedades intrínsecas do nFZV-CAG; (2) A frequência de colisão entre o fármaco e as nanopartículas; (3) a área superficial específica média para o processo químico apresentado e (4) Concentração inicial do ozônio em solução aquosa.

Como apresentado nas Tabelas III.1 a III.3, o coeficiente de correlação (r^2) e o k_{ap} são dependentes das condições experimentais. Em relação ao k_{ap} , tem se valores mais elevados para as condições O₃/nFZV-CAG 20% e 25%, pois quando é aumentada a concentração de nFZV suportado no CAG, ocorre uma mudança na área de superfície destas nanopartículas, assim como também bloqueiam os poros do CAG diminuindo então, a eficiência na remoção do fármaco (XU *et al.*, 2014). Também observou-se que a concentração inicial da [NMS] provoca pouca alteração nos valores de k_{ap} , no entanto, observou-se que quanto menor a concentração, maior a velocidade de remoção do fármaco.

III.3.5 Degradação da NMS com o compósito nFZV-CAG do processo de catalítico heterogêneo

Os processos oxidativos avançados têm sido uma alternativa de grande interesse para o tratamento de matrizes contaminadas com compostos orgânicos. O radical HO[•] é uma espécie extraordinariamente reativa capaz de oxidar a grande maioria das moléculas orgânicas, causando sua mineralização ou degradação parcial. O radical HO[•] é caracterizado por sua baixa seletividade durante o ataque eletrofílico. Compostos orgânicos mais simples, como ácido acético, maleico e oxálico, acetona ou derivados simples de cloro como clorofórmio ou tetracloroetano são os compostos que apresentam uma maior resistência ao ataque eletrofílico do radical hidroxila (BIGDA, 1995). Dependendo da natureza química da espécie orgânica, são possíveis três tipos de ataque inicial: (i) Abstração de hidrogênio no caso de alcanos e álcoois; (ii) adição eletrofílica no caso de sistemas orgânicos com duplas ou triplas ligações e (iii) reação de transferência de elétrons, que é favorecida no caso de compostos halogenados ou com moléculas que apresentam grupamentos volumosos (impedimento estérico), como mostrado na Figura III.9. Figura III. 9: Reações iniciadas pelo radical hidroxila.



A Figura III.10 mostra o espectro UV-Vis obtido para as amostras tratadas em função do tempo. Pode-se observar que a banda característica de absorção da NMS em 393nm diminui gradualmente com o tempo de reação e observa-se um aumento na absorbância entre 200 e 250nm, o que provavelmente seria formação de subprodutos.

Figura III.10: Influência do tempo sobre o espectro de absorção do NMS. Em (A) $O_3/nFZV$ -CAG. [NMS]₀ = 50 ppm; pH = 10,5; [O₃] = 1,0 g h⁻¹. m_{nFZV-CAG} = 10 g L⁻¹.



A Figura III.11 mostra a variação dos cromatogramas obtidos por CLAE para NMS com o tempo de reação para o processo catalíticoO₃/nFZV-CAG a qual foi otimizada. Verificase que o pico característico para a NMS em maior tempo de retenção (\approx 11 min) desaparece com 10 min de reação, enquanto, surgem novos picos agrupados numa banda larga restando ao final da reação apenas o sinal do pico de menor tempo de retenção (\approx 4,5 min). O aparecimento destes picos mal resolvidos, possivelmente indica a formação de produtos intermediários da NMS que ainda são desconhecidos.
Figura III.11: Influência do tempo de reação sobre o cromatograma em CLAE da NMS. Condições: $[NMS]_0 = 50 \text{ mg } L^{-1}$; $[O_3] = 1,0 \text{ g } h^{-1}$; $m_{nFZV-CAG} = 10 \text{ g } L^{-1}$.



III.3.6 Mecanismos de Remoção/Degradação

Recentemente a degradação de poluentes utilizando nFZVtem se tornado uma alternativa promissora, devido vantagens de suas propriedades físicas e químicas que permitem sua aplicação para remediação ambiental. Com base nestas vantagens e sua eficiência na degradação de poluentes recalcitrantes, foi então utilizado uma combinação do processo de adsorção do carvão ativado e oxidação com ozonização e nFZV para degradação da NMS. A Figura III.12 mostra o mecanismo proposto para representar em:

- (A) A redução do Fe²⁺ a nFZV suportado sobre o carvão ativado granulado, em que permite ocorrer reações de adsorção;
- (B) Catálise heterogênea do O₃ pelo nFZV-CAG produzindo radical hidroxila: (B1) dessorvido e (B2) adsorvido;
- (C) Degradação da NMS pelo O₃e, ou HO[•]gerando subprodutos;
- (D) Adsorção dos subprodutos gerados na etapa (C) pelo compósito nFZV-CAG, podendo também ser transformados em subprodutos secundários;

(E) Reação simultânea de adsorção do fármaco e a transformação em subprodutos pela reação em superfície do carvão com O₃ e, ou OH[•] adsorvidos no nFZV-CAG.

De acordo com o mecanismo proposto acima, pode-se explicar os resultados obtidos referentes a remoção e degradação. Quando utiliza-se somente o carvão ativado granular ocorre a adsorção da molécula NMS, ou seja, ocorre um processo de transferência de fase, como observado na Fig. III12A. No caso onde utiliza-se somente o ozônio em pH básico (~12), tem-se uma elevada produção de radicais hidroxila os quais reagem com a molécula do fármaco, promovendo uma elevada remoção da mesma, no entanto, sozinho o ozônio não é eficiente para destruir os subprodutos de degradação e observa-se uma baixa taxa de degradação (Fig. III.12C). Quando há a combinação do ozônio com carvão ativado, observa-se uma elevada remoção da molécula de NMS e também elevada taxa de remoção/degradação dos subprodutos. De acordo com o mecanismo proposto (Fig. III.12D), o compósito nFZV-CAG além de favorecer a geração dos radicais hidroxila, também adsorve a molécula de NMS e os subprodutos de degradação do mesmo, aumentando assim a taxa de degradação do fármaco. Quando utiliza-se o nFZV-CAG com diferentes cargas de nFZV, observa-se que com o aumento da carga não obtém-se um aumento na taxa de degradação. Isto pode ser explicado pelo fato do nFZV bloquear os sítios de adsorção do carvão ativado. Obteve-se o melhor resultado com 20%nFZV-CAG onde o ferro-zero, juntamente com o carvão ativado, promoveram um efeito sinergético de maior produção de radicais hidroxila, juntamente com a adsorção do fármaco e dos subprodutos de degradação.



Figura III.12: Mecanismo proposto para degradação da NMS envolvendo processos de adsorção e oxidação.

Fonte: Adaptação de XIAO et al., 2015; ZIMMERMANN et al., 2012.

III.4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados pode-se concluir que os processos empregados no estudo para remoção da NMS são eficazes, sendo que o processo em que se combina O₃/nFZV-CAG mostrou-se mais eficiente levando à mineralização do fármaco. A taxa de remoção da NMS é maior devido à presença dos sítios ativos para adsorção e a produção de radicais hidroxilas.

Do ponto de vista teórico o ozônio contribui para produção de radicais hidroxila em meio básico, o que é favorável para o tratamento de efluentes. Enquanto o compósito nFZV-CAG atua como um catalisador para essa produção de radicais que ocorre nos sítios ativos do compósito, consequentemente a taxa de remoção do poluente é mais rápida.

As análises realizadas em CLAE, UV-Vis e DQO que o processo catalítico heterogêneo foi muito eficiente para remoção da NMS em meio aquoso.

III.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

ALESSI, D. S.; LI, Z. Synergistic effect of cationic surfactants on perchloroethylene degradation by zero-valent iron. **Environmental Science& Technology**, v. 35, n. 18, p. 3713-3717, 2001.

ALIDINA, M. et al. Role of primary substrate composition and concentration on attenuation of trace organic chemicals in managed aquifer recharge systems. Journal of Environmental Management, v. 144, p. 58-66, 2014.

BAÇAOUI, A. et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, v. 39, n. 3, p. 425-432, 2001.

BIGDA, R. J. Consider Fentons chemistry for wastewater treatment. Chemical Engineering Progress, v. 91, n. 12, 1995.

DA SILVA G., et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

DONG, J. et al. Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 11, p. 1741-1747, 2010.

DUTTA, K. et al. Removal of pharmaceuticals and organic matter from municipal wastewater using two-stage anaerobic fluidized membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 165, p. 42-49, 2014.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Ozonation of aniline promoted by activated carbon. **Chemosphere**, v. 67, n. 4, p. 809-815, 2007.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3–4, p. 341-350, 2009.

FRANCO, D.V.; DA SILVA, L.M.; JARDIM, W.F. Chemical Reduction of Hexavalent Chromium and Its Immobilization under Bath Conditions using a Slurry Reactor. **Water Air Soil Pollut**, v. 203: 305-315, 2009.

HE, F.; ZHAO, D. Hydrodechlorination of trichloroethene using stabilized Fe-Pd nanoparticles: Reaction mechanism and effects of stabilizers, catalysts and reaction conditions. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 84, n. 3–4, p. 533-540, 2008.

KONSOWA, A. H. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. **Desalination**, v. 158, n. 1, p. 233-240, 2003.

KLAUSEN, J.; RANKE, J.; SCHWARZENBACH, R. P. Influence of solution composition and column aging on the reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 44, n. 4, p. 511-517, 2001.

LACKEY, L. W.; MINES JR, R. O.; MCCREANOR, P. T. Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble column. **Journal of Hazardous Materials,** v. 138, n. 2, p. 357-362, 2006.

LI, Y. et al. Enhanced removal of pentachlorophenol by a novel composite: nanoscale zero valent iron immobilized on organobentonite.. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 12, p. 3744-3749, 2011.

MA, J.; GRAHAM, N.J.D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation influence of radical scavengers. **WaterResearch**, v. 34, n. 15, p. 3822-3828, 2000.

MU, Y. et al. Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 789-794, 2004.

NIE, Y. et al. Efficient Removal of Toxic Pollutants Over Fe–Co/ZrO2 Bimetallic Catalyst with Ozone. **Catalysis letters**, v. 142, n. 8, p. 1026-1032, 2012.

PAN, F. et al. Degradation of Disperse Blue E-4R in Aqueous Solution by Zero-Valent Iron/Ozone. **CLEAN – Soil, Air, Water,** v. 40, n. 4, p. 422-427, 2012.

QIU, X. et al. Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres. **Journalof Hazardous Materials**, v. 193, p. 70-81, 2011.

RIVERO-HUGUET, M.; MARSHALL, W.D. Influence of various organic molecules on the reduction of hexavalent chromium mediated by zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 76, n. 9, p. 1240-1248, 2009.

ROVANI, S. et al. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. Journal of Hazardous Materials, v. 271, p. 311-320, 2014.

SAUCIER, C. et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18-27, 2015.

SHU, H.-Y. et al. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1, p. 499-505, 2010.

SURIYANON, N.; PUNYAPALAKUL, P.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silicabased porous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 208-218, 2013.

WU, C.-H.; KUO, C.-Y.; CHANG, C.-L. Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. **Journal of Hazardous Materials,** v. 154, n. 1–3, p. 748-755, 2008.

XIAO, J. et al. Characterization of nanoscale zero-valent iron supported on granular activated carbon and its and its application in removal of acrylonitrile from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*2015;000: 1–7.

XU, C.-H. et al. Fast and Highly Efficient Removal of Chromate from Aqueous Solution Using Nanoscale Zero-Valent Iron/Activated Carbon (NZVI/AC). Water, Air, & Soil Pollution, v. 225, n. 2, p. 1-13, 2014.

ZHANG, F. et al. Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation byproducts: a comparative study using hydrolyzed C.I. Reactive Red 120. **Dyes and Pigments**, v. 60, n. 1, p. 1-7, 2004.

ZHANG, S. et al. Zero-Valent Iron Immobilized on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Heterogeneous Catalytic Ozonation of Methylene Blue as Model Compound. **CLEAN–Soil, Air, Water**, v. 42, n. 5, p. 609-616, 2014.

ZHANG, J. et al. Rapid removal of p-chloronitrobenzene from aqueous solution by a combination of ozone with zero-valent zinc. **Separation and Purification Technology**, v. 151, p. 318-323, 2015.

ZIMMERMANN, S.G. et. al. Kinetic and Mechanism investigation of the oxidation of Tramodol by Ferrate and Ozone. **Environ. Sci. Technol.**2012; 46: 876-884.