

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação em Química

Rafael Mendes Coelho

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR OBTIDO A PARTIR DE
ATAPULGITA E FERRO ZERO-VALENTE PARA DEGRADAÇÃO DE
METRONIDAZOL EM ÁGUA NA PRESENÇA DE OXONE®**

Diamantina

2019

Rafael Mendes Coelho

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR OBTIDO A PARTIR DE
ATAPULGITA E FERRO ZERO-VALENTE PARA DEGRADAÇÃO DE
METRONIDAZOL EM ÁGUA NA PRESENÇA DE OXONE®**

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

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

Diamantina

2019

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

C672o

Coelho, Rafael Mendes

Obtenção e caracterização de catalisador obtido a partir de atapulgita e ferro zero-valente para degradação de metronidazol em água na presença de Oxone® / Rafael Mendes Coelho, 2019.

139 p. : il.

Orientadora: Débora Vilela Franco

Dissertação (Mestrado Profissional – Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

1. Suporte. 2. Ferro zero-valente. 3. Remediação de águas contaminadas. I. Franco, Débora Vilela. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 540

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária Nádia Santos Barbosa, CRB6 – 3468

Rafael Mendes Coelho

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR OBTIDO A PARTIR DE
ATAPULGITA E FERRO ZERO-VALENTE PARA DEGRADAÇÃO DE
METRONIDAZOL EM ÁGUA NA PRESENÇA DE OXONE®**

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

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

Data de aprovação 20 / 08 / 2019



Prof.^a Dr.^a Débora Vilela Franco
Instituto de Ciência e Tecnologia - UFVJM



Prof.^a Dr.^a Sandra Matias Damasceno
Instituto de Ciência e Tecnologia - UFVJM



Prof. Dr. Leonardo Moraes da Silva
Departamento de Química - UFVJM

Diamantina

2019

Aos meus pais e meu irmão que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. A meus avós D.^a Maria Francisca e Sr. Onelvino Coelho (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a meus pais Maria e Tony, amados pais, que me educaram com amor e carinho, se dedicaram à minha educação como ser humano e me fizeram ser a pessoa que sou hoje. Mesmo nos momentos em que vocês precisaram ser duros, vocês fizeram isso com amor e respeito. Sempre se esforçaram para que a minha educação fosse a melhor, no entanto, a formação humana foi o que de mais importante vocês fizeram por mim. Eu só posso retribuir tentando ser o melhor filho que pais como vocês merecem ter. Sou e serei eternamente grato por tudo que vocês dedicaram a mim. Eu tenho muito orgulho de ser filho de vocês e muita admiração pelos pais que tenho. Obrigado por tudo. Amo muito vocês!

Agradeço também ao meu irmão Daniel, pela força e torcida para que o caminho que sempre trilhei fosse o menos árduo possível, pela ajuda em momentos difíceis que passamos juntos e por todos os momentos felizes juntos.

Agradeço a Deus por ter me dado saúde e inteligência para superar todas as dificuldades e conseguir chegar onde hoje estou, pela minha vida, a vida dos meus pais, familiares e amigos. O que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

A minha companheira de guerra, Wanessa L. O., por toda a paciência e amizade durante esta jornada, pelas alegrias e choros compartilhados durante esta tempestade em alto mar.

Agradeço à minha orientadora Débora Vilela Franco por todo o suporte técnico e teórico, paciência e dedicação para a conclusão deste trabalho. Muito além de ensinar é o ato de orientar, apontar a direção e ter certeza que seu discípulo irá ter sucesso em sua jornada com as diretrizes que lhe foram dadas. Obrigado pelo apoio Débora!

Aos colegas do grupo GEQAm, em especial Dilton e Telles pelo auxílio em laboratório e disposição em esclarecer minhas dúvidas durante esta jornada. Ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais pelo uso do equipamento e suporte técnico em Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Por fim, devo agradecer à minha avó, Dona Maria, por tudo o que me ensinou e apoiou durante minha vida, cada palavra de afeto e carinho. Queria agradecer também ao meu avô, Sr. Onelvino Coelho, por todas as lições de vida que pude absorver através de seus ensinamentos, o qual, infelizmente, deixou este mundo encarnado em março de 2019, cada dia sem ele na Terra está sendo uma luta constante. Mas sei que o Senhor está nos olhando através de outro espectro agora.

“Só percebemos o valor da água depois que a fonte seca.”
Provérbio popular

RESUMO

Fármacos apresentam notória periculosidade em meio aquoso, principalmente aqueles que possuem em sua estrutura molecular o grupamento nitro. Como proposta para remediação de águas contaminadas, o presente trabalho visa a remoção do fármaco nitroderivado, metronidazol (MTZ), com o uso de oxone[®] (peroximonossulfato de potássio) ativado previamente para formação de radicais sulfato no meio. A ativação foi feita com nanopartículas de ferro zero-valente (nFZV) suportado em atapulgita (ATP), um argilomineral encontrado em abundância na região Nordeste do país. As técnicas de caracterização morfológicas, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET) mostraram que o argilomineral usado como suporte é composto por filamentos que se assemelham a bastões. A união da ATP e das partículas de nFZV ocasionou em uma distribuição mais uniforme do metal sobre o suporte, reduzindo o diâmetro das partículas de nFZV. Já o composto aplicado em reação possui morfologia semelhante a óxidos de ferro, sugerindo que todo o ferro zero-valente tenha sido convertido em Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Pelas análises constitucionais e estruturais realizadas confirmaram-se as características químicas do argilomineral ATP, como a presença de silício, magnésio e alumínio, pela técnica EDS, FTIR e DRX. O mesmo também foi observado para as nanopartículas de FZV, apresentando a formação de óxidos de ferro devido a susceptibilidade a oxidação pelo oxigênio atmosférico. O mesmo não ocorre com o material ATP/nFZV-3A que, além de ter sua porcentagem de ferro drasticamente reduzida, apresenta grande formação de óxidos e compostos orgânicos adsorvidos oriundos da degradação do metronidazol. Pelos testes de degradação via espectrofotometria foram observados quais fatores experimentais influenciam de forma significativa no processo de degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS, tais como: o material suporte aplicado, o tipo de sulfato de ferro aplicado durante a síntese, o pH inicial, a quantidade de ferro suportado, a frequência de agitação, a concentração do fármaco e do compósito e a matriz líquida utilizada como solvente. Outros fatores se mostraram irrelevantes para o processo de degradação, como a oxidação pelo ar atmosférico do compósito após sintetizado ou durante a reação. Pelo experimento via Demanda Química de Oxigênio (DQO) reafirmou-se a ideia de que se trata da degradação do fármaco, não apenas sua adsorção pelo sistema ATP/nFZV/PMS. Pelos testes de fitotoxicidade envolvendo sementes de alface revelou que as moléculas geradas durante a reação são, em quase todos os pontos amostrais, benéficas ao crescimento das plântulas de alface, não apresentando toxicidade identificável por este teste.

Palavras-chaves: suporte, ferro zero-valente, remediação de águas contaminadas.

ABSTRACT

Drugs present notorious dangerousness in aqueous system, especially those with nitro grouping in their molecular structure. As a proposal for the remediation of contaminated waters, the present work aims at the removal of nitroderivative drug metronidazole (MTZ), with the use of potassium oxone[®] (peroximonosulfate). However, it needs some method to be activated, forming sulfate radicals in the system, such as the use of zero-valent iron (nFZV) supported on attapulgite (ATP), a clay mineral found in abundance in the Northeast region of the country. In morphological characterization techniques, such as Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission (TEM), the characteristics of the argilomineral became evident, being composed of filaments that resemble canes. The union of ATP and FZV particles caused a more uniform distribution of the metal deposited under the support, reducing the diameter of the particles. The compound applied in reaction has morphology similar to iron oxides, suggesting that all zero-valent iron has been converted to Fe²⁺ or Fe³⁺. The constitutional techniques carried out confirmed the chemical characteristics of the ATP clay mineral, such as the presence of silicon, magnesium and aluminum, by the technique EDS, FTIR and XRD. The same was also observed for FZV nanoparticles, showing the formation of iron oxides due to susceptibility to oxidation by atmospheric oxygen. The same does not occur with the material ATP / nFZV-3A, which, besides having a drastically reduced iron percentage, presents a large formation of oxides and adsorbed organic compounds from the degradation of metronidazole. By degradation tests via spectrophotometry it was observed which experimental factors significantly influence the MTZ degradation process by the ATP / nFZV / PMS system, such as: the applied support material, the type of iron sulfate applied during synthesis, pH, the amount of iron supported, the stirring rate, the concentration of the drug and the composite and the liquid matrix used as a solvent. Other factors were irrelevant to the degradation process, such as atmospheric oxidation of the composite after synthesis or during the reaction. The experiment via Chemical Oxygen Demand (COD) reaffirmed the idea that it is the degradation of the drug, not just its adsorption by the ATP/nFZV/PMS system. Phytotoxicity tests involving lettuce seeds revealed that the molecules generated during the reaction are, in almost all sampling points, beneficial to lettuce seedling growth, showing no toxicity identifiable by this test.

Keywords: support, zero-valent iron, contaminated water remediation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura II-01: Rotas de contaminação e exposição humana a microcontaminantes	31
Figura II-02: Estrutura molecular do Oxone®	35
Figura II-03: Representação estrutural da atapulgita: detalhes da seção transversal de uma fibra	39
Figura II-04: Tipos de empacotamento das “folhas” de atapulgita	40
Figura II-05: Alguns fármacos nitrofurânicos comumente usados na medicina	42
Figura IV-01: Esquema do processo de remoção de metronidazol pelo sistema ATP-nFZV/PMS	49
Figura IV-02: Ilustração das partes principais da alface após germinação: hipocótilo, radícula e invólucro denominado semente	55
Figura IV-03: Esquema da técnica aplicada para o teste de fitotoxicidade através de sementes de alface	56
Figura V-01: Esquema do processo de formação das nanopartículas de ferro zero-valente suportadas em atapulgita, ATP/nFZV-18	57
Figura V-02: Aspectos visuais do argilomineral atapulgita (à esquerda) e nanopartículas de ATP/nFZV-18 (à direita)	56
Figura V-03: Imagens de MEV para a ATP em aumentos de 20 000 (A) e 40 000 vezes (B)	58
Figura V-04: Imagens de MET para a atapulgita em escalas de 200 (A, B), 100 nm (C) e 20 nm (D)	59
Figura V-05: Distribuição do diâmetro dos filamentos de atapulgita	60
Figura V-06: Imagens de MEV para nFZV em aumentos de 20 000 (A) e 40 000 vezes (B)	61
Figura V-07: Imagens de MET das nanopartículas de nFZV em escalas de 200 (A, B) e 100 nm (C)	61
Figura V-08: Distribuição do diâmetro das partículas de ferro zero-valente	62
Figura V-09: Imagens de MEV para ATP/nFZV-18 em aumentos de 20 000 (A), 40 000 vezes (B) e 100 000 vezes (C)	63
Figura V-10: Imagens de MET do compósito ATP/nFZV-18 em escalas de 500 (A, B), 200 (C) e 100 nm (D)	64
Figura V-11: Distribuição do diâmetro das partículas de ferro zero-valente suportadas em atapulgita no compósito ATP/nFZV-18	65

Figura V-12: Imagens de MEV para ATP/nFZV-9(A e B), ATP/nFZV-24 (C e D) e ATP/nFZV-3A (E e F) em aumentos de 20 000 e 40 000 vezes	66
Figura V-13: Difractogramas obtidos para atapulgita (A), ferro zero-valente (B), ATP/nFZV-18 (C), ATP/nFZV-9 (D), ATP/nFZV-24 (E) e ATP/nFZV-3A (F)	68
Figura V-14: Espectros de transmitância de FTIR-ATR obtidos para atapulgita (A), ferro zero-valente (B), ATP/nFZV-18 (C), ATP/nFZV-9 (D), ATP/nFZV-24 (E) e ATP/nFZV-3A (F).....	72
Figura V-15: Eficiência de remoção avaliando a influência dos materiais individualmente. Condições experimentais de $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Cada \text{ material}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	76
Figura V-16: Influência dos materiais individualmente sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Cada \text{ material}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	77
Figura V-17: Eficiência de degradação avaliando a influência da dosagem de PMS. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$...	78
Figura V-118: Influência da dosagem de PMS sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$...	79
Figura V-19: Eficiência de degradação avaliando o material suporte. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Compósito] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $[PMS] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	80
Figura V-20: Influência do material suporte sobre a taxa de degradação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Compósito] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $[PMS] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	81
Figura V-21: Eficiência de degradação avaliando a fonte de ferro durante a síntese. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	82
Figura V-22: Influência do tipo de sulfato de ferro usado durante a síntese de ATP/nFZV sobre a taxa de degradação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	83
Figura V-23: Eficiência de degradação avaliando a variação de FZV no suporte. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	85

Figura V-24: Influência do conteúdo de FZV suportado sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais de $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	86
Figura V-25: Eficiência de degradação avaliando a frequência de agitação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	87
Figura V-26: Influência da frequência de agitação sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	89
Figura V-27: Eficiência de degradação avaliando o pH inicial. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	90
Figura V-28: Influência do pH inicial sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	91
Figura V-29: Eficiência de degradação avaliando a concentração de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	92
Figura V-30: Influência do oxigênio atmosférico sobre a taxa de degradação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	93
Figura V-31: Eficiência de degradação avaliando a concentração de ATP/nFZV. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	94
Figura V-32: Influência da concentração de ATP/nFZV sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	95
Figura V-33: Eficiência de degradação avaliando o reuso do catalisador. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	96
Figura V-34: Influência do reuso do catalisador sobre a taxa de degradação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	98
Figura V-35: Eficiência de degradação avaliando o envelhecimento do composto ATP/nFZV. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	99

Figura V-36: Eficiência de degradação avaliando a concentração de MTZ. Condições experimentais: $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$..	101
Figura V-37: Influência da concentração de MTZ sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	102
Figura V-38: Eficiência de degradação avaliando a matriz líquida. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	103
Figura V-39: Influência da matriz líquida sobre a taxa de degradação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	104
Figura V-40: Eficiência de degradação avaliando a presença de sal inorgânico no meio. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	105
Figura V-41: Influência da presença de sal inorgânico no meio reacional sobre a taxa de degradação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	107
Figura V-42: Eficiência de remoção para testes de DQO sobre as condições de $[MTZ] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/NFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	108
Figura V-43: Plântula de alface após germinação: (a) folhas, (b) radícula e (c) raiz	109
Figura VIII-01: Certificado do trabalho <i>Estudo da remoção do medicamento metronidazol em meio aquoso utilizando ATP/NFZV e a influência da presença de oxone</i>	131
Figura VIII-02: Certificado do trabalho <i>Application and characterization of zero-valent iron supported on attapulgite for the removal of metronidazole in water using oxone</i>	132

LISTA DE TABELAS

Tabela II-01: Valores do potencial padrão de redução (E°) de alguns agentes oxidantes	34
Tabela II-02: Propriedades de argilominerais devido a sua coloração	38
Tabela V-01 – Composição química da atapulgita, nanopartículas de ferro zero-valente e ATP/nFZV 9, 18, 24 e 3A obtidas por Espectrometria por Energia Dispersiva	70
Tabela V-02: Constantes de velocidade e eficiências de remoção função do material utilizado sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Cada \text{ material}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	76
Tabela V-03: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da dosagem de PMS. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	80
Tabela V-04: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do suporte aplicado sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Compósito] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $[PMS] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	82
Tabela V-05: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do tipo de sulfato de ferro usado durante a síntese de ATP/nFZV. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	83
Tabela V-06: Eficiência de degradação e constantes de velocidade de pseudo primeira ordem em função do conteúdo de FZV. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	87
Tabela V-07: Eficiência de degradação e constantes de velocidade de pseudo primeira ordem em função da frequência de agitação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	88
Tabela V-08: Eficiência de degradação e constantes de velocidade de pseudo primeira ordem em função do pH inicial. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	90
Tabela V-09: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do oxigênio atmosférico sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	93

Tabela V-10: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da [ATP/nFZV]. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	96
Tabela V-11: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do avaliando o reuso do catalisador. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	97
Tabela V-12: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do envelhecimento do material ATP/nFZV. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	100
Tabela V-13: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da concentração de MTZ. Condições experimentais: $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	102
Tabela V-14: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da matriz líquida. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	105
Tabela V-15: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da presença de sal inorgânico no meio reacional. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	106
Tabela V-16: Demanda Química de Oxigênio para as situações inicial e final dos experimentos	108
Tabela V-17: Porcentagem de germinação absoluta para as sementes de alface sobre as condições de $[MTZ] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/NFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	110
Tabela V-18: Crescimento médio e desvio padrão de raiz e radícula para as sementes de alface sobre as condições de $[MTZ] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/NFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATP	Atapulgita
ATP/nFZV	Nanopartículas de ferro zero-valente suportadas em atapulgita
ATR	Reflectância Total Atenuada
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratometria de Raios X
E°	Potencial padrão de redução
ED	Eficiência de Degradação
EDS	Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETDI	Estação de Tratamento de Resíduos Industriais
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FN	Fármacos Nitrofurânicos
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
FZV	Ferro zero-valente
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
JEFCA	Comitê Conjunto de Especialistas em Aditivos Alimentares
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIT	Instituto de Tecnologia de Massachusetts
MTZ	Metronidazol
nFZV	Nanopartículas de Ferro zero-valente
NORMAN	Rede de Laboratórios de Referência, Centros de Pesquisa e Organizações relacionadas ao Monitoramento de Substâncias Ambientalmente Emergentes
PMS	Peroximonossulfato de potássio
POA's	Processos Oxidativos Avançados
SCAN	Comitê Científico de Nutrição Animal

SFA	Sulfato de ferro amoniacal
SFH	Sulfato de ferro heptahidratado
SLC	Sílica
SUS	Sistema Único de Saúde
TD	Teste de Degradação
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
USEPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	27
CAPÍTULO II – REFERENCIAL TEÓRICO	31
II.1 Tratamento de efluentes: biológicos, físicos e físico-químicos.....	31
II.2 Radicais sulfato aplicados na degradação de microcontaminantes	34
II.3 Atapulgita como suporte para partículas de ferro zero-valente.....	37
II.4 Fármacos nitrofurânicos	40
CAPÍTULO III – OBJETIVOS.....	45
III.1 Objetivo geral.....	45
III.2 Objetivos específicos	45
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E PROTOCOLO EXPERIMENTAL	47
IV.1 Reagentes	47
IV.2 Equipamentos e materiais	47
IV.3 Síntese do material ATP/nFZV e seus precursores	47
IV.4 Caracterização do sistema ATP/nFZV e materiais precursores	48
IV.5 Remoção de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS via espectrofotometria	49
<i>IV.5.1 Estudo da remoção aplicando separadamente os materiais utilizados no estudo .</i>	<i>50</i>
<i>IV.5.2 Efeito da dosagem de PMS na remoção de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS</i>	<i>50</i>
<i>IV.5.3 Análise do material utilizado para o suporte das partículas de nFZV.....</i>	<i>50</i>
<i>IV.5.4 Efeito do tipo de sulfato de ferro durante a síntese do composto</i>	<i>50</i>
<i>IV.5.5 Efeito do conteúdo de ferro suportado em ATP/nFZV</i>	<i>51</i>
<i>IV.5.6 Efeito da frequência de agitação na remoção de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS</i>	<i>51</i>
<i>IV.5.7 Efeito do pH na degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS.....</i>	<i>51</i>
<i>IV.5.8 Efeito do oxigênio atmosférico no sistema ATP/nFZV-18/PMS.....</i>	<i>51</i>
<i>IV.5.9 Variação da concentração de ATP/nFZV-18 no meio.....</i>	<i>52</i>
<i>IV.5.10 Reuso do catalisador</i>	<i>52</i>

<i>IV.5.11 Efeito do envelhecimento do compósito sobre a eficiência de degradação de MTZ.....</i>	<i>52</i>
<i>IV.5.12 Efeito da concentração do fármaco metronidazol</i>	<i>52</i>
<i>IV.5.13 Efeito da matriz líquida sobre o sistema ATP/nFZV-18/PMS</i>	<i>52</i>
<i>IV.5.14 Efeito da presença de sal inorgânico na solução reacional</i>	<i>53</i>
IV.6 Análises da taxa de remoção de grupos cromóforos das amostras de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS	53
<i>IV.6.1 Espectroscopia de UV-Vis.....</i>	<i>53</i>
<i>IV.6.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....</i>	<i>53</i>
IV.7 Análise da fitotoxicidade dos subprodutos gerados na degradação de MTZ através do sistema ATP/nFZV-18/PMS	54
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
V.1. Síntese das nanopartículas de ferro zero-valente suportadas em atapulgita.....	57
V.2. Caracterização morfológica das nanopartículas atapulgita, ferro zero-valente ATP/nFZV – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET).....	58
V.3. Análises constitucionais e estruturais – Difratomia de Raios X, Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	67
<i>V.3.1 Difratomia de Raios X (DRX) aplicada às amostras ATP, nFZV, ATP/nFZV-9, 18, 24 e 3A</i>	<i>67</i>
<i>V.3.2 Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) aplicada às amostras ATP, nFZV, ATP/nFZV-9, 18, 24 e 3A.....</i>	<i>70</i>
<i>V.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) aplicada às amostras de ATP, nFZV, ATP/nFZV-9, 18, 24 e 3A</i>	<i>71</i>
V.4. Remoção do fármaco metronidazol (MTZ) pelo sistema ATP/nFZV/PMS via espectrofotometria UV-Vis.....	74
<i>V.4.1 Influência dos materiais atapulgita, ferro zero-valente, ATP/nFZV e PMS aplicados isoladamente na remoção de MTZ.....</i>	<i>75</i>
<i>V.4.2 Influência da dosagem de PMS no processo de degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS</i>	<i>78</i>
<i>V.4.3 Influência do material suporte aplicado no processo de remoção de MTZ.....</i>	<i>80</i>
<i>V.4.4 Influência do sulfato de ferro utilizado durante a síntese.....</i>	<i>82</i>
<i>V.4.5 Efeito do conteúdo de ferro zero-valente suportado em atapulgita.....</i>	<i>84</i>

<i>V.4.6 Efeito da frequência de agitação sobre o sistema ATP/nFZV/PMS na degradação de metronidazol</i>	87
<i>V.4.7 Influência o pH inicial sobre o sistema ATP/nFZV/PMS na remoção de MTZ</i>	89
<i>V.4.8 Efeito do oxigênio atmosférico sobre o sistema ATP/nFZV/PMS</i>	92
<i>V.4.9 Estudo da variação da concentração do compósito ATP/nFZV</i>	94
<i>V.4.10 Reuso do catalisador ATP/nFZV-18</i>	96
<i>V.4.11 Efeito da oxidação do material ATP/nFZV-18 através dos dias</i>	98
<i>V.4.12 Estudo da variação da concentração inicial de metronidazol</i>	100
<i>V.4.13 Efeito da matriz líquida utilizada na degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS</i>	103
<i>V.4.14 Efeito da presença de sal inorgânico no meio reacional na degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS</i>	105
V.5. Remoção do fármaco MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS via Demanda Química de Oxigênio	107
V.6. Ensaios de toxicidade com sementes de alface Lactuca Sativa (fitotoxicidade).	109
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	113
CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
CAPÍTULO VIII – PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO	131

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Durante séculos o ciclo biogeoquímico de elementos químicos não havia sofrido perturbação, garantindo a recirculação de moléculas compostas principalmente por carbono, nitrogênio e oxigênio aos seus depósitos naturais. No entanto, com a atividade humana, este ciclo apresenta alguns desvios do seu comportamento natural, causados por dois principais fatores: (i) crescimento populacional, ligado de forma direta ao avanço da medicina, atividade agrícola e melhoria na qualidade de vida, como redes de saneamento básico e elétrica; e (ii) modelo econômico atual, o qual explorou por muitos anos os recursos naturais sem a devida cautela quanto as consequências ao meio ambiente.

Existem mais de 8 milhões de compostos quimicamente caracterizados, porém somente uma pequena parcela destes são submetidos a análises toxicológicas, já que são testes de custo elevado e demandam muito tempo. No passado, a falta de conhecimento aprofundado e técnicas que permitissem a quantificação destes compostos no meio ambiente culminou em uma exploração exacerbada sem preocupações quanto a poluição. Existem mais de 72 000 compostos químicos comerciais que perfazem cerca de 280 milhões de toneladas/ano de resíduos tóxicos lançados ao meio ambiente sem nenhum tipo de tratamento, destes apenas 10% são caracterizados toxicologicamente e somente 2% quanto a sua ação cancerígena (DODDS; WHILES, 2020; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A contaminação ambiental pode coexistir em três vias básicas, a poluição atmosférica gerada a partir da emissão de material particulado e gases; a poluição do solo, devido ao uso de pesticidas e inseticidas; e a poluição hídrica, através do lançamento de efluentes industriais e esgotos domésticos em corpos d'água. Tais formas de contaminação estão intrinsecamente ligadas ao crescimento industrial desordenado e ao adensamento populacional decorrente das últimas décadas (VIANNA, 2015).

Diante desta série de fatores surge a preocupação com o meio ambiente, um assunto de extrema importância, sendo o único tema capaz de mobilizar a sociedade em torno de uma causa comum nos últimos 60 anos. Na década de 70, um evento sediado em Paris com caráter ambiental lançou o livro “Os Limites do Crescimento”, desenvolvido pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), modelando as consequências da exploração inconsciente de recursos naturais e degradação do meio ambiente (VIANNA, 2015). Nesta obra foram relatados os fatores que determinam, ou de certa forma, limitam o crescimento: (i) população; (ii) produção agrícola; (iii) recursos naturais; (iv) produção industrial e (v) poluição (MEADOWS et al., 1972).

O consumidor por sua vez, preocupado com a temática ambiental, responsabiliza a indústria por todo o processo de manufatura do produto final, desde o insumo primário até a disposição final de resíduos gerados durante o processo. As normas e legislações também se tornaram cada vez mais restritivas quanto à disposição final e descarte de subprodutos na biosfera (SANTIAGO JR., 2010), outro aspecto importante foi a criação de programas educacionais e legislativos com dados técnicos, conscientizando a população dos malefícios gerados com a degradação do meio ambiente (MERTEN; MINELLA, 2002).

A contaminação de recursos hídricos é sem dúvidas a maior preocupação diante da poluição ambiental, tendo em vista que a água controla as condições que tornam viável a vida na Terra. De todo o volume de água do planeta, 97% está localizado em oceanos, restando apenas 3% de água doce, a qual pode ser destinada ao consumo humano. No entanto, cerca de 77% desta está presente nas calotas polares e 22% em aquíferos subterrâneos, ou seja, apenas 1% está localizada em superfícies terrestres (RESENDE, 2002).

Ao fim dos anos 80, a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA) divulgou uma lista com 129 poluentes prioritários em água doce, sendo 113 compostos orgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Dados mais recentes, fornecidos pela Rede de Laboratórios de Referência, Centros de Pesquisa e Organizações relacionadas ao Monitoramento de Substâncias Ambientalmente Emergentes (NORMAN), revelam a existência de mais de 700 contaminantes emergentes ou metabólitos destes em corpos hídricos, a maior parte identificada como fármacos, pesticidas, antibióticos e produtos de higiene pessoal (GEISSEN et al., 2015; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Estes contaminantes e outros não contabilizados provocam um decaimento considerável na qualidade da água potável, sobretudo devido ao aumento populacional, industrialização e falta de políticas públicas que visam a sua preservação (MERTEN; MINELLA, 2002).

Seguindo esta dinâmica, o monitoramento ambiental de microcontaminantes em água tornou-se objeto de estudos científicos, considerando-se que estes estão relacionados a quatro dos cinco fatores citados anteriormente pelo relatório “Os Limites do Crescimento” e também devido à periculosidade que estes compostos apresentam mesmo em concentrações ínfimas, afetando fauna, flora e vida humana. (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; VIANNA, 2015).

A contaminação de corpos hídricos pode ocorrer de três formas: (i) poluição patogênica, a qual não existe vigilância e exigências quanto à qualidade da água, sendo comum enfermidades veiculadas a mesma; (ii) poluição total, quando um corpo receptor capta uma

carga de matéria orgânica biodegradável maior que aquela que consegue ser metabolizada por ele; e (iii) poluição química, sendo esta a mais alarmante, pois consiste no uso contínuo da água e lançamento de contaminantes tóxicos, se tornando função direta do aumento populacional e do desenvolvimento industrial (ARAÚJO et al., 2017).

A poluição química é responsável pela inserção em corpos d'água de uma gama de contaminantes de origem natural ou sintética que, mesmo em concentrações consideradas baixas ($\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1}), podem causar impactos de magnitude desconhecida no crescimento, saúde e reprodução de organismos vivos, estes compostos também são chamados de Desreguladores Endócrinos (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Estes compostos podem provocar efeito prejudiciais e adversos na biota aquática e terrestre devido a sua toxicidade e genotoxicidade, tais como o desequilíbrio endócrino em animais selvagens e distinção de bactérias resistentes e patogênicas (BERTONCINI, 2008; BILA; DEZOTTI, 2003). Alguns estudos científicos apontam efeitos já pronunciados em animais e humanos, como a afeminação de peixes expostos a concentrações de ordem inferiores a 1 ng L^{-1} do hormônio 17α -estradiol (CARVALHO et al., 2009), anomalias no sistema reprodutivo de jacarés devido ao contato com o pesticida DDT (diclorodifeniltricloroetano) (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013), além da potencial causa de câncer de testículo, mama e próstata, deformidade de órgãos reprodutivos, disfunção da tireoide e alterações no sistema neurológico em seres humanos (CARVALHO et al., 2009).

Alguns grupos de compostos químicos merecem especial atenção devido a sua toxicidade, tais como metais pesados, pesticidas, hormônios humanos e animais, corantes têxteis e fármacos (EBRAHIMI; BARBIERI, 2019; RICHARDSON; TERNES, 2018). Estes últimos merecem especial destaque, pois a sua maioria pode agir como desregulador endócrino de acordo com o organismo exposto a eles (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

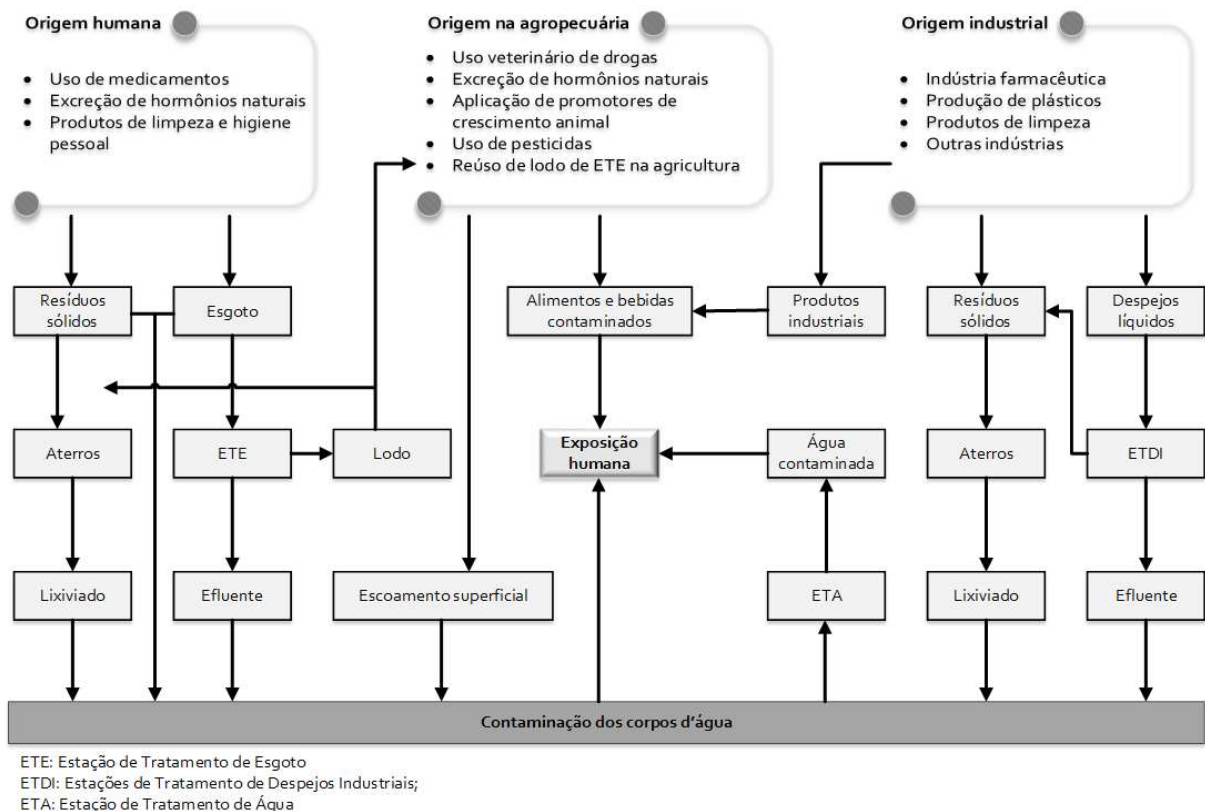
Sendo assim, existe uma procura constante por novas tecnologias para o tratamento de efluentes domésticos e industriais com custo acessível, rápidas, com menor geração de resíduos, evitando-se o acúmulo de efluentes, eficientes e seguros, sempre priorizando a preservação do meio ambiente (SPERLING, 1996; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

CAPÍTULO II – REFERENCIAL TEÓRICO

II.1 Tratamento de efluentes: biológicos, físicos e físico-químicos

O tratamento convencional de efluentes se dá principalmente por vias de degradação biológicas ou remoção física, sendo a matéria orgânica biodegradável removida através do metabolismo bacteriano e sólidos sedimentáveis removidos por força da gravidade (SPERLING, 1996). No entanto, contaminantes emergentes podem apresentar ação antibacteriana, gerando complicações na sua degradação pelos métodos convencionais (BALBINO, 2015; RICHARDSON; TERNES, 2018). Pela Figura II-01 podem ser observadas as diversas rotas de contaminação responsáveis pelo lançamento de microcontaminantes em água doce, tendo como origem a atividade humana, agropecuária e industrial.

Figura II-01: Rotas de contaminação e exposição humana a microcontaminantes.



Fonte: adaptado de Aquino; Brandt & Chernicharo, 2013.

Diversos métodos físico-químicos podem ser aplicados com o fim melhorar a qualidade final de um efluente, são os chamados tratamentos terciários, estes podem ser classificados de acordo com o mecanismo de remoção incidente (BENETOLI, 2011; BERTONCINI, 2008). Existem as Tecnologias de Transferência de Fase, nas quais o poluente

é transferido da matriz líquida para um meio sólido, principalmente por forças de adsorção, como é o caso do uso de carvão ativado, precipitação e coagulação (BRUNO, 2008).

Em contrapartida existem também as Tecnologias Destrutivas, sendo a degradação do contaminante o mecanismo principal de remoção, ocorrendo através da oxidação da matéria orgânica até a sua mineralização, são exemplos a cloração, tratamentos redutivos com partículas de ferro e Processos Oxidativos Avançados (POA's) (BRUNO, 2008). A principal diferença entre as duas tecnologias apresentadas é que na Transferência de Fase ainda é necessária uma etapa de estabilização do material sólido gerado. Etapa esta que, geralmente, é dispensável nos processos envolvendo Tecnologias Destrutivas (BERTONCINI, 2008; BRUNO, 2008).

Claramente as TD's são métodos interessantes de serem aplicados para o tratamento de águas residuárias, principalmente na presença de contaminantes potencialmente tóxicos e antibacterianos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Atualmente os chamados Processos Oxidativos Avançados estão sendo alvo de inúmeros estudos científicos, principalmente devido a geração de espécies inócuas como água, gás carbônico e material mineralizado ao final da reação, além de degradar uma ampla faixa de compostos orgânicos indiscriminadamente com o uso de fortes agentes oxidantes para tratamento e desinfecção da água (ARAÚJO et al., 2017; ARRUDA; JARDIM, 2007; DANTAS et al., 2009; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; MIRANDA, 2016; SANTIAGO JR., 2010; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O primeiro estudo envolvendo este tipo de processo é datado de 1886, um trabalho desenvolvido por De Meritens, em que ozônio foi aplicado para a desinfecção de água. Porém, somente um século depois, em 1973, o termo "Tecnologias Avançadas de Oxidação" foi aplicado em um trabalho, durante o primeiro Simpósio em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes aplicando-se ozônio em combinação a radiação ultravioleta na degradação de moléculas com o grupo cianeto em sua estrutura molecular (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Outros dois trabalhos correlatos e pioneiros envolveram a aplicação de dióxido de titânio na geração de hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água e a fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes em fases aquosa e gasosa, nos anos de 1972 e 1976, respectivamente (CAREY; LAWRENCE; TOSINE, 1976; FUJISHIMA; HONDA, 1972; GÁLVEZ et al., 2001; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Tais trabalhos provavelmente foram o *start up* para que este tipo de conhecimento se difundisse pela comunidade científica, segundo Teixeira & Jardim (2004) podem ser descritas quatro fases no desenvolvimento dos Processos Oxidativos Avançados com o decorrer dos anos.

A primeira fase seria entre 1976 e 1985, em que existem somente alguns trabalhos da área e sem aplicabilidade efetiva desta técnica. Entre os anos de 1985 e início dos anos 90

seria a segunda fase, na qual a atenção de cientistas se volta para questões ambientais e com os bons resultados dos primeiros experimentos da área os POA's surgem como um método de degradação de contaminantes absoluto. A terceira fase, em meados da década de 90, se caracteriza pela difusão de resultados insatisfatórios obtidos pela técnica, colocando em questão sua eficiência, limitações e inconvenientes. A última etapa se perfaz até os dias de hoje, sendo uma visão mais realista do método e de suas limitações que, com algumas adaptações, pode resultar em uma proposta viável e competitiva para a degradação de microcontaminantes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Com o decorrer dos anos de estudo na área alguns equívocos surgiram quanto a real essência dos POA's, levando alguns autores a afirmarem que são considerados somente aqueles que envolvem reações radicalares, outros delimitam ainda mais esta área colocando apenas os processos de oxidação através da geração de radical hidroxila como Processos Oxidativos Avançados (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; SANTIAGO JR., 2010). Radicais hidroxila podem ser gerados a partir de reações com fortes agentes oxidantes, como o ozônio e peróxido de hidrogênio, materiais semicondutores (dióxido de titânio e óxido de zinco) e ainda radiação ultravioleta (ARRUDA; JARDIM, 2007; DANTAS et al., 2009; MIRANDA, 2016; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

No entanto este tipo de tecnologia é caracterizada por degradar a maioria dos contaminantes orgânicos pela ação de fortes agentes oxidantes, gerando espécies inócuas como gás carbônico, água e compostos inorgânicos ou ainda substâncias de toxicidade mais atenuada (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; BENETOLI, 2011; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Na Tabela II-01 estão dispostos os potenciais de redução dos agentes oxidantes comumente reportados pela literatura.

São reportados pela literatura diversos trabalhos aplicando os agentes oxidantes descritos na Tabela I-01 para a remediação de águas contaminadas, como por exemplo a aplicação de espumas de dióxido de titânio dopadas com flúor para a degradação fotocatalítica de alaranjado de metila (DU et al., 2019); uso de um sistema baseado no radical hidroxila para a desinfecção de águas marítimas captadas por embarcações (BAI et al., 2018); degradação em meio aquoso de fulereno por meio de reações com peróxido de hidrogênio e radical hidroxila (OU et al., 2019); degradação de fármacos recalcitrantes por meio de radicais hidroxila gerados a partir de plasma de corona em água (BANASCHIK et al., 2018); além é claro de aplicações industriais já estabelecidas como a cloração de água para sua desinfecção, eliminando agentes patogênicos como bactérias e protozoários (DANTAS et al., 2009).

Tabela II-01: Valores do potencial padrão de redução (E°) de alguns agentes oxidantes.

Espécie química	E° (V)
Flúor, F_2	+2,87
Radical hidroxila, $\bullet OH$	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Permanganato, MnO_4^-	+1,68
Dióxido de cloro, ClO_2	+1,57
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical peridroxil, HO_2^\bullet	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23
Iodo, I_2	+0,54

Fonte: adaptado de Araújo, 2016; Atkins; Loretta, 2007; Teixeira; Jardim, 2004.

II.2 Radicais sulfato aplicados na degradação de microcontaminantes

Mesmo com alguns métodos bem sucedidos e de ampla aplicação, como a geração de radicais hidroxila na degradação de compostos orgânicos contaminantes, a busca por outros processos de oxidação é incessante devido a necessidade de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente e rápidas comparadas às técnicas convencionais (BENETOLI, 2011). O uso de radicais sulfato aponta como uma promissora alternativa de degradação de contaminantes em água de forma rápida e segura, apresentando um potencial de redução de +2,6 V, bem próximo do valor relativo ao radical hidroxila, conferindo um alto poder oxidativo diante de moléculas orgânicas (SILVA *et al.*, 2015).

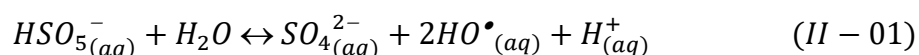
O radical sulfato pode ser obtido pela aplicação de peroxidissulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) ou peroximonossulfato de potássio (PMS), um sal triplo de fórmula química $KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ (GHANBARI; MORADI, 2017; SILVA *et al.*, 2015). Porém o primeiro composto apresenta alta toxicidade a humanos, causando irritação na pele, olhos e sistema respiratório (MULTICHEMIE, 2015). Já o peroximonossulfato de potássio, comercialmente denominado Oxone[®], como mostrado na Figura II-02, atóxico que encontra aplicação junto ao cloro para a desinfecção de piscinas e na indústria de papel para a deslignificação da celulose (GHANBARI; MORADI, 2017; WACŁAWEK *et al.*, 2016).

Figura II-02: Estrutura molecular do Oxone[®].



Fonte: adaptado de Ghanbari & Moradi, 2017.

O empecilho existente na aplicação de Oxone[®] como forma de remoção de contaminantes em água é que, isoladamente, este material não apresenta a formação de radicais sulfato no meio, somente uma pequena parcela de radicais hidroxila são gerados por reações paralelas e em uma frequência extremamente lenta (GHANBARI; MORADI, 2017; GONG et al., 2015; ZHANG et al., 2019a), a reação de formação deste radical está disposta na Equação II-01.



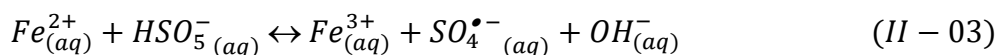
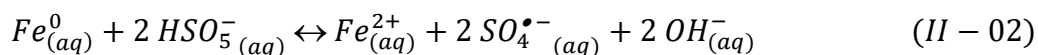
Alguns métodos são usualmente aplicados na ativação do Oxone[®], como o aumento da temperatura e radiação ultravioleta (UV) (GHANBARI; MORADI, 2017; WACŁAWEK et al., 2016). No entanto estes são processos dispendiosos, pois necessitam de altas taxas de energia, tornando o processo de custo elevado; uma alternativa é o uso de metais de transição para a geração de radicais sulfato no meio através de sua oxidação (GHANBARI; MORADI, 2017; GONG et al., 2015).

Os metais comumente aplicados são ferro e cobalto, porém também são encontrados estudos utilizando cobre, manganês e tungstênio para ativação do Oxone[®]. São reportados na literatura diversos trabalhos aplicando tais metais na degradação de contaminantes por radicais sulfato, como o uso de ferro suportado em fibras de carbono ativadas para ativação de PMS na degradação de corante vermelho RR M-3BE (GONG et al., 2015); catalisador de ferro suportado em carbono para geração de radicais sulfato na degradação de bisfenol-S (LIU et al., 2019); corrosão de ferro zero-valente (FZV) assistida por ultrassom na ativação de peroximonossulfato na degradação de rodamina-B (PANG et al., 2019); degradação de tetraciclina pela ativação de PMS com o uso de partículas de ferro zero-valente (CAO et al., 2019); cobalto suportado em carvão ativado para ativação de Oxone[®] na degradação de água contaminada por fenol (SHUKLA et al., 2010); sistema constituído de trióxido de tungstênio

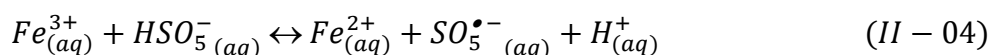
suportado em nanotubos de carbono, dissulfeto de molibdênio e prata ($WO_3@MoS_2/Ag$) para geração de radicais sulfato na degradação de bisfenol-A (ZENG et al., 2019) e diversos outros. Os metais citados anteriormente podem ser utilizados também em conjunto como a aplicação de óxido de cobalto mesoporoso dopado com ferro para ativação de PMS na degradação de ciprofloxacina (DENG et al., 2019) e o sistema constituído de carbeto de vanádio e óxido de ferro ($VC@Fe_3O_4$) para ativação de peroximonossulfato na degradação de sulfadiazina (TAN et al., 2019).

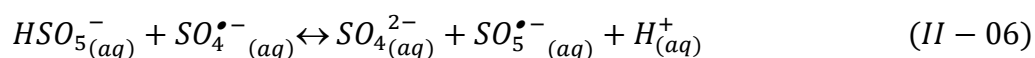
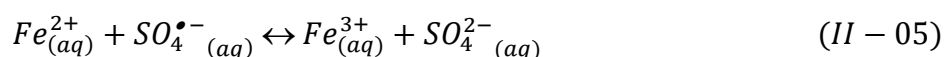
Dentre todos os metais mencionados anteriormente o ferro merece especial destaque devido a algumas características relevantes que os demais não apresentam: é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, atrás somente do oxigênio, silício e alumínio; custo relativamente baixo, tornando acessível o seu uso e atoxicidade, não causando mal a espécie humana, fauna ou flora (ARRUDA; JARDIM, 2007; SUN et al., 2014). O ferro pode ativar o peroximonossulfato seja pela oxidação de ferro metálico (Fe^0) a Fe^{2+} como nos trabalhos de Cao et al. (2019) e Pang et al. (2019) ou ainda pela oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} como relatado nos estudo de Gong et al. (2015) e Liu et al. (2019).

A ativação do oxone pela oxidação de ferro zero-valente ainda não é totalmente elucidada pela comunidade científica. Acredita-se que a decomposição acontece pela transferência de elétrons do ferro para o PMS, gerando íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} e radicais sulfato no meio, sendo este último responsável pela degradação de moléculas orgânicas em água, gás carbônico e subprodutos orgânicos de biodegradabilidade acentuada. A rota para a geração do radical sulfato proposta aqui é uma adaptação do mecanismo apresentado por Ghambari e Moradi (2017). Primeiramente o ferro zero-valente é oxidado, gerando radicais sulfato e tornando o meio básico, como descrito nas Equações II-02 e II-03.

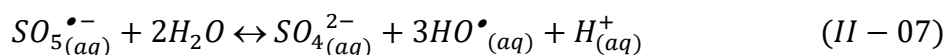


O íon férrico pode sofrer redução, ocasionando em radicais $SO_5^{\bullet-}$ e íons H^+ ou oxidação gerando íons sulfato no meio, como nas Equações II-04 e II-05, respectivamente. Além disso, o íon sulfato pode ser gerado por uma reação periférica entre o radical sulfato e o íon peroximonossulfúrico, apresentada na Equação II-06.





O radical hidroxila pode ser gerado ainda pela reação entre $SO_5^{\bullet-}$ e água, conforme demonstrado na Equação II-07, acidificando o meio.



No entanto, a ativação do peroximonossulfato aplicando-se o ferro zero-valente isolado não apresenta bons resultados na degradação de contaminantes em água, isto devido a sua baixa frequência de reação com o PMS, principalmente pela sua baixa área superficial, a qual está associada a facilidade de agregação das partículas de FZV, já que estas apresentam propriedades magnéticas, gerando grãos de tamanhos apreciáveis e área superficial extremamente reduzida (ARRUDA; JARDIM, 2007; DING et al., 2019; SUN et al., 2014). Para contornar este problema alguns métodos são sugeridos por autores, como a dopagem do ferro com outros metais ou o uso de material suporte na síntese do catalisador, ambas as técnicas se mostram eficientes na ativação do PMS (SUN et al., 2014).

II.3 Atapulgita como suporte para partículas de ferro zero-valente

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), o Brasil é o terceiro maior produtor de bauxita e ferro do mundo, sendo responsável por cerca de 14% de toda a produção mundial por ano. Além disso, o Brasil também está entre os 10 países que mais extraem cromo (2%), kaolin (7%), rochas de fosfato (3%), níquel (5%), latão (4%) e tungstênio (0,4%) (IBRAM, 2014). Juntamente a esta atividade mineradora, reconhecida internacionalmente, ocorre a extração de vários submateriais com baixo valor agregado, sobretudo minerais argilosos (BRANCO, 2008). Os argilominerais são o produto final de uma série de fenômenos denominado intemperismo, de origem física, química ou biológica, que nada mais é que a ação erosiva de rochas aliada ao transporte destas para depósitos naturais subterrâneos (BACK; MANDARINO, 2008).

A intensidade da ação intempérica está intrinsecamente ligada ao clima da região, sendo mais acentuada em locais de clima úmido, sendo responsável pela formação de argilominerais de diferentes aspectos e propriedades físico-químicas, como a dolomita, feldspato, quartzo, sepiolita, caulinita e outros (BRANCO, 2014). Minerais argilosos

apresentam algumas características físico-químicas interessantes como o reduzido tamanho de partículas, geralmente inferior a 2 μm , e a morfologia dos cristais em lâminas, encontrando ampla aplicabilidade em processos catalíticos como suporte para outros materiais, principalmente devido à sua elevada área superficial por massa de material e porosidade, porém não apresentam atividade catalítica apreciável em sua forma *in natura* (BACK; MANDARINO, 2008; BRANCO, 2008; RODRIGUES; PEREIRA; VALENZUELA-DIAZ, 2006)

Segundo Branco (2014) e Cardoso (2017) a cor dos minerais argilosos pode ser utilizada, como análise preliminar, na descoberta de alguns elementos presentes no argilomineral, a Tabela II-02 traz algumas informações constitucionais relacionadas a coloração deste materiais.

Tabela II-02: Propriedades de argilominerais devido a sua coloração.

Coloração	Grupos químicos presentes
Branca	Carbonato de cálcio ou sais solúveis como cloretos e carbonato de sódio, presença de água, pouca oxigenação e ausência de ferro, manganês, titânio e matéria orgânica.
Cinza	Predominância de Fe^{2+} , excesso de água e possível existência de óxidos de manganês ou magnetita.
Preta ou ferrugem	Elevado índice de matéria orgânica e presença de alumínio e manganês.
Vermelha	Apresentam Fe^{3+} , óxidos e hidróxidos de ferro e água em abundância.
Roxa	Provável existência de óxidos de ferro e manganês.
Verde	Compostos de ferro reduzidos, podendo conter clorita, glauconita e cobre.
Amarela	Íons ferrosos (Fe^{2+}), óxidos de ferro e água em quantidade ínfima.

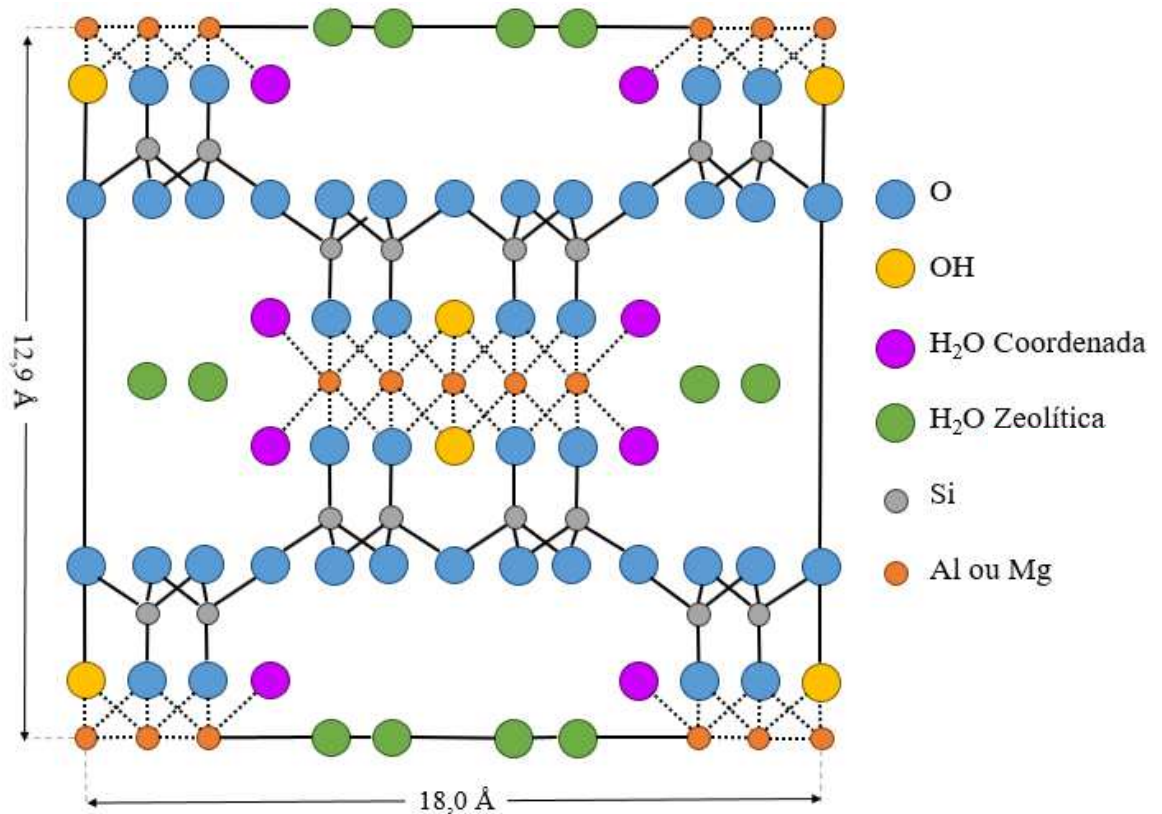
Fonte: BRANCO, 2014; CARDOSO, 2017.

Minerais argilosos são classificados por duas vias: (i) pelo modo de formação e constituição do material e (ii) de acordo com suas características físico-químicas e aplicações industriais. Segundo a classificação tecnológica ou industrial, os argilominerais podem ser separados em caulinos, bentonites, argilas comuns e fibrosas (MEIRA, 2001). Dentre estes, as denominadas argilas fibrosas apresentam elevada área superficial e baixo custo, já que o processo de beneficiamento destes são operações unitárias simples e estas são constituídas primordialmente por sepiolita e paligorsquita, dois minerais argilosos (MEIRA, 2001; OLIVEIRA, 2018; XAVIER *et al.*, 2012).

A atapulgita (ATP) é a designação comercial do silicato alumino-magnesiano fibroso constituído principalmente por paligorsquita, de massa molar de cerca de 832,8 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e fórmula química $\text{R}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo R o cátion Mg^{2+} , podendo ser substituído

por Al^{3+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , tal substituição depende das condições do solo do qual o argilomineral é extraído (COSTA, 2011; OLIVEIRA, 2010; XAVIER *et al.*, 2012). Em sua estrutura cristalina existem átomos de silício, oxigênio, hidrogênio, magnésio e alumínio (RIBEIRO, 1996; XAVIER *et al.*, 2012), a representação de sua estrutura pode ser observada na Figura II-03.

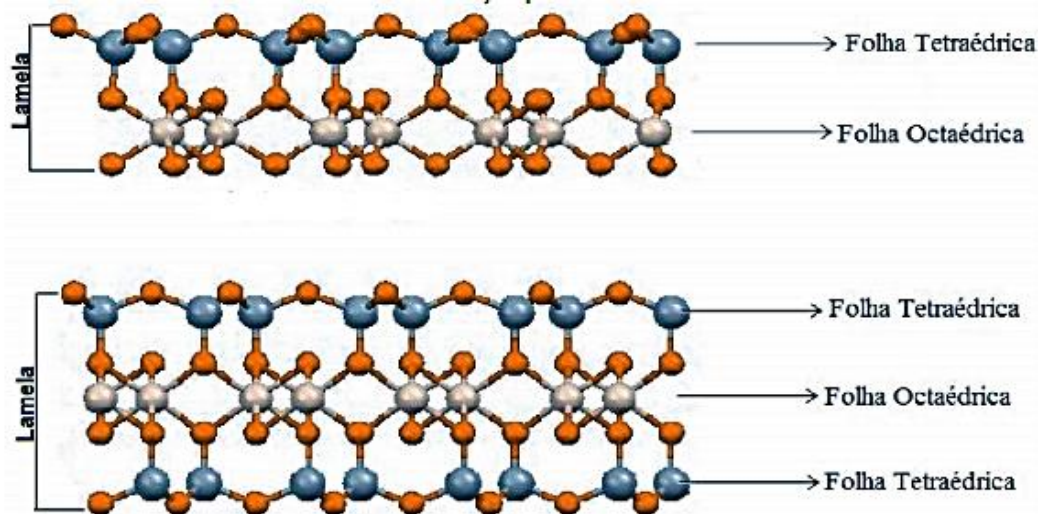
Figura II-03: Representação estrutural da atapulgita: detalhes da seção transversal de uma fibra.



Fonte: adaptado de Xavier *et al.* (2012).

Esta estrutura, comumente chamada de “folha”, pode apresentar conformação tetraédrica e octaédrica em seu empacotamento, podendo adotar a razão 1:1 ou 2:1, folha tetraédrica:folha octaédrica (SANTOS, 2015; SILVA, 2011), como ilustrado na Figura II-04.

Figura II-04: Tipos de empacotamento das “folhas” de argilomineral



Fonte: SANTOS, 2015.

Estes blocos formados recebem o nome de lamelas e a distância entre eles é denominada distância interlamelar (SANTOS, 2015). Esta distância pode ser encontrada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão com o advento de imagens em alta resolução e auxílio de softwares próprios para análise de imagem (SILVA et al., 2000; SILVA, 2011).

A atapulgita é encontrada em zonas áridas e semiáridas ao redor do globo terrestre, no Brasil sua incidência maior é na região Nordeste, sobretudo no estado do Piauí (XAVIER et al., 2012). Atualmente sua aplicação industrial é discreta e limitada a suas propriedades descorante, clarificante, adsorvente e filtrante, além de servir também como carreador de pesticidas e como agente reológico em fluidos de perfuração (GIMENES; BERTOLINO, 2012; OLIVEIRA, 2018). Porém, tal argilomineral encontra grande aplicabilidade como suporte para partículas de ferro como representado no estudo de Ding e colaboradores (2019) em que a atapulgita é aplicada como suporte para nanopartículas de ferro zero-valente na ativação de PMS para degradação do herbicida quinclorac ou ainda a aplicação de ATP como suporte para FZV e níquel na degradação de éteres difenílicos (LIU et al., 2015) e remoção de Cr(VI) em solução aquosa (ZHANG, et al., 2019).

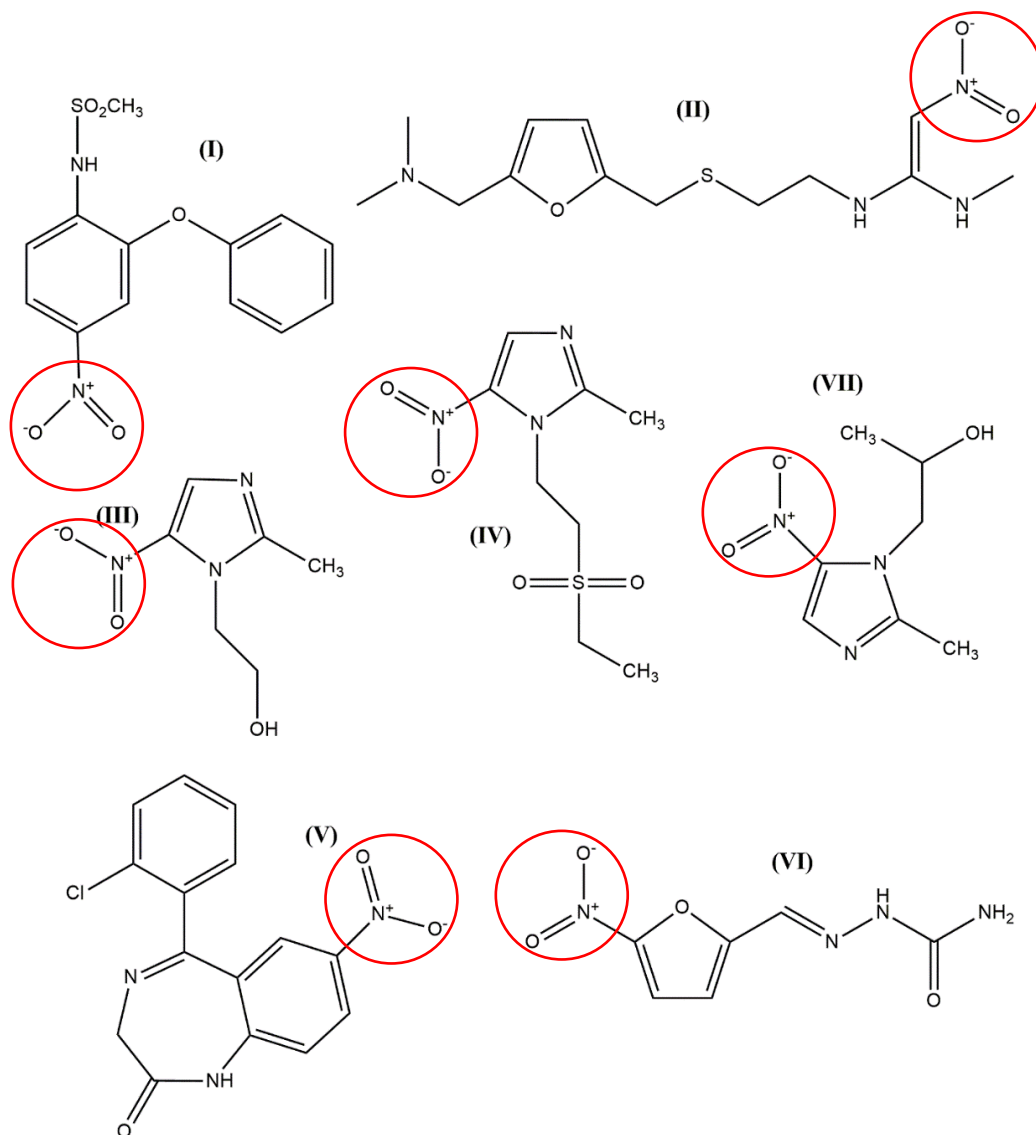
II.4 Fármacos nitrofurânicos

Fármaco é definido como toda substância química, sintética ou natural, que é aplicada na prevenção, diagnóstico, tratamento de sintomas e doenças, seja em seres humanos ou em animais (SILVA, 2017). A contaminação hídrica por medicamentos envolve a atividade humana, seja a nível industrial ou doméstica, como é o caso do descarte inadequado em pias,

vasos sanitários e em solo ou ainda pela urina lançada em canais de esgoto, a qual pode conter, além do princípio ativo do fármaco, metabólitos deste (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; COSTA; MOREIRA, 2017).

Os chamados fármacos nitroderivados ou nitrofurânicos (FN) são aqueles que possuem em sua composição molecular o grupamento nitro (BOSQUESI et al., 2009; GUIDO et al., 2005). Os primeiros fármacos nitrofurânicos são datados de cerca de 60 anos atrás e apresentam potencial mutagenicidade e carcinogenicidade, além da alta resistência ao tratamento convencional de efluentes, devido ao seu poder antibacteriano, que impede a sua degradação por vias biológicas (BOSQUESI et al., 2009; PAULAI; SERRANO; TAVARES, 2009).

Diversas instituições internacionais relacionada a saúde humana e animal, como a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), Comitê Conjunto de Especialistas em Aditivos Alimentares (JEFCA) e o Comitê Científico de Nutrição Animal (SCAN), reportam estudos envolvendo fármacos nitrofurânicos afirmando a ação degradativa de DNA através de reduções químicas, degradação esta que está diretamente ligada ao desenvolvimento de câncer e mutações genéticas (BOSQUESI et al., 2009; SANTOS, 2009). Existem diversos medicamentos que são tipicamente usados pela população que apresentam este tipo de toxicidade, sobretudo em meio aquoso, como a nimesulida (I), ranitidina (II), metronidazol (III), tinidazol (IV), clonazepam (V), nitrofurural (VI) e secnidazol (VII), a estrutura molecular destes compostos está disposta na Figura II-05, em destaque o grupo nitro em cada composto.

Figura II-05: Alguns fármacos nitrofurânicos comumente usados na medicina.

Fonte: adaptado de Bosquesi *et al.*, 2009.

Os fármacos nitrofurânicos estão incluídos em diversas classes terapêuticas, sendo aplicados como anti-infecciosos em geral, tratamentos no aparelho digestivo e metabolismo, sistema cardiovascular, sistema nervoso central e dermatologia. Sendo responsáveis pela movimentação de cerca de 34 bilhões de reais no mercado nacional, gerando um total de 2,5 bilhões de comprimidos comercializados (ANVISA, 2017). Logo, grande parte destes medicamentos possuem como destino final corpos d'água, seja pelo descarte inadequado ou excreção humana e animal, sendo possível também a formação de metabólitos do princípio ativo do fármaco.

Dos medicamentos citados anteriormente, os mais comuns utilizados pela população são a nimesulida (utilizada no combate de dores, febre e processos inflamatórios), ranitidina (aplicada no tratamento de úlceras e esofagite) e metronidazol (utilizada contra

giardíase, amebíase, tricomoníase e vaginites) (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013a; CHOLERTON et al., 1984; DE ARMAS et al., 2009; VOLLHARDT et al., 1990). A degradação destes compostos em água é de suma importância, pois estes apresentam ação antibacteriana e toxicidade de efeitos desconhecidos em fauna, flora e seres humanos (PAULAI; SERRANO; TAVARES, 2009).

O metronidazol (2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)etano) ou MTZ é um antibiótico aplicado no tratamento infecções causadas por bactérias e protozoários anaeróbios (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013a; DONADUZZI, 2018) pertencente a classe dos fármacos nitrofurânicos, sendo comercializado na forma de comprimido, gel vaginal e solução injetável, correspondendo ainda pelos nomes comerciais de Metrotix[®], Candifen[®], Trinodazol[®], Dazolston[®], Metroniflex[®], Nidazofarma[®], Metronack[®], Endonidazol[®], Hidazol[®] e outros. No Brasil, tal medicamento está disponível no Sistema Único de Saúde (SUS) mediante receita médica, sobre o nome comercial Flagyl[®] (ANVISA, 2007; BRASIL, 1999, 2003; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1998).

Concentrando-se em animais, águas de piscicultura e efluentes da indústria de carne (FARZADKIA et al., 2014), seu acúmulo em águas e sua interação com o sistema digestivo de peixes é alarmante, estudos recentes revelam os efeitos histopatológicos no tecido intestinal de peixes da espécie *Onchorhynchus mykiss* (GÜRCÜ et al., 2016). A remoção de MTZ é de essencial importância devido à sua toxicidade, potencial mutagenicidade e efeitos cancerígenos, além disso este apresenta baixa biodegradabilidade e alta solubilidade em água, sendo encontrado em águas superficiais e subterrâneas com frequência (FARZADKIA et al., 2014; GÜRCÜ et al., 2016; NADOUR; BOUKRAA; BENABOURA, 2019). Portanto, se faz necessário um sistema confiável e eficaz na remoção de metronidazol do meio ambiente.

Neste trabalho é proposta a aplicação de nanopartículas de ferro zero-valente (nFZV) suportadas em atapulgita para ativação de peroximonossulfato, gerando radicais sulfato, em meio aquoso, para a degradação do fármaco metronidazol em água.

CAPÍTULO III – OBJETIVOS

III.1 Objetivo geral

Investigar a preparação de novo compósito de ferro zero-valente nanoparticulado suportado em atapulgita e a eficiência deste na ativação de peroximonossulfato de potássio/oxone[®] para a degradação de metronidazol em água.

III.2 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização do compósito ATP/nFZV obtido a partir de atapulgita e partículas de ferro e seus precursores via morfológica (Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão), química (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X) e estrutural (Difratometria de Raios X);
- Testes de degradação e estudo cinético via espectrofotometria avaliando os seguintes parâmetros experimentais: (i) materiais aplicados separadamente (ATP, Oxone[®], nFZV e ATP/nFZV); (ii) dosagem de Oxone[®]; (iii) suporte utilizado na síntese; (iv) tipo de sulfato aplicado na síntese; (v) quantidade de ferro suportado em atapulgita; (vi) frequência de agitação; (vii) pH inicial da solução de MTZ; (viii) concentração do compósito ATP/nFZV; (ix) reuso do catalisador; (x) envelhecimento do compósito; (xi) concentração inicial do fármaco; (xii) atmosfera; (xiii) matriz líquida utilizada como solvente e (xiv) presença de sal inorgânico no meio;
- Investigar o processo de degradação de MTZ por Demanda Química de Oxigênio (DQO) via PMS e do ATP/nFZV-18, separadamente e em conjunto;
- Verificar a fitotoxicidade dos compostos gerados durante a reação.

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E PROTOCOLO EXPERIMENTAL

IV.1 Reagentes

O fármaco metronidazol (fórmula química $C_6H_9N_3O_3$, peso molecular $171,15 \text{ g mol}^{-1}$) foi obtido a partir de Sanofi-Aventis (França), o sulfato de ferro II e amônio ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) fora adquirido pela Cromoline[®] (Brasil), borohidreto de sódio, etanol, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, acetona e peroximonossulfato de potássio foram adquiridos através da Nox Lab Solutions[®] (Brasil), Dinâmica[®] (Brasil), Sigma-Aldrich[®] (Estados Unidos), Synth[®] (Brasil), J.T. Baker[®] (Brasil) e Vetec[®] (Brasil). A atapulgita utilizada no estudo foi gentilmente cedida pela empresa Geomil, situada na cidade de Guadalupe – PI. Todos os reagentes utilizados apresentam grau de pureza analítico e todas as soluções preparadas a partir deles foram feitas com água destilada obtida pelo destilador modelo BD-10L da BIOPAR (Brasil).

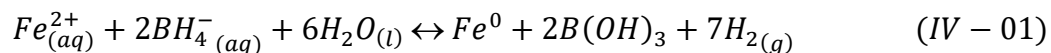
IV.2 Equipamentos e materiais

Neste trabalho fez-se uso dos seguintes equipamentos: Balança analítica da SHIMADZU modelo AY220; Mesa agitadora Orbital – IKA modelo KS 260 basic; pHmetro – Digimed modelo MD-22.; Centrífuga de bancada – Kindly modelo KC5; Sonicador/Banho – Unique modelo USC – 1400; Bomba a vácuo – Tecnal modelo TE-058; Papel filtro quantitativo JP 41 Faixa Preta diâmetro de 9 cm e poro $28 \mu\text{m}$ – Quanty; Seringas de 10 e 5 mL; Espectrofotômetro de absorção no ultravioleta/visível (UV/Vis) – Thermo Scientific modelo Genesys 105; Microscópio Eletrônico de Varredura – Tescan modelo VEGA 3; Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X – OXFORD modelo SWIFT ED; Difratoômetro de Raios X (DRX) – SHIMADZU modelo XRD-6000; Espectrômetro Vibracional na Região do Infravermelho – Varian modelo 640IR; Bloco Digestor SOLAB modelo Dry-Block 25/15, Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV, caixas plásticas Gerbox[®], câmara de germinação TECNAL TE-371-EI.

IV.3 Síntese do material ATP/nFZV e seus precursores

A síntese do composto seguiu a metodologia sugerida por Petala et al. (2013) com algumas adaptações. Foram pesados 0,834 g de sulfato de ferro amoniacal (SFA) e 0,25 g de ATP (razão molar aproximada de 7,10 mols de ferro para cada mol de atapulgita), misturou-se 4 mL de etanol e tais reagentes foram submetidos a aquecimento a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ até a total evaporação

do etanol. Em seguida adicionou-se 5 mL de uma solução 2,4 M de borohidreto de sódio cuidadosamente, a transição do ferro ligante a ferro zero valente pode ser observada na Equação IV-01.



A suspensão foi então filtrada e lavada com etanol e acetona para evaporação de vestígios de água presentes no sólido. De forma análoga, durante a síntese das partículas de ferro zero-valente isoladas seguiu-se o procedimento descrito anteriormente sem a adição de ATP na fase inicial do processo. Já a atapulgita foi utilizada sem nenhum tratamento prévio em laboratório.

Também foram realizadas algumas sínteses alternativas, tal como o uso de sílica como material suporte em substituição à atapulgita, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, aplicando-se 0,25 g de sílica e gerando o material compósito SLC/FZV e o aplicando-se sulfato de ferro heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) em substituição ao SFA. Ainda foram sintetizados dois compósitos variando-se a razão molar entre ferro e atapulgita, para tal foram empregadas a metade e o dobro da massa de SFA originalmente aplicada na síntese tomada como padrão, resultando em razões molares de 3,55:1 e 14,20:1 Fe:ATP, respectivamente.

O catalisador sintetizado por via padrão (razão molar 7,10:1, Fe:ATP) foi denominado como ATP/nFZV-18, em virtude da porcentagem de ferro presente na amostra. O mesmo pode ser aplicado aos compósitos de razão molar 3,55:1 e 14,20:1, denotados aqui como ATP/nFZV-9 e ATP/nFZV-24, respectivamente. Já o catalisador aplicado em reações de degradação do fármaco recebeu a notação ATP/nFZV-3A.

IV.4 Caracterização do sistema ATP/nFZV e materiais precursores

A morfologia superficial dos materiais foi observada por microscopia eletrônica de varredura. A distribuição e tamanho das partículas foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão no Centro de Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Para a distribuição do tamanho de partículas utilizou-se o software para análise de imagens ImageJ[®], gratuito e disponível na plataforma <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>.

As análises conduzidas no microscópio eletrônico de varredura dispensaram qualquer tratamento prévio das amostras, em contrapartida fez-se necessárias diluições em etanol para a análise em microscópio eletrônico de transmissão. Tal diluição apresenta a

finalidade de dispersar o material sobre a fita utilizada no equipamento para análise. A composição química foi estudada através de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) com o equipamento OXFORD modelo SWIFT ED.

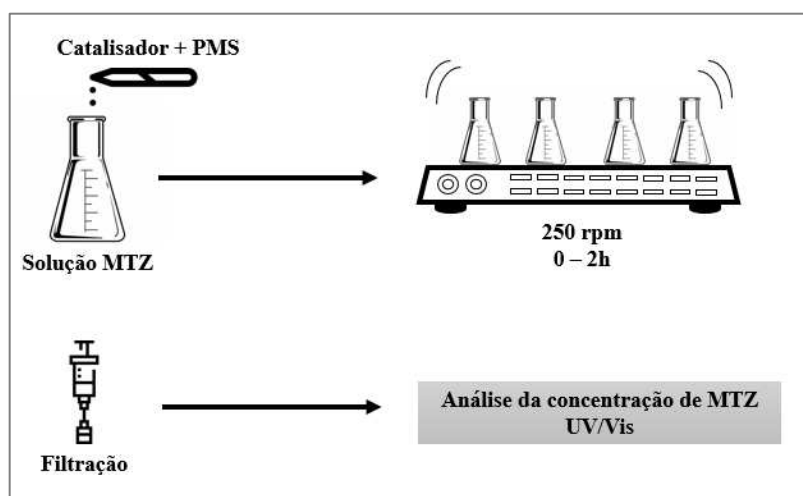
A análise de Difratoimetria de Raios X (DRX) dos compostos foi realizada utilizando-se radiação Cu-K α radiação ($\lambda = 0,15406$ nm – 40 kV e 30 mA), a uma frequência de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$ em um intervalo 2θ de 5 a 80° . O Software Crystallographica Search-Match (versão 2.0) foi utilizado para analisar a amostra.

Espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos através do módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR), as medidas foram realizadas a partir da porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 64 scans, na faixa de absorção entre 400 e 4000 cm^{-1} .

IV.5 Remoção de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS via espectrofotometria

Para a análise espectrofotométrica de remoção do fármaco pelo conjunto ATP/nFZV/PMS um sistema batelada de volume constante é acoplado a mesa agitadora sobre frequência de agitação de 250 rpm. Inseriu-se o catalisador e PMS, coletando-se amostras em tempos pré-estabelecidos (0, 3, 6, 9, 12, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos). Cada alíquota fora então submetida a um processo de filtração com auxílio de seringa e, em seguida, submetida à análise via espectrofotometria na região do UV para determinação da concentração existente de MTZ, conforme ilustrado na Figura IV-01.

Figura IV-01: Esquema do processo de remoção de metronidazol pelo sistema ATP-nFZV/PMS.



Fonte: acervo dos autores.

Vale salientar que, apesar de em todo o estudo se tratar do compósito em termo de concentração (mg L^{-1}), o sistema formado pelo solvente e pelo compósito é, na verdade uma suspensão de partículas não-estáveis, já que sem o efeito da agitação o sólido sofre decantação devido aos efeitos da gravidade.

IV.5.1 Estudo da remoção aplicando separadamente os materiais utilizados no estudo

Avaliou-se a remoção de MTZ pelos seguintes materiais: atapulgita, ferro zero-valente, ATP/nFZV-18 e PMS isolados. Os experimentos foram conduzidos de forma análoga à descrita no item anterior, com uma solução 30 mg L^{-1} de MTZ a 250 rpm e uma concentração de 300 mg L^{-1} de cada material.

IV.5.2 Efeito da dosagem de PMS na remoção de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS

Avaliou-se a dosagem de oxone entre 200 e $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ analisando o efeito da quantidade de radicais sulfato e hidroxila gerados no meio reacional, para tal análise utilizou-se uma solução 30 mg L^{-1} de MTZ, uma concentração de 300 mg L^{-1} de ATP/nFZV-18 e agitação de 250 rpm.

IV.5.3 Análise do material utilizado para o suporte das partículas de nFZV

Para fins comparativos aplicou-se um segundo material como suporte para o ferro zero-valente, a sílica. A síntese do material denominado SLC/FZV seguiu o mesmo procedimento descrito IV.3, utilizando-se uma solução 30 mg L^{-1} de MTZ, uma concentração de 300 mg L^{-1} de cada compósito, 1 mmol L^{-1} de PMS por experimento e agitação de 250 rpm.

IV.5.4 Efeito do tipo de sulfato de ferro durante a síntese do compósito

Um estudo de comparação entre o uso de sulfato de ferro amoniacal $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e sulfato de ferro heptahidratado $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ durante a síntese do material compósito também foi realizado. Os experimentos foram conduzidos em solução de MTZ 30 mg L^{-1} , $100 \mu\text{mol}$ de PMS, 300 mg L^{-1} de cada material compósito gerado e frequência de agitação de 250 rpm.

IV.5.5 Efeito do conteúdo de ferro suportado em ATP/nFZV

Variou-se a porcentagem de ferro zero-valente sobre o suporte, a qual foi determinada pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva. Para tal propósito foi utilizada a metade e o dobro da massa de SFA durante a síntese, as quais resultam em proporções molares entre ferro e atapulgita de 3,55:1 e 14,20:1, respectivamente, conforme descrito no item IV-3. Tais análises foram conduzidas em solução 30 mg L⁻¹ de MTZ, concentração de 300 mg L⁻¹ de ATP/nFZV, 1 mmol L⁻¹ de PMS e agitação de 250 rpm.

IV.5.6. Efeito da frequência de agitação na remoção de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS

Verificou-se a influência da frequência de agitação em três níveis: com a solução reacional sem movimentação e com as frequências de 100 e 250 rpm. Utilizou-se uma solução 30 mg L⁻¹ de MTZ, uma concentração de 300 mg L⁻¹ de ATP/nFZV-18 e 1 mmol L⁻¹ de PMS.

IV.5.7. Efeito do pH na degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS

Para avaliar como o pH inicial da solução de MTZ pode influenciar na cinética de reação utilizando o sistema ATP/nFZV-18 foram avaliadas três situações: pH neutro (tomando como base a água utilizada em laboratório que apresenta ligeira acidez); pH ácido (em torno de 3) e pH alcalino (em torno de 10). Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções 0,1 M de hidróxido de sódio e ácido clorídrico.

IV.5.8 Efeito do oxigênio atmosférico no sistema ATP/nFZV-18/PMS

Foi analisado também o efeito do oxigênio contido na atmosfera padrão sobre o sistema ATP/nFZV-18, sobretudo como a oxidação das partículas de ferro zero-valente influencia no processo de degradação do metronidazol. Para tal análise fora injetado continuamente gás nitrogênio na solução reacional de modo a expulsar todo o oxigênio dissolvido no meio. Os experimentos foram conduzidos em solução de MTZ 30 mg L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ de PMS, 300 mg L⁻¹ de ATP/nFZV-18 e frequência de agitação de 250 rpm.

IV.5.9. Variação da concentração de ATP/nFZV-18 no meio

Para avaliar tal aspecto experimental utilizou-se concentrações entre 100 e 300 mg L⁻¹ do compósito para a remoção de metronidazol pelo sistema ATP/nFZV-18 - PMS. Os experimentos foram conduzidos em solução de MTZ 30 mg L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ de PMS e frequência de agitação de 250 rpm.

IV.5.10 Reuso do catalisador

Uma análise necessária para caracterizar o compósito sintetizado como catalisador e não apenas um acelerador de reações é o seu reuso, sendo assim o teste de reutilização do material ATP/nFZV-18 foi conduzido em solução de MTZ 30 mg L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ de PMS e frequência de agitação de 250 rpm. Uma informação importante é que a massa inicial de ATP/nFZV-18, resultando em uma concentração de 300 mg L⁻¹, fora re aplicada nos experimentos posteriores. Os experimentos duraram 9 minutos, sendo coletados apenas os pontos amostrais em 0, 3, 6 e 9 minutos.

IV.5.11 Efeito do envelhecimento do compósito sobre a eficiência de degradação de MTZ

Uma perspectiva contemplada no presente estudo é a aplicação do material compósito após a síntese, verificando o efeito de oxidação das nanopartículas de ferro pelo oxigênio atmosférico, inativando-as. Para alcançar tal objetivo o mesmo catalisador foi testado em vários dias após a sua síntese, no decorrer de um período de quatro meses. Os experimentos foram conduzidos em solução de MTZ 30 mg L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ de PMS, 300 mg L⁻¹ de ATP/nFZV-18 e frequência de agitação de 250 rpm.

IV.5.12 Efeito da concentração do fármaco metronidazol

Verificou-se a influência da concentração inicial do fármaco MTZ na cinética reacional por meio de sua variação entre 10 e 50 mg L⁻¹, conduziu-se. Os experimentos foram conduzidos nas condições descritas anteriormente: 300 mg L⁻¹ de ATP/nFZV-18, 1 mmol L⁻¹ de PMS e frequência de agitação de 250 rpm.

IV.5.13 Efeito da matriz líquida sobre o sistema ATP/nFZV-18/PMS

Para todos os testes de degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS utilizou-se como solvente água destilada. Para simular as condições reais de aplicação do

compósito por exemplo em um sistema de tratamento de água optou-se por utilizar água coletada em diferentes pontos da cidade de Diamantina – MG, tais como do sistema de abastecimento de água do Campus JK – UFVJM, água afluyente de sistema de tratamento e água superficial coletada nas redondezas do município. Os experimentos foram conduzidos em solução de MTZ 30 mg L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ de PMS, 300 mg L⁻¹ de ATP/nFZV-18 e frequência de agitação de 250 rpm.

IV.5.14 Efeito da presença de sal inorgânico na solução reacional

Outro aspecto analisado no estudo foi a presença de sais inorgânicos no meio reacional, comumente encontrados em efluentes industriais. Neste caso aplicaram-se diferentes concentrações de cloreto de sódio em água, 20, 40 e 100 mmol L⁻¹, em conjunto ao sistema ATP/nFZV-18/PMS para a remoção de metronidazol. Também foi aplicada isoladamente a concentração de 100 mmol L⁻¹ de sal, sem a interferência do compósito ou de oxone. para avaliar a estabilidade do fármaco. Os experimentos foram conduzidos em solução de MTZ 30 mg L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ de PMS, 300 mg L⁻¹ de ATP/nFZV-18 e frequência de agitação de 250 rpm.

IV.6 Análises da taxa de remoção de grupos cromóforos das amostras de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS

IV.6.1 Espectroscopia de UV-Vis

Todos os experimentos descritos na subseção IV.6 foram acompanhados por espectrofotometria na região do ultravioleta e da luz visível. O fármaco MTZ apresenta uma banda de absorção característica das ligações da molécula em torno de 320 nm, desta forma a janela de comprimento de onda empregada para observação foi de 200 a 400 nm.

Todos os dados foram tratados utilizando o software OriginPro 8. A porcentagem da eficiência de degradação (ED) foi calculada para todos os experimentos a partir dos dados espectrofotométricos utilizando-se a Equação IV-02:

$$ED (\%) = \left(1 - \frac{Abs}{Abs_0}\right) \cdot 100 \quad (IV - 02)$$

IV.6.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para o acompanhamento da degradação do MTZ via DQO foram testados três quadros experimentais, devido ao maior tempo empregado nesta análise e consumo maior de

reagentes e energia quando comparada à técnica anterior, sendo tais situações: (i) aplicando somente o composto ATP/nFZV; (ii) utilizando apenas o agente oxidante PMS; e (iii) usando em conjunto ATP/nFZV e PMS. Os experimentos foram conduzidos em solução de MTZ 30 mg L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ de PMS, 300 mg L⁻¹ de ATP/nFZV-18 e frequência de agitação de 250 rpm.

As amostras após o processo de filtração foram submetidas a um ajuste de pH (ligeiramente maior que 11) e centrifugadas para a remoção de íons de ferro presentes no meio. O sobrenadante retirado cuidadosamente foi inserido em tubo de ensaio, previamente tratado e seco. Posteriormente foram colocadas as quantidades adequadas de dicromato de potássio em solução e ácido sulfúrico acrescido de sulfato de prata, lentamente, por se tratar de uma reação exotérmica. Após este procedimento as amostras foram submetidas a um aquecimento a 150 °C por duas horas em um digestor (HECK, 2010; MACÊDO, 2001; MORUZZI; REALI, 2012; SOUSA, 2013).

O agente titulante empregado foi uma solução de sulfato de ferro amoniacal e ferroína como indicador. Através da fórmula da Equação IV-03 realizou-se o cálculo da DQO para cada amostra, sendo *B* o volume titulante da solução de SFA para o branco (mL), *A* o volume titulante da solução de SFA para cada amostra (mL) e *C* a concentração da solução de SFA (MACÊDO, 2001).

$$DQO = \frac{(B - A) \cdot C \cdot 8000}{V_{amostra}} \quad (IV - 03)$$

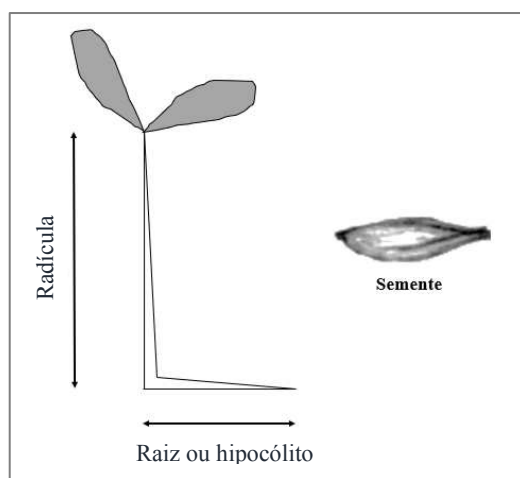
IV.7 Análise da fitotoxicidade dos subprodutos gerados na degradação de MTZ através do sistema ATP/nFZV-18/PMS

Com o propósito de verificar a fitotoxicidade de subprodutos gerados durante o tratamento de água contaminada pelo fármaco metronidazol pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS foram realizados bioensaios utilizando sementes de alface como agente indicador de compostos tóxicos. Esta técnica é baseada no fato do crescimento do hipocótilo e radícula das sementes de alface, conforme ilustrado na Figura IV-02, o qual é inibido caso existam na amostra de água compostos que apresentem toxicidade para espécies vegetais (MORALES, 2004; SOUSA, 2013).

Os ensaios seguiram uma adaptação da metodologia proposta por Garcia (2006) em seus estudos. Foi adotado o seguinte protocolo experimental: solução MTZ 30 mg L⁻¹, 1000 µmol. L⁻¹ de PMS, 300 mg L⁻¹ de ATP/nFZV-18, frequência de agitação de 250 rpm,

água destilada como matriz líquida, atmosfera padrão. As amostras coletadas nos tempos 0, 3, 6, 9, 12, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos foram submetidas ao mesmo processo de filtração descrito no item IV.6, fez-se uso de recipientes próprios para este tipo de ensaio, denominadas caixas plásticas Gerbox[®], o experimento foi realizado em triplicata para cada ponto amostral e também para o controle negativo, que no caso seria apenas água destilada.

Figura IV-02: Ilustração das partes principais da alface após germinação: hipocótilo, radícula e invólucro denominado semente.



Fonte: adaptado de Garcia, 2006.

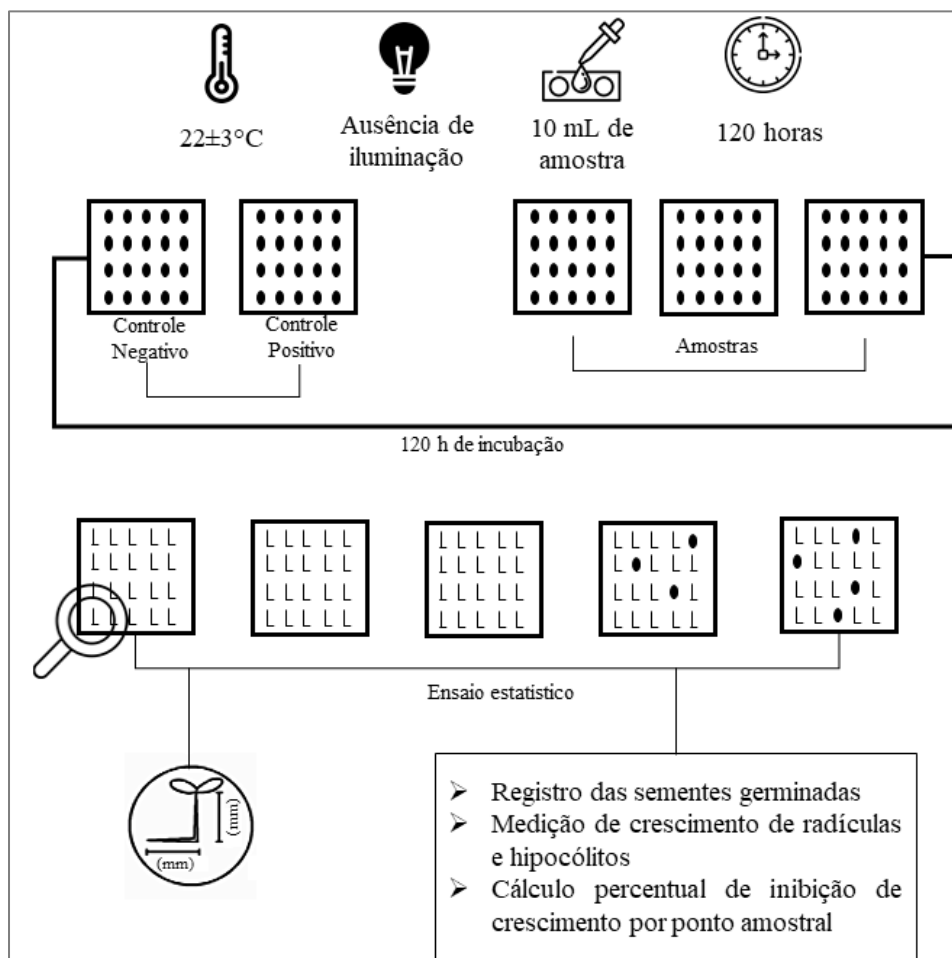
Em cada caixa plástica foi inserido um papel próprio para a germinação de sementes, em seguida o papel foi embebido com cerca de 10 mL de amostra e foram colocadas cuidadosamente vinte sementes de alface da espécie *Lactuca Sativa* – Alface Mimososa (*Salad Bowl*) sobre o papel, com espaço suficiente para o crescimento das mudas.

Após a disposição de todas as sementes os recipientes foram tampados e selados com filme plástico para evitar a perda de umidade, e incubadas por cinco dias sem iluminação, com controle rigoroso de temperatura. No terceiro dia de incubação foi adicionado volume suficiente de amostra para embebedar novamente o papel em cada Gerbox[®].

Cada amostra ao final do período de incubação foi comparada com a resposta do controle negativo (sementes submetidas à água pura), sobre as mesmas condições experimentais, exceto pela ausência do analito de interesse, o fármaco. Foi contabilizado o número de sementes germinantes, o comprimento da radícula e do hipocótilo de cada muda com o uso de paquímetro, considerando como germinação efetiva o aparecimento da raiz. Um breve resumo do procedimento realizado está disposto na Figura IV-03.

Pode ser obtido ainda a porcentagem de inibição da germinação das sementes, calculada através da média de sementes germinantes para cada ponto com relação ao número de sementes que germinaram no controle negativo, tal cálculo está melhor descrito na Equação IV-04.

Figura IV-03: Esquema da técnica aplicada para o teste de fitotoxicidade através de sementes de alface.



Fonte: acervo dos autores.

$$\%Germinação\ relativa = \frac{n^\circ\ de\ sementes\ que\ germinaram\ na\ amostra}{n^\circ\ de\ sementes\ que\ germinaram\ no\ controle} \cdot 100 \quad (IV - 04)$$

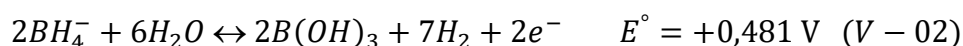
Considerando apenas as sementes submetidas ao líquido proveniente do processo de remediação de água contaminada por MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS pode ser efetuado o cálculo de germinação absoluta, com base no número de sementes germinantes e no número total de sementes aplicadas no estudo, como descrito na Equação IV-05.

$$\%Germinação\ absoluta = \frac{n^\circ\ de\ sementes\ que\ germinaram}{n^\circ\ de\ sementes\ total} \cdot 100 \quad (IV - 05)$$

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

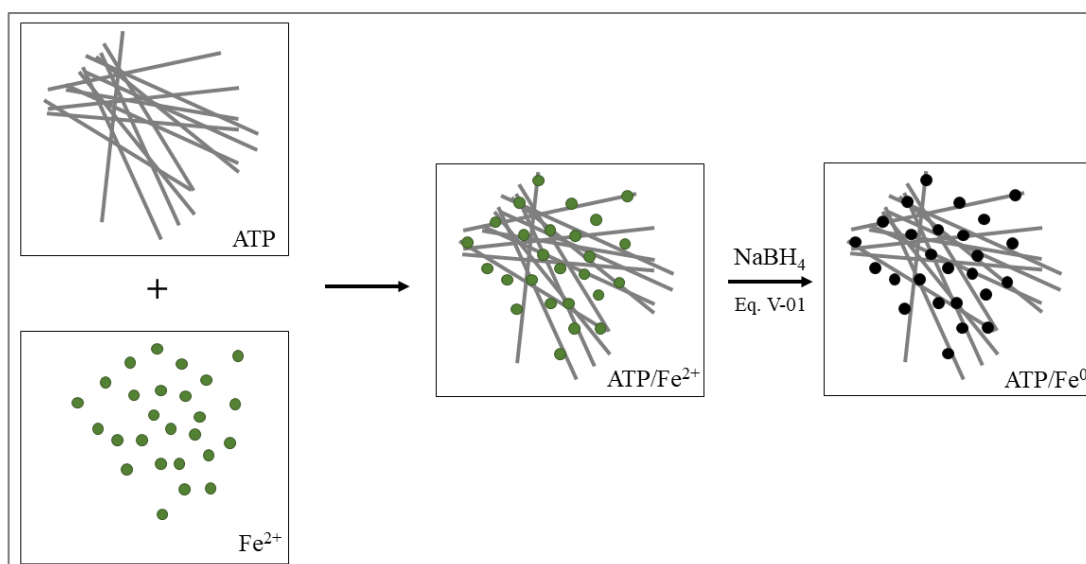
V.1. Síntese das nanopartículas de ferro zero-valente suportadas em atapulgita

As nanopartículas compósitas ATP/nFZV-18 foram sintetizadas utilizando-se o ferro, borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor e atapulgita como material suporte de área superficial elevada. Os íons ferrosos foram reduzidos a ferro metálico pela ação do íon BH_4^- , através da doação de elétrons, como nas Equação V-01 e V-02.



A atapulgita foi utilizada como meio suporte para melhor dispersão das nanopartículas de ferro zero-valente, minimizando interações magnéticas entre estas, evitando a formação de aglomerados e oxidação do material (LIU et al., 2015; ZHANG et al., 2019b), como ilustrado na Figura V-01.

Figura V-01: Esquema do processo de formação das nanopartículas de ferro zero-valente suportadas em atapulgita, ATP/nFZV-18.



Fonte: adaptado de Zeng et al. (2019) e Zhang et al (2019b).

A atapulgita aplicada no presente estudo apresenta uma coloração cinza, sendo um sólido fino com aspecto de argila seca. Já o material compósito sintetizado neste estudo é um pó negro extremamente fino e com propriedades magnéticas. Ambos os materiais estão exibidos na Figura V-02.

Figura V-02: Aspectos visuais do argilomineral atapulgita (à esquerda) e nanopartículas de ATP/nFZV-18 (à direita).

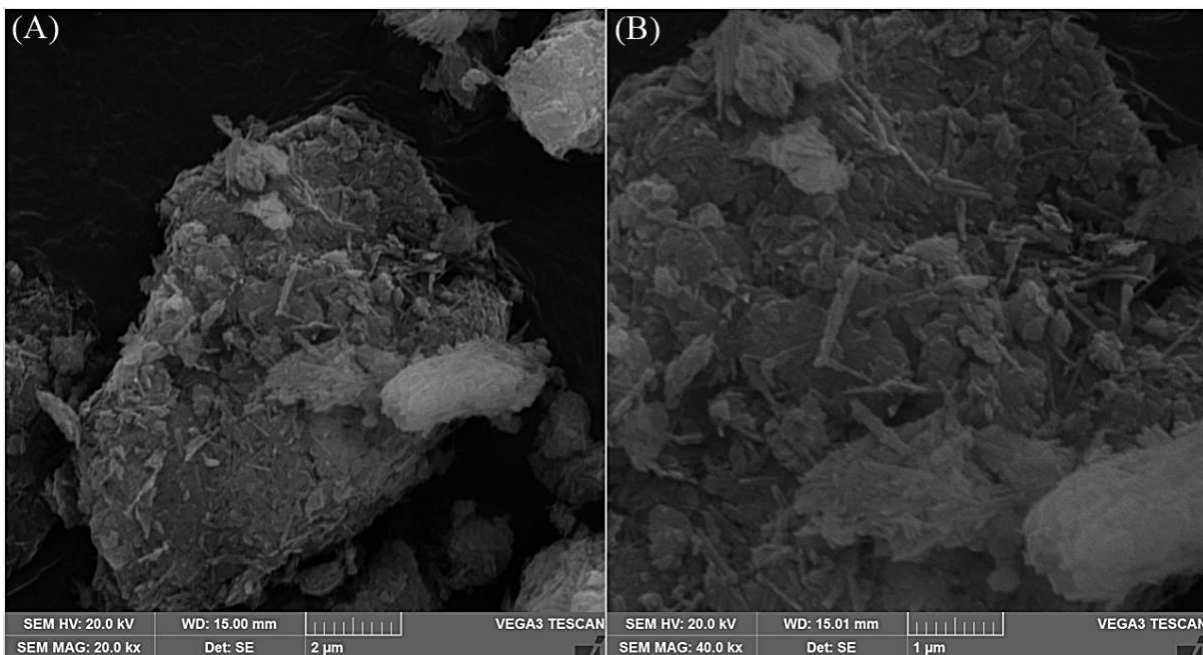


Fonte: acervo dos autores.

V.2. Caracterização morfológica das nanopartículas atapulgita, ferro zero-valente ATP/nFZV – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)

A morfologia superficial dos materiais desenvolvidos e aplicados no presente estudo foram investigadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET). Na Figura V-03 estão expostas as micrografias do argilomineral em ampliações de 20 (A) e 40 mil vezes (B).

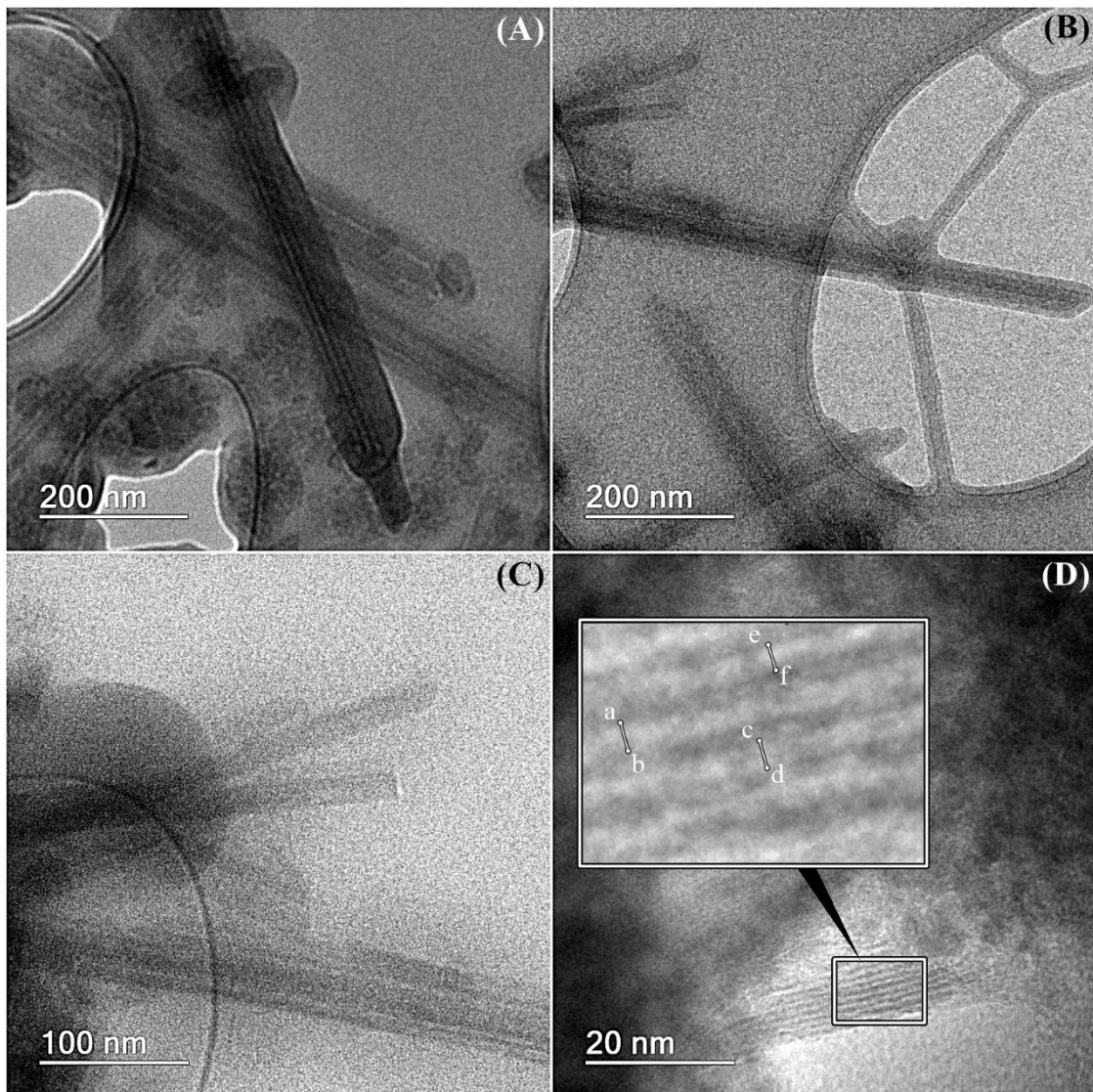
Figura V-03: Imagens de MEV para a ATP em aumentos de 20 000 (A) e 40 000 vezes (B).



Fonte: acervo dos autores.

Os aspectos morfológicos exibidos nas imagens da Figura V-03 vão de encontro aos resultados descritos pelos estudos de Oliveira; Barreto & Soares (2018); Silva; Alves & Barbosa, (2011), Xavier et al. (2012) e Costa (2011), que descrevem a atapulgita, proveniente do estado do Piauí – BR, como filamentos que se assemelham ao formato de agulhas ou bastões, com aspecto fibroso. Tal característica pode ser observada claramente na Figura V-03 (B) pelos fragmentos que revestem o grão de atapulgita. Na Figura V-04 estão exibidas as imagens em escala nanométrica obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão para as partículas do argilomineral.

Figura V-04: Imagens de MET para a atapulgita em escalas de 200 (A, B), 100 nm (C) e 20 nm (D).

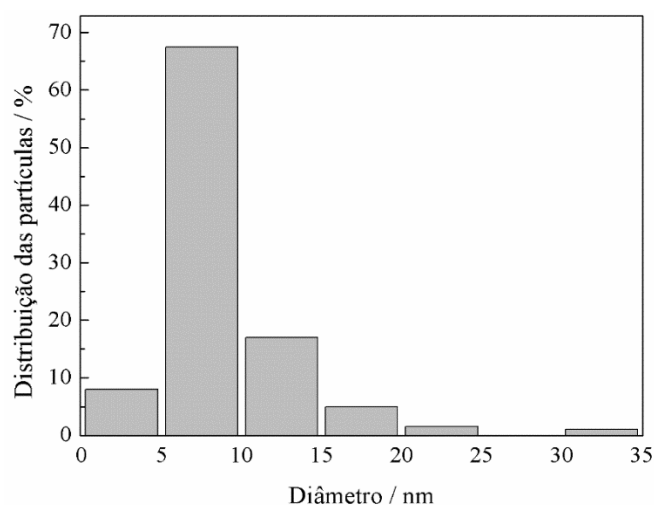


Fonte: acervo dos autores.

Pode-se aferir que o comprimento dos filamentos de atapulgita são maiores que 200 nm, tomando como parâmetro de avaliação as Figuras V-04 (A) e (B), detalhe este também

encontrado nos estudos de Zhang et al. (2019b). Já pela Figura V-04 (C) pode ser evidenciado com maior clareza que estes filamentos se agrupam formando pequenos aglomerados de comprimento macrométrico e diâmetro em escala nano. Com o uso do software ImageJ[®] é possível analisar as imagens V-04 (A) e (B), definindo distribuição do diâmetro de partículas a nível nanométrico, o gráfico contido na Figura V-05 revela que quase 70% dos filamentos de atapulgita possuem diâmetro entre 5 e 10 nm.

Figura V-05: Distribuição do diâmetro dos filamentos de atapulgita.

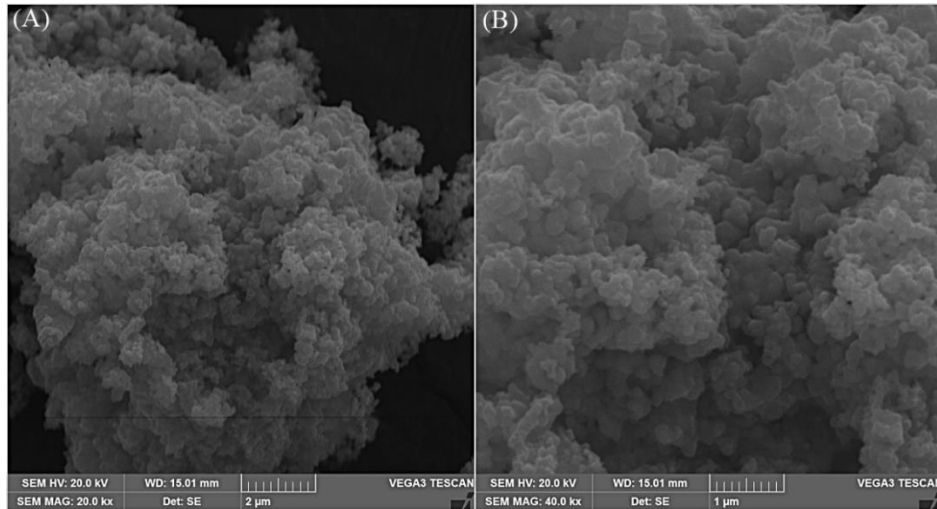


Fonte: acervo dos autores.

É possível ainda, com imagens em alta resolução obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão, obter a distância entre as lamelas de atapulgita ou distância interlamelar. Com o auxílio do mesmo software aplicado anteriormente, ImageJ[®], basta medir a distância, por exemplo, entre os pontos (a) e (b), (c) e (d) ou (e) e (f) na Figura V-04 (D). Após várias medidas pode-se aferir que a distância interlamelar da atapulgita aplicada no presente estudo está entre 5 e 8 Å. Tomando como parâmetro de comparação o estudo realizado por Silva (2011) este resultado é plausível, tendo em vista que argilominerais semelhantes à atapulgita apresentam distância interlamelar de 9 a 10 Å quando aquecidas.

As características morfológicas das nanopartículas de ferro zero-valente, denotadas aqui como nFZV, podem ser vistas pelas Figuras V-06 (A) e (B), com aumento de 20 e 40 mil vezes, respectivamente. É possível observar que existem aglomerados de partículas esféricas de tamanhos consideráveis e de área superficial aparentemente baixa. A formação desses grandes blocos de ferro zero-valente se dá pela atração magnética entre as partículas, fato este também relatado nos trabalhos de Araújo et al., (2017); Ding et al., (2019) e Tan et al., (2019).

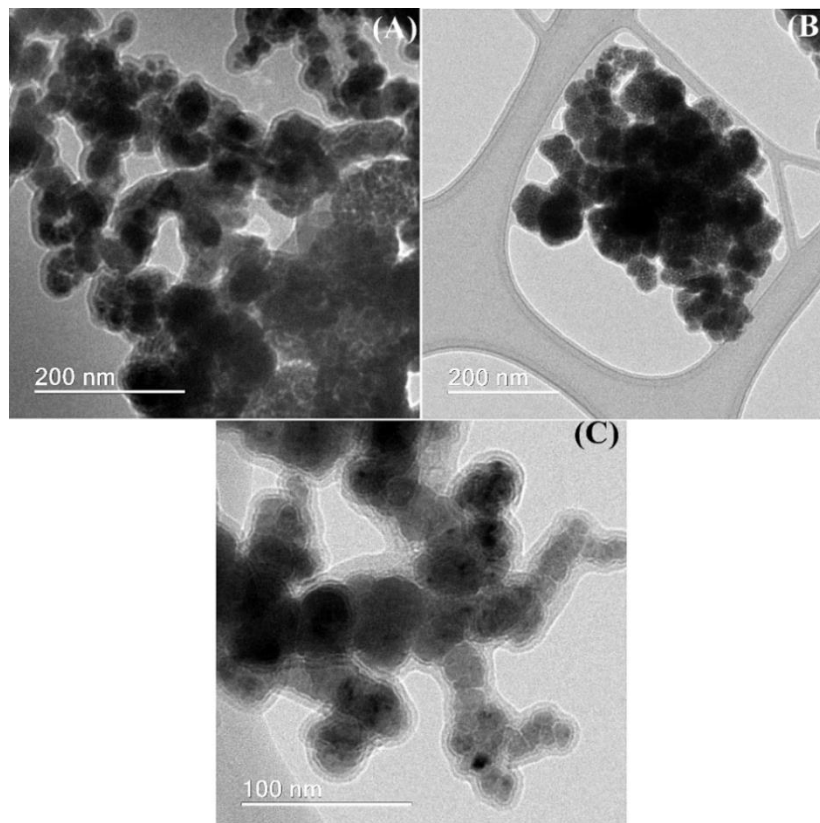
Figura V-06: Imagens de MEV para nFZV em aumentos de 20 000 (A) e 40 000 vezes (B).



Fonte: acervo dos autores.

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão destas nanopartículas reafirma os resultados descritos anteriormente, nos quais as partículas de nFZV formam aglomerados constituídos por várias esferas devido à atração magnética existente entre elas, como observado na Figura V-07, especialmente na imagem V-07 (C).

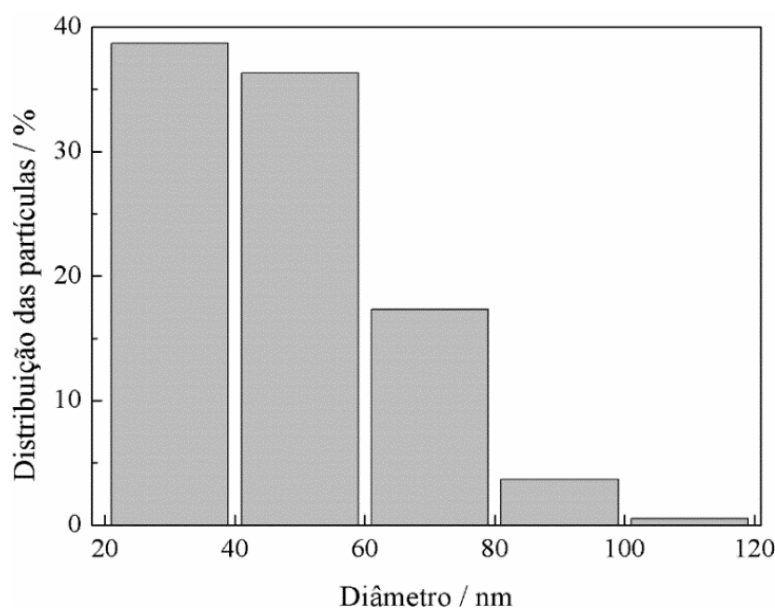
Figura V-07: Imagens de MET das nanopartículas de nFZV em escalas de 200 (A, B) e 100 nm (C).



Fonte: acervo dos autores.

Analisando as imagens (A) e (B) da Figura V-07 via software ImageJ[®] é possível analisar a distribuição do diâmetro das partículas de nFZV a nível nanométrico. Pelo gráfico contido na Figura V-08 pode-se aferir que cerca de 75% do material possui diâmetro compreendido entre 20 e 60 nm.

Figura V-08: Distribuição do diâmetro das partículas de ferro zero-valente.

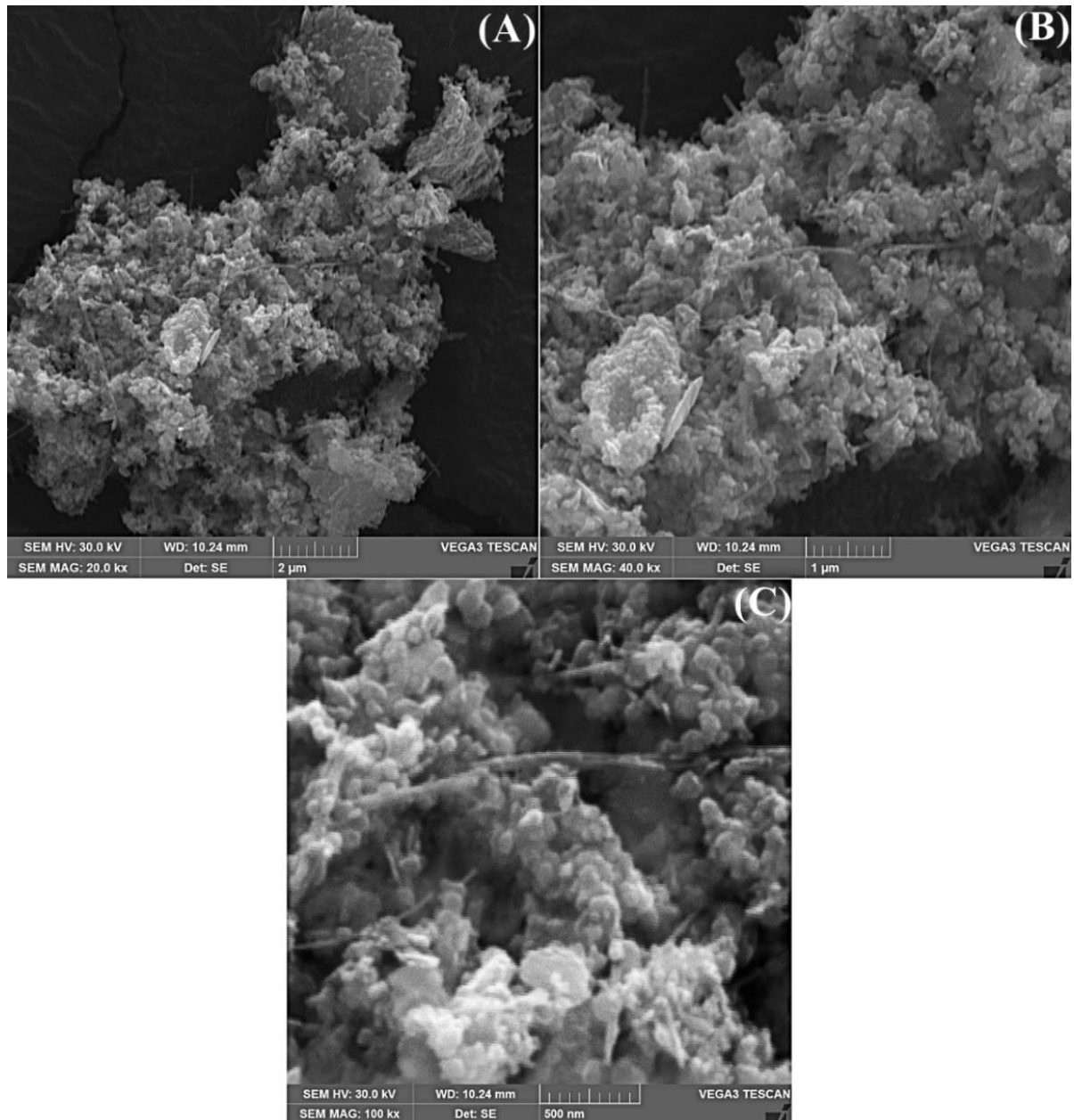


Fonte: acervo dos autores.

Pressupõe-se que a morfologia do compósito ATP/nFZV-18 seja majoritariamente definida pela forma das nanopartículas de ferro zero-valente, tendo em vista que a proporção é de 7,1 mols de nFZV para cada mol de ATP. Porém com diâmetros menores, pois as nanopartículas estariam distribuídas de maneira mais uniforme quando suportadas em atapulgita, evitando assim a formação de aglomerados por forças magnéticas.

Pelas imagens em MEV (A) e (B) da Figura V-09 é possível observar que tal aspecto é verdadeiro para a superfície do compósito ATP/nFZV-18, fato este também reportado nos estudos de Ding et al. (2019), porém com uma proporção molar entre ATP:nFZV de 3:1, inferior à descrita no presente trabalho. É possível também observar que alguns filamentos de atapulgita não foram impregnados com nFZV, especialmente na Figura V-09 (C).

Figura V-09: Imagens de MEV para ATP/nFZV-18 em aumentos de 20 000 (A), 40 000 vezes (B) e 100 000 vezes (C).

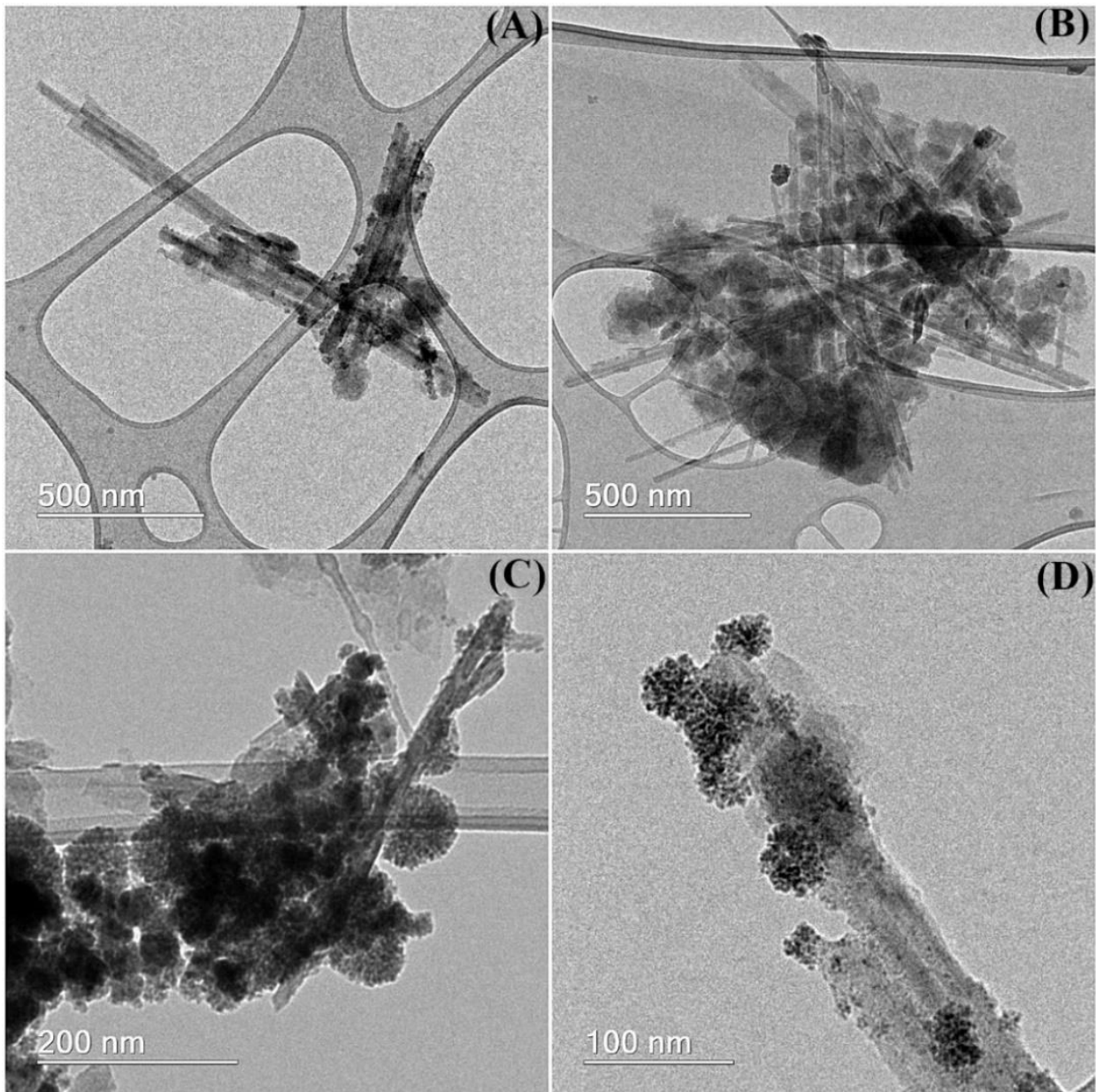


Fonte: acervo dos autores.

A análise em MET corrobora as características descritas anteriormente, em que as nanopartículas de FZV se depositam sobre a superfície do argilomineral com uma distribuição mais uniforme em comparação a estas isoladamente (Figura V-07). São visíveis duas morfologias superficiais distintas: os filamentos em forma de bastão referentes a atapulgita e pequenas esferas constituídas de ferro zero-valente, sobretudo nas imagens (A) e (B) da Figura V-10. Já pelas imagens (C) e (D) podem ser visualizadas com maiores detalhes a deposição das nFZV sobre o suporte ATP.

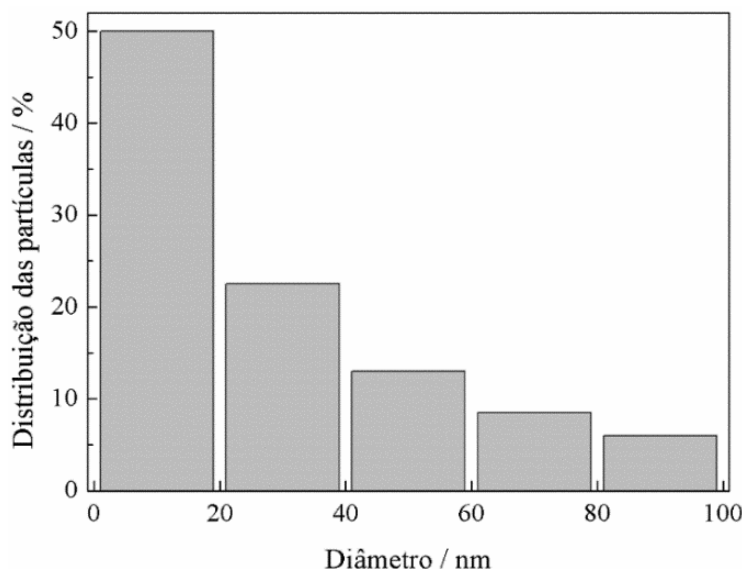
Analisando as imagens (A) e (B) da Figura V-10 via software ImageJ[®] é possível avaliar a distribuição do diâmetro das partículas de nFZV suportadas em atapulgita, pelo gráfico contido na Figura V-11 pode-se afirmar que cerca de 50% das partículas de FZV possuem diâmetro inferiores a 20 nm.

Figura V-10: Imagens de MET do compósito ATP/nFZV-18 em escalas de 500 (A, B), 200 (C) e 100 nm (D).



Fonte: acervo dos autores.

Figura V-11: Distribuição do diâmetro das partículas de ferro zero-valente suportadas em atapulgita no compósito ATP/nFZV-18.

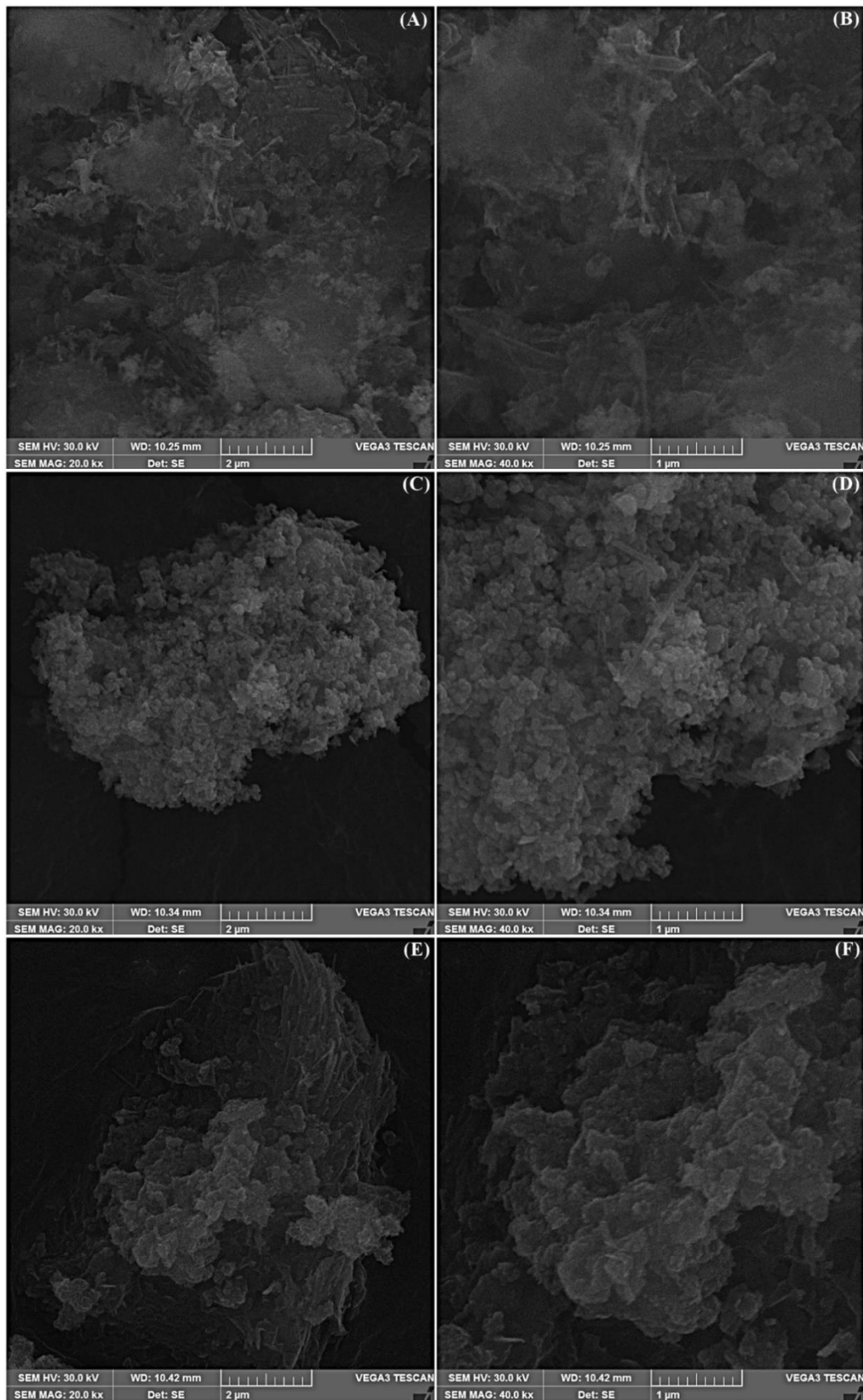


Fonte: acervo dos autores.

Comparando-se as Figuras V-08 e V-11 é possível aferir ainda que o uso da atapulgita como material suporte acarretou em redução do tamanho das nanopartículas de ferro zero-valente, evitando aglomerados devido a forças magnéticas. Nos estudos de Zhang et al. (2019b) são reportadas imagens em MET similares às descritas no presente trabalho, tanto para os filamentos de atapulgita quanto para os aglomerados de nanopartículas de FZV e para o compósito ATP/nFZV.

A morfologia do material ATP/nFZV-9 pode ser visualizada nas Figuras V-12 (A) e (B). Como esperado, é perceptível a presença de mais filamentos de atapulgita e uma menor incidência de partículas de ferro zero-valente, comparando-se com as imagens (A) e (B) da Figura V-09, sobretudo, devido à menor quantidade de ferro aplicado durante a síntese do compósito. Corroborando este resultado, o estudo realizado por Ding et al. (2019) mostrou micrografias semelhantes para o mesmo compósito, porém aplicando-se $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de ferro, resultando em proporção molar de ferro e atapulgita de 3:1.

Figura V-12: Imagens de MEV para ATP/nFZV-9(A e B), ATP/nFZV-24 (C e D) e ATP/nFZV-3A (E e F) em aumentos de 20 000 e 40 000 vezes.



Fonte: acervo dos autores.

Pelas imagens (C) e (D) da Figura V-12 observa-se o aspecto morfológico do compósito ATP/nFZV-24, material este sintetizado com a razão molar de 14,20:1 Fe: ATP. É válido afirmar que existem maior semelhança superficial entre este material e as partículas de ferro zero-valente ilustradas na Figura V-06, isto pode ser justificado pela maior quantidade relativa de ferro existente na amostra, comparada à síntese padrão com razão molar 7,10:1 Fe: ATP, formando aglomerados de tamanho maior devido às forças magnéticas existentes e tornando o efeito de distribuição uniforme das nFZV quase nulo, mesmo com a aplicação da atapulgita como suporte (HE; ZHAO; PAUL, 2010; LIU et al., 2013; ZHANG et al., 2019b).

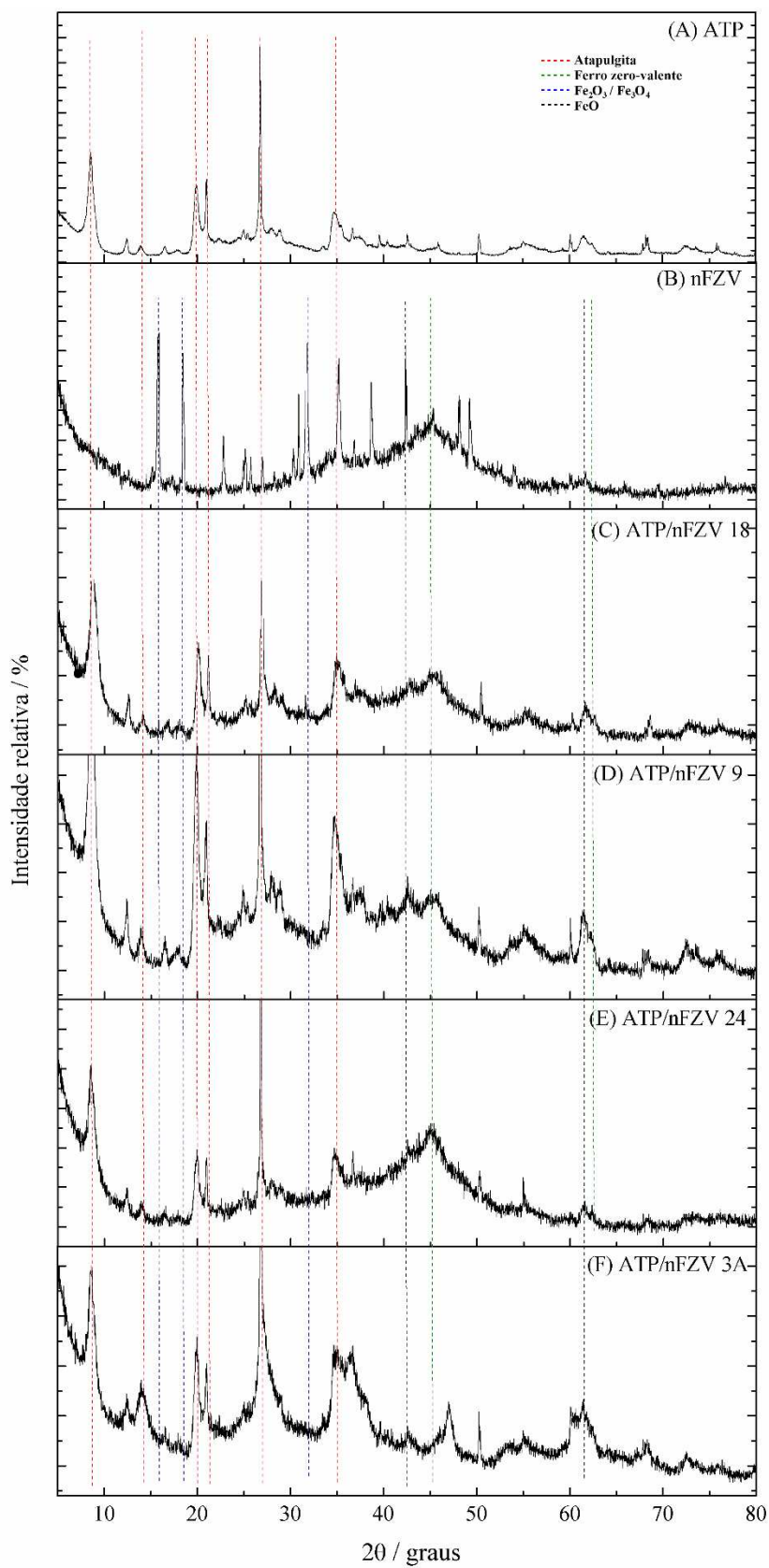
As imagens (E) e (F) da Figura V-12 mostram as micrografias do material ATP/nFZV-3A, que é o catalisador ATP/nFZV-18 após aplicado em reação de degradação de MTZ. Observa-se que a superfície do material foi alterada em relação ao compósito ATP/nFZV-18, apresentando um aspecto de escamas. Era esperada a formação de óxidos e hidróxidos de ferro sobre o material suporte, porém, pelo aspecto apresentado e tomando como parâmetro as micrografias de óxidos de ferro apresentadas nos estudos desenvolvidos por Camenar & Bach (2016), Correa et al. (2008) e Jezini (2015) ocorreu a maior formação de óxidos de ferro sobre a superfície do material.

V.3. Análises constitucionais e estruturais – Difratomia de Raios X, Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

V.3.1 Difratomia de Raios X (DRX) aplicada às amostras ATP, nFZV, ATP/nFZV-9, 18, 24 e 3A

Na Figura V-13 estão representados os difratogramas obtidos para as amostras de atapulgita, nanopartículas de ferro zero-valente ATP/nFZV e do catalisador após o uso em reação. Analisando o difratograma V-13 (A), referente à atapulgita, alguns picos de difração estão em destaque na cor vermelha em 8,6°, 13,9°, 19,9°, 20,9°, 26,8° e 34,7° podendo ser atribuídos aos índices de Miller (110), (200), (040), (121), (400) e (161), respectivamente. (DING et al., 2019; GAO et al., 2019; LI et al., 2017; ZHANG et al., 2019b). Nota-se também que, em todos os difratogramas referentes aos materiais compósitos ATP/nFZV-9, 18, 24 e 3A estes picos se mantêm, provando que a atapulgita não sofre alteração química devido à quantidade de ferro suportado ou devido a reação de degradação do fármaco.

Figura V-13: Difractogramas obtidos para atapulgita (A), ferro zero-valente (B), ATP/nFZV-18 (C), ATP/nFZV-9 (D), ATP/nFZV-24 (E) e ATP/nFZV-3A (F).



Os picos não destacados na Figura V-13 (A) são referentes ao argilomineral dolomita e ao mineral quartzo, comumente encontrados em amostras de ATP oriundas do estado do Piauí (OLIVEIRA, 2010; OLIVEIRA; BARRETO; SOARES, 2018). Os padrões utilizados para identificação dos picos no difratograma foram obtidos da base de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), correspondendo à atapulgita, ao quartzo e à dolomita os cartões de número 31-0783, 05-0490 e 36-0426, respectivamente (BOURLIVA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2013).

O difratograma V-13 (B), correspondente às nanopartículas de FZV, apresenta dois picos de difração em $45,3^\circ$ e $62,6^\circ$ que são relativos ao ferro metálico ou zero valente (JCPDS 06-0696), estes destacados em verde (DING et al., 2019; GONÇALVES et al., 2018; QIN; JIAO; CHEN, 2011; ZHANG et al., 2019a). Ainda neste difratograma existem diversos picos correspondentes à formação de óxidos de ferro na amostra como Fe_2O_3 e Fe_3O_4 em $15,8^\circ$, $18,5^\circ$, $22,8^\circ$, $25,2^\circ$, $30,3^\circ$, $38,7^\circ$, $49,24^\circ$ e $68,6^\circ$, alguns destes estão em destaque na cor azul na Figura V-13 (CHENG et al., 2010; JEZINI, 2015). A identificação dos picos no difratograma foram obtidos pelos cartões JCPDS 33-0664 e 39-1346 para Fe_2O_3 e 75-0033 para Fe_3O_4 (CHENG et al., 2010; JEZINI, 2015; QIN; JIAO; CHEN, 2011).

Podem ser citados ainda picos de difração para FeO , sinalizados em preto na Figura V-13, em $35,2^\circ$, $42,3^\circ$ e $61,6^\circ$, picos estes também reportados pelos estudos de Araújo et al., (2017), Gonçalves et al. (2018) e Qin, Jiao & Chen, (2011). A análise e identificação dos picos foi embasada no cartão JCPDS 06-0615 (QIN; JIAO; CHEN, 2011).

Analisando os difratogramas (C), (D) e (E) da Figura V-13, relativos ao compósito ATP/nFZV com diferentes porcentagens de ferro em sua estrutura, é possível observar que os picos referentes à atapulgita, observados anteriormente, se mantêm, provando que esta não sofre nenhum processo químico que altere sua estrutura durante a síntese do material, também observado nos estudos de Ding et al. (2019) e Zhang et al. (2019b). Ainda pela análise dos difratogramas é perceptível que a presença do suporte estabiliza as nanopartículas de ferro zero-valente evitando a formação de óxidos de ferro na superfície do material (DING et al., 2019; LIU et al., 2015; ZHANG et al., 2019b). O mesmo efeito não é observado para a amostra de ATP/nFZV-24, que, devido à alta porcentagem relativa de átomos de ferro na amostra, não permite a estabilização das nanopartículas de ferro zero-valente na superfície do suporte, favorecendo, assim, a formação de óxidos de ferro na superfície. Acompanhando os tracejados em preto e verde na Figura V-13 é possível observar a redução dos picos principais de FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 comparando os difratogramas (B) com (C), (D) e (E).

O último difratograma (F) da Figura V-13, relativo ao material ATP/nFZV-3A refere-se ao compósito ATP/nFZV-18 após a aplicação na reação de degradação de metronidazol, mostra um pico em $61,6^\circ$ relacionado à formação de FeO no material. No entanto não existem picos expressivos referentes a formação de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 no compósito. Um aspecto importante é que, após duas horas de reação, o compósito ATP/nFZV-3A apresenta uma coloração laranja devido à oxidação do ferro zero-valente e uma parcela considerável deste material se torna solúvel em água, explicando de certa forma o não aparecimento dos picos de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 no difratograma.

V.3.2 Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) aplicada às amostras ATP, nFZV, ATP/nFZV-9, 18, 24 e 3A

A análise composicional foi avaliada pela técnica de EDS. Foram obtidas as porcentagens atômicas para as amostras de atapulgita, ferro zero-valente, ATP/nFZV-9, 18, 24 e 3A. As composições elementares estão descritas na Tabela V-01.

Tabela V-01 – Composição química da atapulgita, nanopartículas de ferro zero-valente e ATP/nFZV 9, 18, 24 e 3A obtidas por Espectrometria por Energia Dispersiva.

Elemento	ATP	nFZV	ATP/nFZV- 18	ATP/nFZV- 9	ATP/nFZV- 24	ATP/nFZV- 3A
	%atômica					
Oxigênio	71	73	73	70	65	57
Magnésio	3	-	1	2	1	<1
Alumínio	6	-	2	5	3	<1
Silício	18	-	6	14	7	1
Ferro	2	27	18	9	24	3
Carbono	-	-	-	-	-	38

Fonte: acervo dos autores.

Conforme observado na Tabela V-01, a atapulgita apresenta uma pequena quantidade de ferro em sua estrutura, além dos átomos principais silício, magnésio e alumínio, elementos estes presentes em todas as amostras que a ATP é utilizada como suporte. O mesmo resultado também é obtido nos estudos de Gimenes & Bertolino (2012), Oliveira (2018) e Xavier et al. (2012), os quais versam especificamente sobre a caracterização estrutural, química e morfológica da atapulgita proveniente do estado do Piauí – BR. Já se tratando das nanopartículas de ferro zero-valente existem na amostra átomos de oxigênio e ferro, principalmente devido à formação de óxidos (ARAÚJO et al., 2017; GONÇALVES et al.,

2018), corroborando o resultado encontrado pela análise de Difração de Raios X descrita no subitem V.3.1.

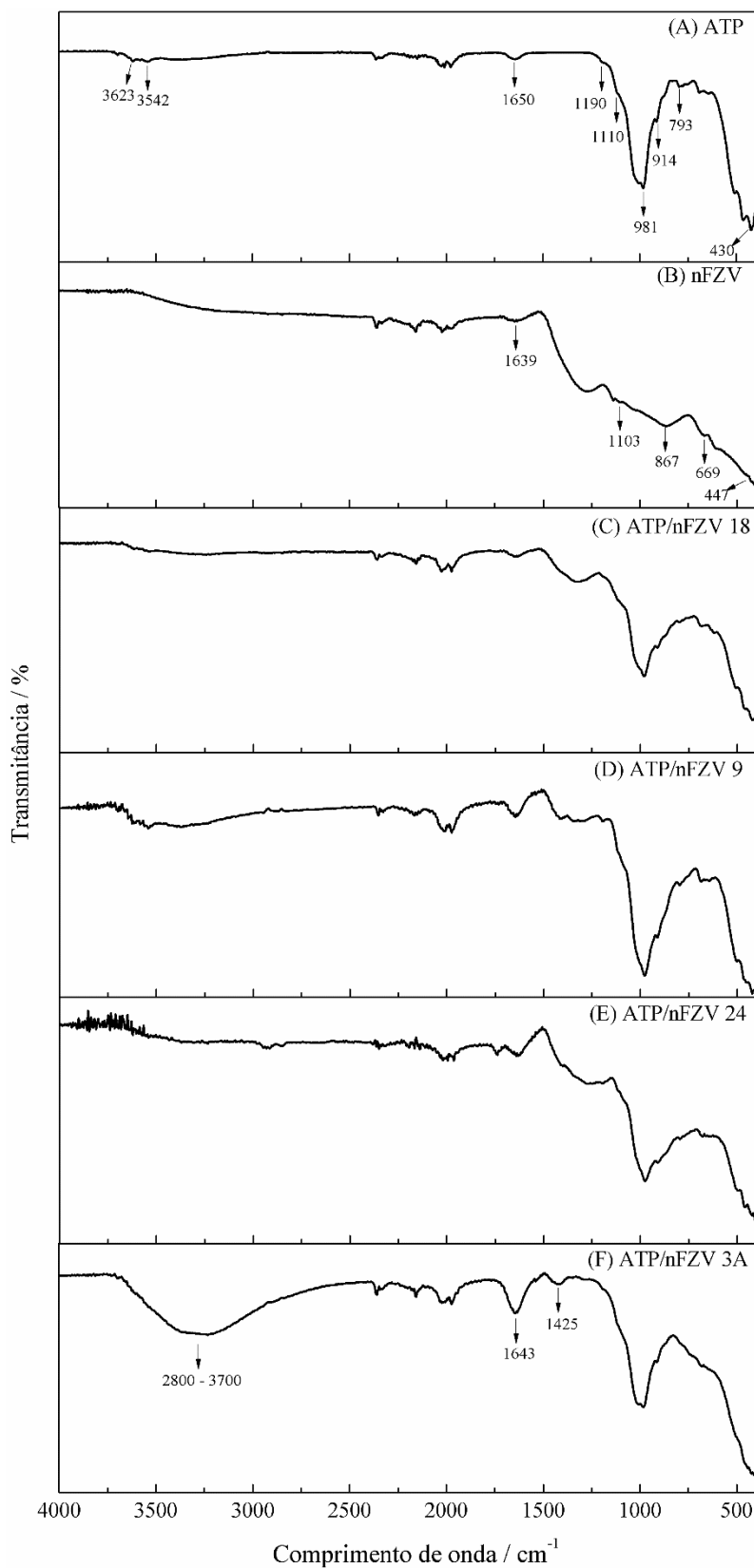
Comparando-se a porcentagem de ferro existente entre a atapulgita e o compósito ATP/nFZV-18 observa-se o incremento de 16% devido à impregnação de nFZV sobre a superfície do argilomineral (DING et al., 2019; ZHANG et al., 2019b). Os compósitos originados pelas sínteses alternativas descritas no item IV.3, ATP/nFZV-9 e 24, possuem 9 e 24% de ferro em sua estrutura, respectivamente. Pode ser observado que aplicando-se a metade da massa de sulfato de ferro amoniacal da síntese adotada como padrão (0,834 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) obtém-se exatamente a metade da porcentagem de ferro encontrada para o compósito ATP/nFZV. No entanto, quando a massa de SFA é dobrada não ocorre o mesmo comportamento descrito anteriormente. Este fato intrigante pode ser explicado pelo excesso de átomos de ferro sobre o suporte, sendo removidos facilmente na etapa de lavagem com etanol e acetona (PETALA et al., 2013), o mesmo comportamento é reportado nos estudos de Gonçalves(2016), porém para átomos de níquel suportados em matriz de silício dopada com ferro.

Analisando-se o catalisador ATP/nFZV-18 após a aplicação na reação de MTZ pode ser observado o decréscimo expressivo de ferro na amostra e a grande quantidade de carbono residente. Após a catálise o compósito ATP/nFZV-3A apresenta uma coloração laranja característica da formação de óxidos de ferro (CAMENAR; BACH, 2016; CORREA et al., 2008; MAGALHÃES, 2008), o mesmo apresenta solubilidade apreciável em água se desprendendo do material, justificando a redução de ferro na amostra. A presença de carbono neste material pode ser explicada pela adsorção de compostos orgânicos gerados durante a reação de degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS, o mesmo comportamento foi observado no estudo de Ding et al. (2019) utilizando o mesmo sistema para a degradação de quinclorac , herbicida tóxico usualmente aplicado contra ervas daninhas em lavouras de arroz.

V.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) aplicada às amostras de ATP, nFZV, ATP/nFZV-9, 18, 24 e 3A

A espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier permitiu uma análise qualitativa entre os espectros da atapulgita, das nFZV e dos materiais ATP/nFZV-9, 18, 24 e 3A identificando os principais grupos funcionais e ligações presentes em cada amostra. Os espectros obtidos estão dispostos na Figura V-14.

Figura V-14: Espectros de transmitância de FTIR-ATR obtidos para atapulgita (A), ferro zero-valente (B), ATP/nFZV-18 (C), ATP/nFZV-9 (D), ATP/nFZV-24 (E) e ATP/nFZV-3A (F).



Fonte: acervo dos autores.

Pelo espectro V-14 (A), referente à amostra de atapulgita, em 430 cm^{-1} há uma banda devido ao estiramento da ligação Fe-O (SHARMA; JEEVANANDAM, 2013). O estiramento da ligação Si-OH é atribuída à banda em 793 cm^{-1} (DING et al., 2019; LI et al., 2014; OLIVEIRA, 2010); a presença de alumínio e ferro pode ser associada à banda em 914 cm^{-1} , devido à vibração de ligações Al-OH e Fe-OH (OLIVEIRA, 2010). A flexão do conjunto Si-O-H é associada à banda de absorção em 981 cm^{-1} (AUGSBURGER et al., 1998; OLIVEIRA, 2010), no entanto, outros autores, como Frost & Mendelovici (2006), referem-se a esta absorção neste comprimento de onda como sendo característica das ligações entre o silício e o oxigênio em SiO_3 . Em 1110 e 1190 cm^{-1} são apresentadas algumas bandas características do argilomineral ATP, devido ao alongamento da ligação Si-O e flexão do grupo Si-O-Si, respectivamente (OLIVEIRA, 2010; XAVIER et al., 2012). As bandas em 1650 e 3542 cm^{-1} são características da presença de água na amostra adsorvida ou coordenada, respectivamente (SHARMA; JEEVANANDAM, 2013). O módulo vibracional da ligação M-OH, sendo M o átomo de alumínio, magnésio ou ferro, é atribuído a banda discreta em 3619 cm^{-1} (COSTA, 2011; DING et al., 2019; FALAYI; NTULI, 2014; OLIVEIRA, 2010; XAVIER et al., 2012).

Analisando o espectro V-14 (B) das nanopartículas de ferro zero-valente é possível afirmar que a banda em 417 cm^{-1} ocorre devido ao alongamento da ligação Fe-O, decorrente da formação de óxidos de ferro na superfície do material (ABDEL-WAHAB et al., 2017; BAGBI et al., 2017; EBRAHIMINEZHAD et al., 2017; ESLAMI; EBRAHIMZADEH; BIPARVA, 2018; HWANG et al., 2014; ZHANG et al., 2017). O alongamento da ligação Fe-O também é observado pelo aparecimento de uma banda discreta em torno de 669 cm^{-1} (BAGBI et al., 2017; EBRAHIMINEZHAD et al., 2017), a ligação de superfície Fe-OH pode ser associada às bandas em 867 e 1103 cm^{-1} (HUANG et al., 2009) e a vibração da ligação O-H é observada pelo aparecimento discreto em 1639 cm^{-1} (BAGBI et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

Analisando-se os espectros V-14 (C), (D) e (E) é possível observar que as bandas indicadas para a atapulgita se mantêm em todos os materiais compósitos ATP/nFZV-9, 18 e 24, principalmente em 981 cm^{-1} . No entanto, devido à variação da quantidade de ferro em cada amostra, algumas bandas discutidas anteriormente pela análise do espectro V-14 (B) das nFZV

são menos pronunciadas à medida que a porcentagem de ferro na amostra decresce, como em 669 cm^{-1} .

Por fim, analisando o espectro da Figura V-14 (F), referente ao catalisador após utilizado em reação de degradação do fármaco, algumas bandas importantes evidenciam a adsorção do fármaco MTZ ou ainda subprodutos gerados durante a reação, como em 1425 cm^{-1} referente ao alongamento da ligação N=O (DEWAN et al., 2015; SRAVANI et al., 2011; TRIVEDI et al., 2015) e em 1643 cm^{-1} que é associado ao alongamento C=C (TRIVEDI et al., 2015). A larga banda entre 2800 e 3700 cm^{-1} é atribuída ao alongamento da ligação O-H (DEWAN et al., 2015; PAVIA et al., 2009).

V.4. Remoção do fármaco metronidazol (MTZ) pelo sistema ATP/nFZV/PMS via espectrofotometria UV-Vis

A reação que ocorre entre PMS e ATP/nFZV é, do ponto de vista teórico, uma reação heterogênea, tendo como etapas intermediárias a adsorção e dessorção, características do fenômeno de transferência de massa (HOUSE, 2007), da qual é gerada radicais livres que estão dispersos no meio reacional. No entanto, a reação decorrente entre os radicais sulfato e hidroxila com o fármaco configura um sistema homogêneo (FOGLER, 2006), podendo este ser modelado como uma reação de pseudo primeira ordem.

O modelo cinético de uma reação de pseudo primeira ordem parte do princípio que o reator utilizado é de volume constante, opera em regime batelada e a taxa de reação é função única e exclusiva do tempo de reação, de acordo com a derivada descrita na Equação V-03, onde t é o tempo e k_{ap} é a constante de frequência cinética global aparente (FOGLER, 2006; HOUSE, 2007).

$$\frac{dC_{MTZ}}{dt} = -k_{ap} \cdot C_{MTZ} \quad (V - 03)$$

Integrando a Equação V-03 definida no intervalo da concentração inicial à concentração em um determinado tempo t ($C_{MTZ,t}$) e o intervalo de tempo entre zero e t , tem-se:

$$\int_{C_{MTZ,0}}^{C_{MTZ,t}} -\frac{1}{C_{MTZ}} dC_{MTZ} = \int_0^t k_{ap} dt \quad (V - 04)$$

$$[\ln(C_{MTZ,t}) - \ln(C_{MTZ,0})] = -k_{ap} \cdot t \quad (V - 05)$$

$$\ln\left(\frac{C_{MTZ,t}}{C_{MTZ,0}}\right) = -k_{ap} \cdot t \quad (V - 06)$$

$$\ln\left(\frac{C_{MTZ,0}}{C_{MTZ,t}}\right) = k_{ap} \cdot t \quad (V - 07)$$

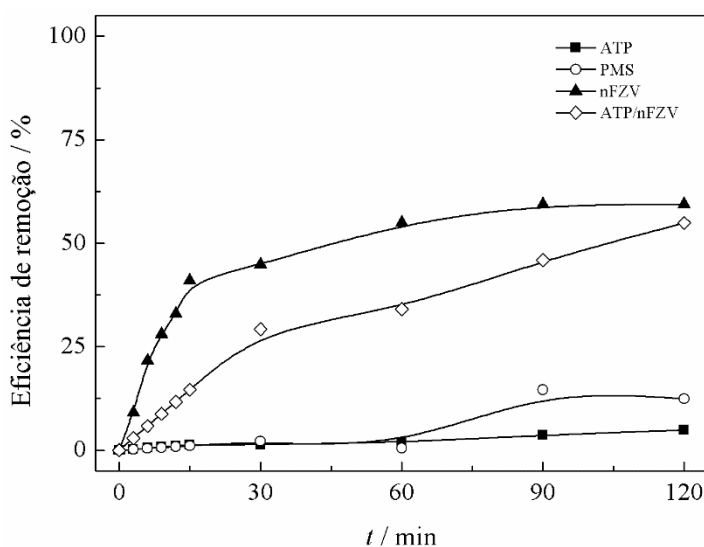
Assim sendo, o gráfico de $\ln\left(\frac{C_{MTZ,0}}{C_{MTZ,t}}\right)$ em função do tempo gera uma reta com inclinação k_{ap} . No entanto, pode ser realizada ainda outra simplificação na Equação V-07, tendo em vista que a concentração do fármaco no meio não pode ser acompanhada de modo temporal durante o experimento, os termos $C_{MTZ,0}$ e $C_{MTZ,t}$ podem ser substituídos pela absorvância no tempo zero (ABS_0) e no tempo t (ABS_t), respectivamente. Sendo assim, temos a Equação V-08. A partir daí é possível comparar dados cinéticos com base na variação de parâmetro reacionais de forma isolada, como disposto a seguir.

$$\ln\left(\frac{ABS_0}{ABS_t}\right) = k_{ap} \cdot t \quad (V - 07)$$

V.4.1 Influência dos materiais atapulgita, ferro zero-valente, ATP/nFZV e PMS aplicados isoladamente na remoção de MTZ

Pela Figura V-15 é possível observar o comportamento da eficiência de remoção ao longo do tempo aplicando-se o material ATP/nFZV-18 e seus precursores de forma isolada, bem como pelo uso de PMS. As partículas de ATP/nFZV-18 e nFZV obtiveram resultados relevantes na degradação de MTZ que podem ser explicadas pelo tratamento redutivo que tais materiais são capazes de exercer perante moléculas orgânicas. A atapulgita resultou em leve remoção de metronidazol devido a efeitos adsortivos (BATISTA et al., 2015; COSTA, 2011; GIMENES; BERTOLINO, 2012). O peroximonossulfato de potássio apresentou uma discreta degradação de metronidazol devido aos radicais hidroxilas que foram gerados em baixas proporções no meio, tendo em vista que não existia nenhum tipo de ativação para este composto (GHANBARI; MORADI, 2017).

Figura V-15: Eficiência de remoção avaliando a influência dos materiais individualmente. Condições experimentais de $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Cada \text{ material}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

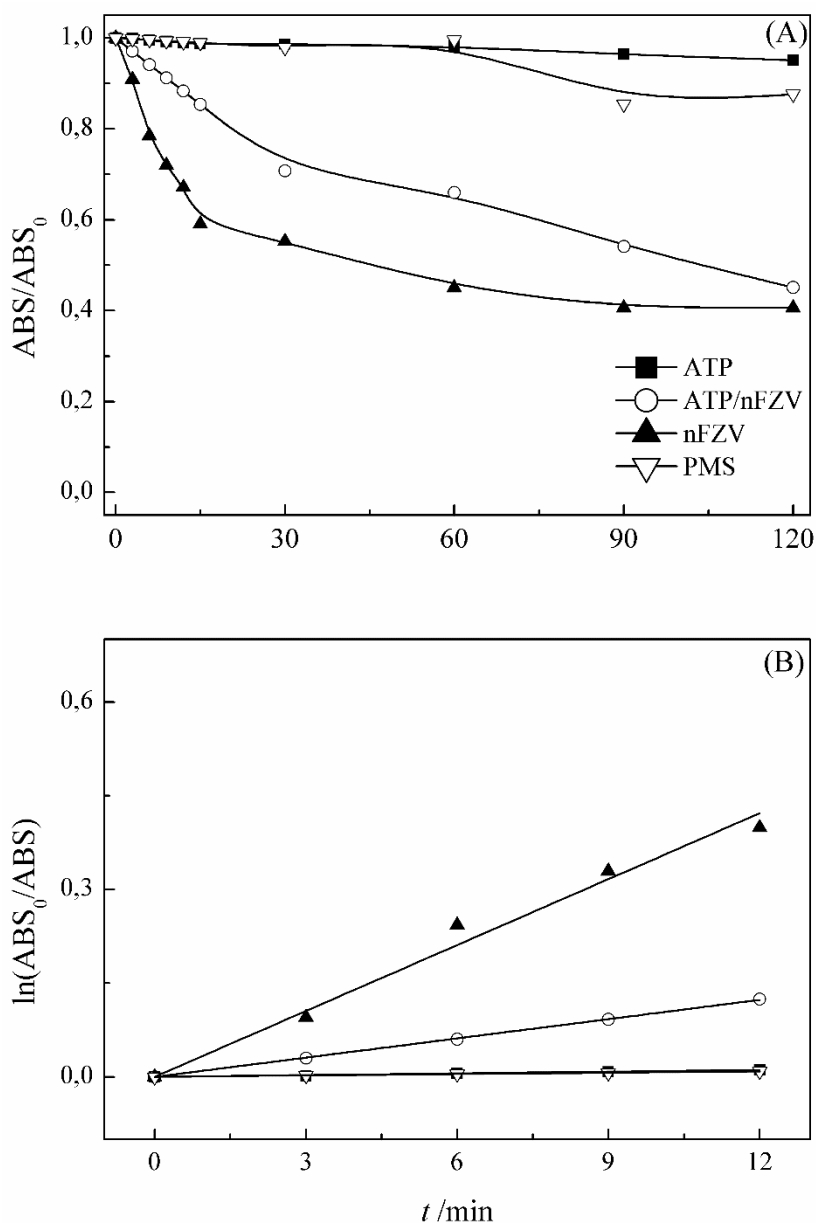
Após duas horas de reação a atapulgita removeu cerca de 5 % de MTZ, o oxone atingiu uma degradação de 13 %, já os materiais nFZV e ATP/nFZV-18 conseguiram degradar 59 % e 55 % de metronidazol, respectivamente. A Figura V-16 (A) mostra a concentração de MTZ em função do material utilizado e os valores de k_{ap} associados obtidos pela Figura V-16 (B) estão dispostos na Tabela V-02. No estudo cinético adotou-se a estratégia que dados com eficiência de remoção próxima ao tempo anterior seriam suprimidos, pois o processo de degradação de MTZ já atingiu o equilíbrio químico e já não segue o modelo de pseudo primeira ordem proposto.

Tabela V-02: Constantes de velocidade e eficiências de remoção função do material utilizado sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Cada \text{ material}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Material aplicado	$k_{ap} (\times 10^4 \text{ min}^{-1})$	R^2	Eficiência de remoção (%)
Atapulgita	8,96	0,992	5
nFZV	351,00	0,993	59
ATP/nFZV	103,00	0,999	55
PMS	7,21	1,000	13

Fonte: acervo dos autores.

Figura V-16: Influência dos materiais individualmente sobre a taxa de degradação de MTZ.
 Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Cada \text{ material}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

As Constantes de velocidade obtidas para a atapulgita e para o PMS são cerca de cem vezes menor que as demais, revelando que o efeito adsorptivo de moléculas de MTZ no argilomineral é pouco pronunciado e que a geração de radicais hidroxila através do PMS, ilustradas nas Equações II-01 e II-07, é quase inexistente (GHANBARI; MORADI, 2017; YANG et al., 2018). As constantes obtidas para as situações experimentais aplicando-se o ferro zero-valente e o composto ATP/nFZV foram, $3,51E-2$ e $1,03E-2 \text{ min}^{-1}$, revelando que as

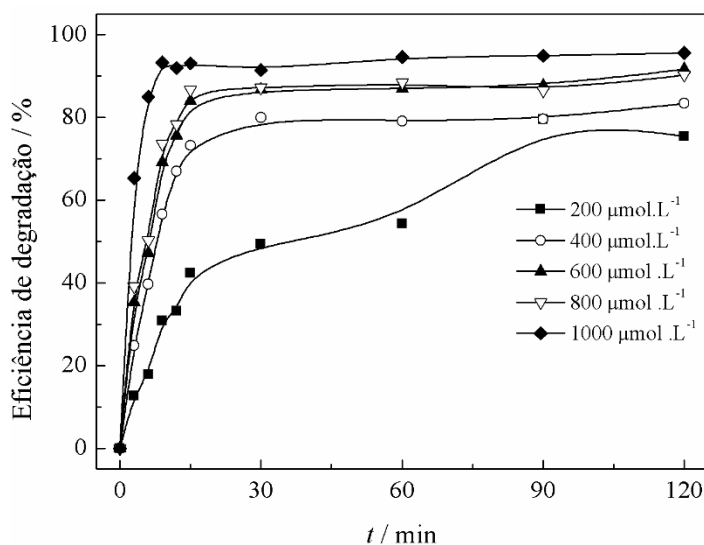
nanopartículas de FZV podem propiciar a remediação de águas através de tratamento redutivo (ARAÚJO et al., 2017; GONÇALVES et al., 2018; LIU et al., 2013), no entanto em uma proporção de pouco interesse, como descrito na Tabela V-02 pelas eficiências de remoção.

Vale salientar que os valores de k_{ap} obtido para as partículas de ferro zero valente e do material compósito são próximos, porém foi utilizada a mesma quantidade mássica de cada material em experimentos. Portanto, o teor de ferro contido em ATP/nFZV é inferior comparado às nFZV, tornando evidente que o uso de material suporte é de grande valia pois utiliza-se uma menor quantidade de ferro para se atingir, teoricamente, a mesma eficiência de remoção de MTZ.

V.4.2 Influência da dosagem de PMS no processo de degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS

Na Figura V-17 está disposto o comportamento da degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV com o uso de oxone, sendo este último aplicado em diferentes dosagens entre 20 e 100 μmol em 100 mL de solução reacional. É correto inferir que, exceto no caso em que é aplicado 20 μmol de PMS, a eficiência de degradação tem aumentos quase imperceptíveis a partir determinado instante, desta forma para o estudo cinético nesta etapa do estudo também foi adotada a tática descrita no item anterior, a qual também será aplicada nos demais estudos que apresentem o mesmo comportamento.

Figura V-17: Eficiência de degradação avaliando a influência da dosagem de PMS. Condições experimentais: $[\text{MTZ}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{ATP/nFZV}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

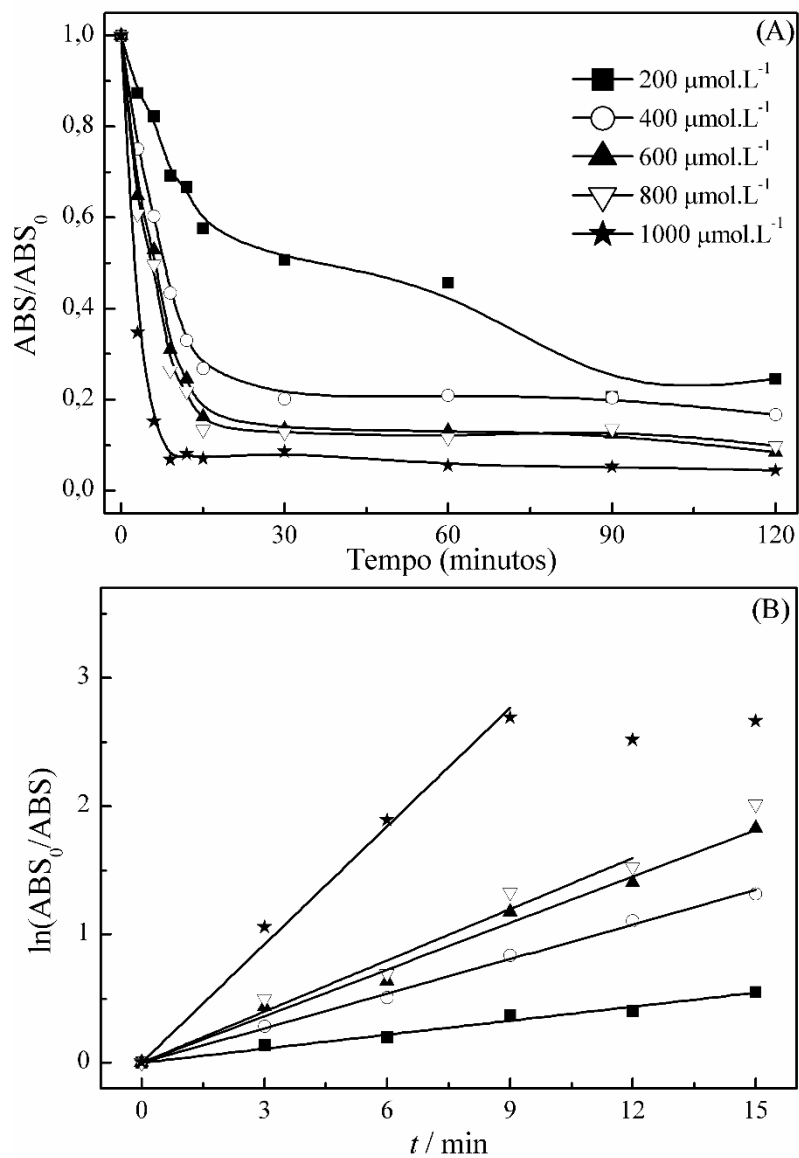


Fonte: acervo dos autores.

O mesmo efeito foi observado no estudos de Cao et al. (2019), Deng et al. (2019) e Ding et al. (2019) na degradação dos compostos orgânicos tetraciclina, ciprofloxacina e quinclorac, respectivamente. Os autores revelam ainda que após determinada dosagem, tomada como ótima, os efeitos na remoção do contaminantes são praticamente imperceptíveis.

A Figura V-18 (A) apresenta a concentração de MTZ em função da dosagem de PMS no sistema e os valores de k_{ap} associado a cada teste obtido pela Figura V-18 (B) estão dispostos na Tabela V-03, bem como a eficiência de degradação final.

Figura V-18: Influência da dosagem de PMS sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

Tabela V-03: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da dosagem de PMS.Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

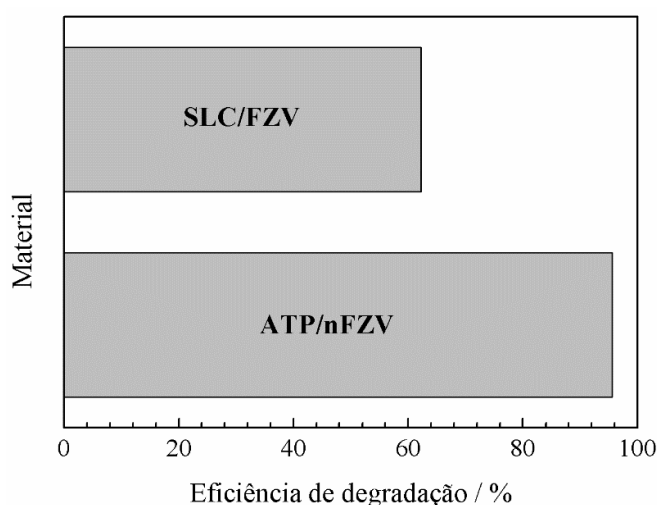
Dosagem PMS ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	k_{ap} (10^2 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
200	3,64	0,992	75
400	8,98	0,999	83
600	12,10	0,996	92
800	13,30	0,989	90
1000	30,70	0,997	96

Fonte: acervo dos autores.

A partir da interpretação gráfica da Figura V-19 (B) é coerente afirmar que a constante de frequência aparente para o caso em que se aplica $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS é maior que todas as outras, além de apresentar eficiência de degradação superior. O comportamento revelado é que tanto k_{ap} quanto a porcentagem de MTZ degradado são diretamente proporcionais a dosagem de PMS aplicada, o que pode ser explicado pela disponibilidade de radicais sulfato para a degradação do fármaco.

V.4.3 Influência do material suporte aplicado no processo de remoção de MTZ

Comumente utilizada em diversos processos catalíticos a sílica, aqui denotada como SLC, foi escolhida para este estudo como alternativa à atapulgita. Na Figura V-19 observa-se a degradação de MTZ atingida pelos dois sistemas estudados após 2 horas de reação.

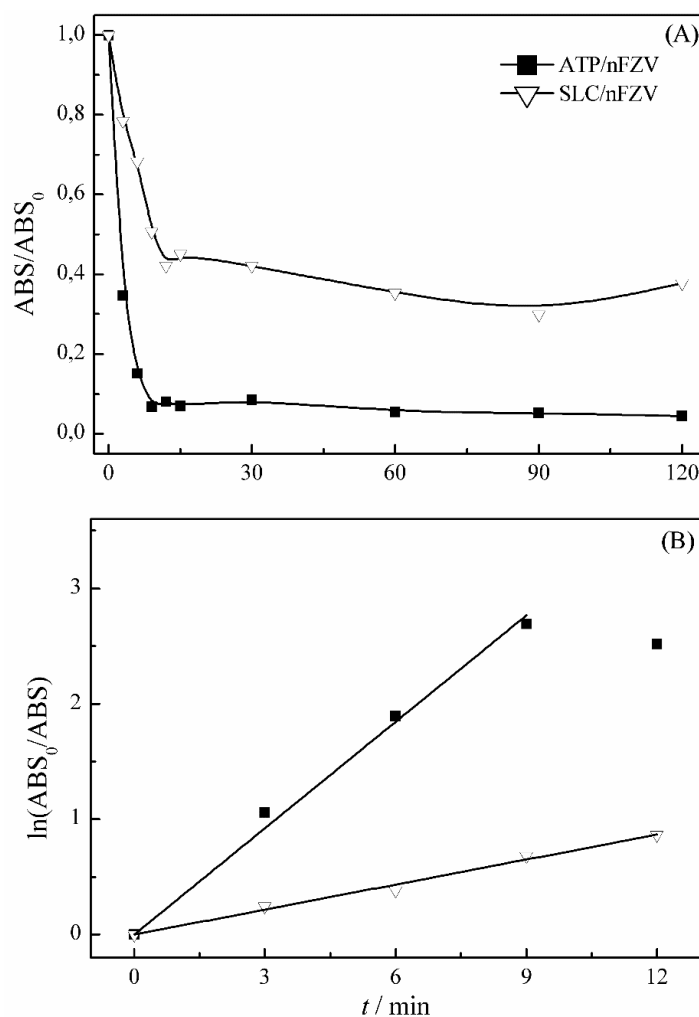
Figura V-19: Eficiência de degradação avaliando o material suporte. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Compósito}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{PMS}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: acervo dos autores.

Aplicando-se a sílica como suporte atinge-se cerca de 62% de degradação do fármaco metronidazol sobre as mesmas condições experimentais em que o compósito derivado da atapulgita obtém um valor expressivamente superior, 96%. É possível observar pela Figura V-20 (A) o comportamento decrescente da concentração de MTZ para ambos os casos.

Figura V-20: Influência do material suporte sobre a taxa de degradação. Condições experimentais:

$[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Compósito] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $[PMS] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

Pela interpretação cinética obtida a partir da Figura V-20 (B) são encontradas as Constantes de velocidade aparente de reação para cada teste, percebe-se que ao se aplicar atapulgita como suporte o valor obtido é cerca de quatro vezes maior comparada à sílica, como mostrado na Tabela V-04. Este fato pode ser decorrente devido a sua maior área superficial da atapulgita, comprovadamente maior que a sílica (LIU et al., 2015; SUN et al., 2014).

Tabela V-04: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do suporte aplicado sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[Composto] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $[PMS] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

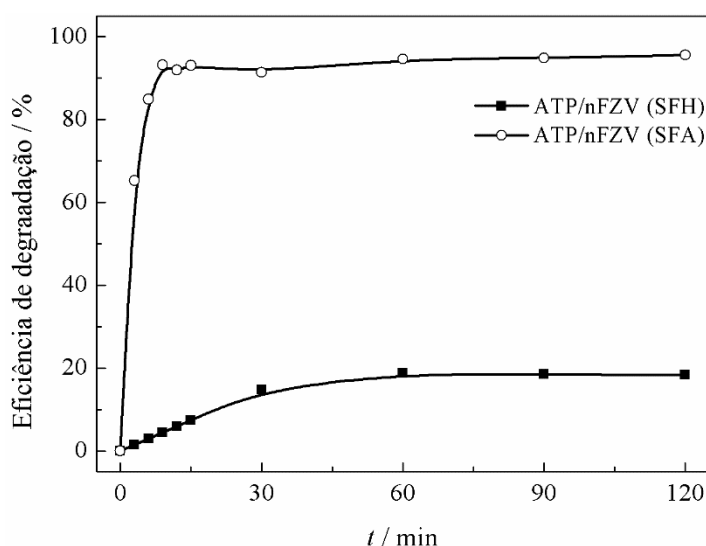
Suporte utilizado	k_{ap} (10^2 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
Atapulgita	30,70	0,997	96
Silica	7,22	0,996	62

Fonte: acervo dos autores.

V.4.4 Influência do sulfato de ferro utilizado durante a síntese

Diversos autores reportam a síntese de materiais com ferro para a obtenção de ferro zero-valente a partir de sulfato de ferro heptahidratado (SFH). O presente trabalho utilizou sulfato de ferro amoniacal (SFA) para a formação do composto ATP/nFZV e, para fins comparativos, foram testados ambos os reagentes produzidos pela metodologia descrita anteriormente. Na Figura V-21 estão dispostos os resultados obtidos em cada caso.

Figura V-21: Eficiência de degradação avaliando a fonte de ferro durante a síntese. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

A eficiência da degradação do MTZ pelo composto preparado a partir do SFH é muito maior do que aquele preparado a partir do SFA, fato intrigante tendo em vista que a única diferença entre os reagentes seriam os grupos ligantes. Pela análise de EDS não existem traços significativos de nitrogênio no material sintetizado a partir de SFA e atapulgita. Outro aspecto interessante é que, teoricamente, em termos de número de mols a mesma quantidade mássica

de SFA teria um número menor de átomos de ferro comparado ao SFH, sendo assim o composto ATP/FZV (SFH) apresenta uma porcentagem maior de ferro em sua estrutura que o material ATP/nFZV sintetizado com SFA.

Estudo realizado por Ding e colaboradores (2019) reporta o uso de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ como fonte de ferro zero-valente suportado em atapulgita para a ativação de PMS na degradação de quinclorac, aplicando-se cerca de $0,7 \text{ g L}^{-1}$ do composto em uma solução de 20 mg L^{-1} do herbicida, atingindo-se apenas 70% de remoção do contaminante. Vale ressaltar também que a dose de PMS utilizada é o triplo da dosagem máxima reportada no presente estudo. Portanto, contrapondo os resultados é válido afirmar que o uso de SFA como fonte de FZV é de extrema importância na eficácia da ativação do PMS.

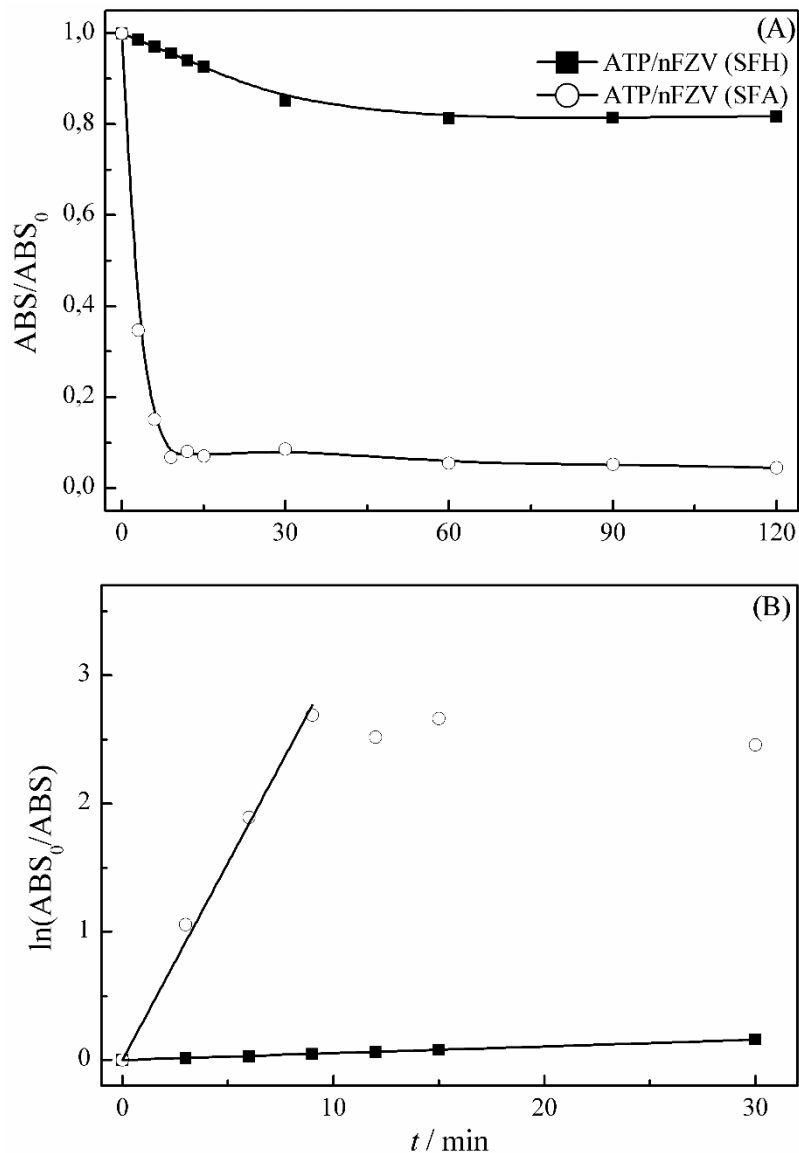
Na Figura V-22 (A) pode ser visualizado o comportamento em termos de concentração de MTZ para cada caso, já pela interpretação cinética da Figura V-22 (B) podem ser obtidas as Constantes de velocidade aparente em cada caso, descritas na Tabela V-05. Observa-se que o valor de k_{ap} para a síntese utilizando SFA é cerca de 100 vezes maior que quando é aplicado SFH.

Tabela V-05: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do tipo de sulfato de ferro usado durante a síntese de ATP/nFZV. Condições experimentais: $[\text{MTZ}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{ATP/nFZV}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tipo de sulfato de ferro aplicado na síntese	k_{ap} (10^3 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
SFH	5,25	0,999	18
SFA	307,00	0,997	95

Fonte: acervo dos autores.

Figura V-22: Influência do tipo de sulfato de ferro usado durante a síntese de ATP/nFZV sobre a taxa de degradação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

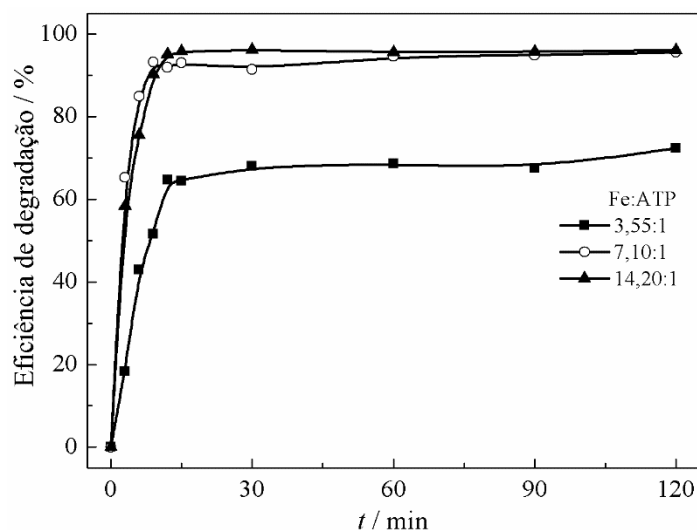
V.4.5 Efeito do conteúdo de ferro zero-valente suportado em atapulgita

Foi verificada a forma pela qual a massa de SFA empregada durante a síntese interfere na cinética de reação, conseqüentemente o conteúdo de FZV suportado em atapulgita. Para tal estudo adotou-se como sendo uma unidade de massa 0,834 g de sulfato de ferro amoniacal na síntese, conforme descrito no item IV.3. Tomando como base que a massa molar da atapulgita, cerca de $832,8 \text{ g.mol}^{-1}$ (OLIVEIRA, 2018), tem-se que a razão molar entre o

ferro e a atapulgita seria de 7,1:1, ou seja, para cada 1 mol de atapulgita tem-se disponíveis 7,1 mols de ferro, composto este denotado como ATP/nFZV-18.

Para avaliar a influência deste parâmetro sobre a eficiência de remoção do fármaco foram estabelecidas duas sínteses alternativas: (i) utilizando a metade da massa de SFA (razão molar 3,55:1 Fe:ATP, denotado como ATP/nFZV-9); e (ii) com o dobro da massa durante a síntese (razão molar 14,20:1 Fe:ATP, denotado como ATP/nFZV-24). Os resultados obtidos podem ser observados na Figura V-23.

Figura V-23: Eficiência de degradação avaliando a variação de FZV no suporte. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



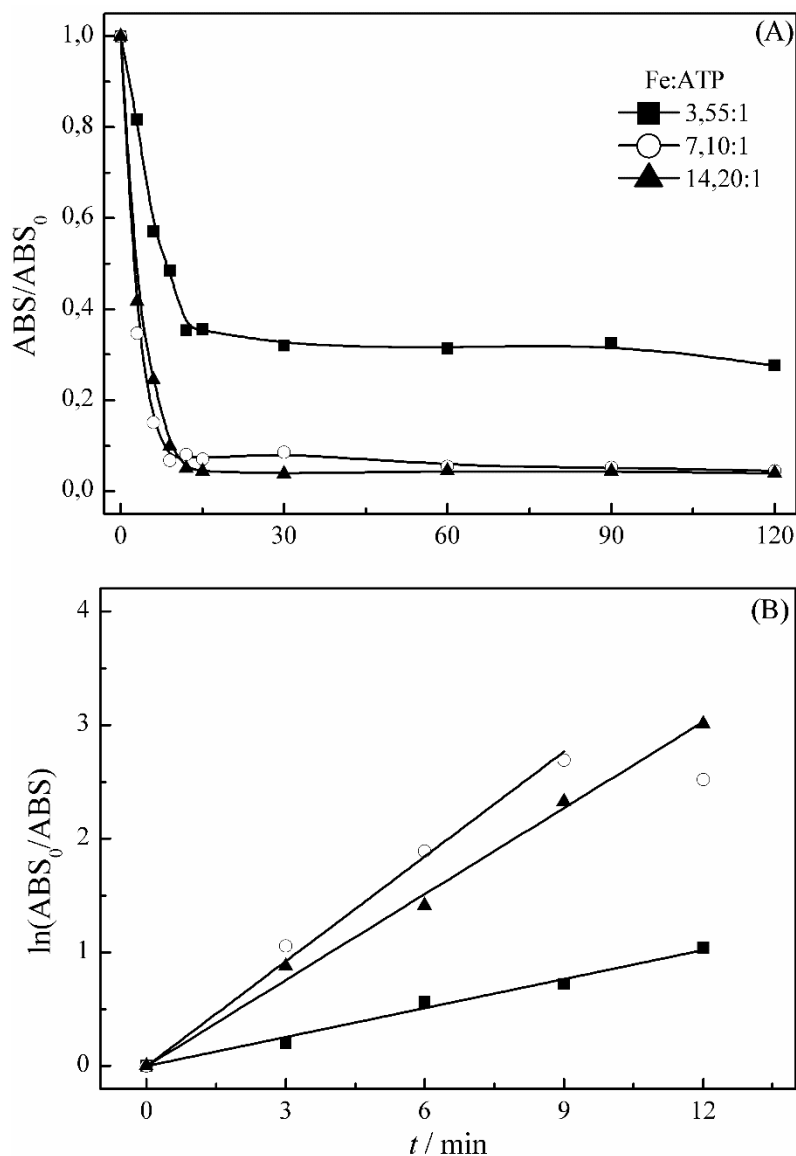
Fonte: acervo dos autores.

Nota-se que a degradação de MTZ utilizando-se a o composto ATP/nFZV-9 é menor quando comparada aos demais materiais, podendo facilmente ser entendido como uma limitação na quantidade de sítios ativos de ferro para a ativação de PMS. Já o acréscimo da quantidade de ferro suportado em atapulgita não impacta de forma significativa na eficiência de degradação, acarretando em um aumento percentual imperceptível em relação ao processo de síntese considerado padrão, como observado na Tabela V-06.

Deng et al. (2019), Ding et al. (2019) e Pang et al. (2019) também estudaram o efeito da quantidade de ferro suportado para a ativação de PMS para a degradação de quinclorac, ciprofloxacina e rodamina-B, respectivamente. Afirmando que o aumento de ferro suportado é benéfico para o processo de degradação até determinada razão molar suporte:FZV, chegando a determinando instante que o acréscimo é irrelevante na degradação do contaminante

ou, como relatado por Ding et al. (2019), a eficiência de remoção decai devido a aglomeração das nFZV. Na Figura V-24 (A) está disposto o comportamento decrescente da concentração de MTZ para todos os casos.

Figura V-24: Influência do conteúdo de FZV suportado sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais de $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

Através do estudo cinético envolvendo a Figura V-24 (B) é obtida a constante de frequência global para cada situação avaliada, nota-se que de fato o processo envolvendo o material ATP/nFZV sintetizado com uma menor quantidade de ferro apresenta uma cinética de

reação mais lenta, também pode ser aferido que o aumento da massa de ferro no catalisador reduz de forma discreta k_{ap} , conforme mostrado na Tabela V-06.

Tabela V-06: Eficiência de degradação e constantes de velocidade de pseudo primeira ordem em função do conteúdo de FZV. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Razão molar Fe:ATP	Compósito	k_{ap} (10^2 min^{-1})	R²	Eficiência de degradação (%)
3,55:1	ATP/nFZV-9	8,5	0,995	72
7,10:1	ATP/nFZV-18	30,7	0,997	96
14,20:1	ATP/nFZV-24	25,1	0,997	96

Fonte: acervo dos autores.

O acréscimo de ferro, teoricamente, deveria ser expressivamente benéfico para o processo, pois a disponibilidade de sítios ativos se tornaria maior. No entanto, tais partículas são extremamente susceptíveis a agregação devido às suas propriedades magnéticas, formando grãos de tamanhos maiores e baixa área superficial (XU et al., 2012; YANG et al., 2018), o que pode explicar de certa forma o ínfimo acréscimo na eficiência de degradação do fármaco em meio aquoso.

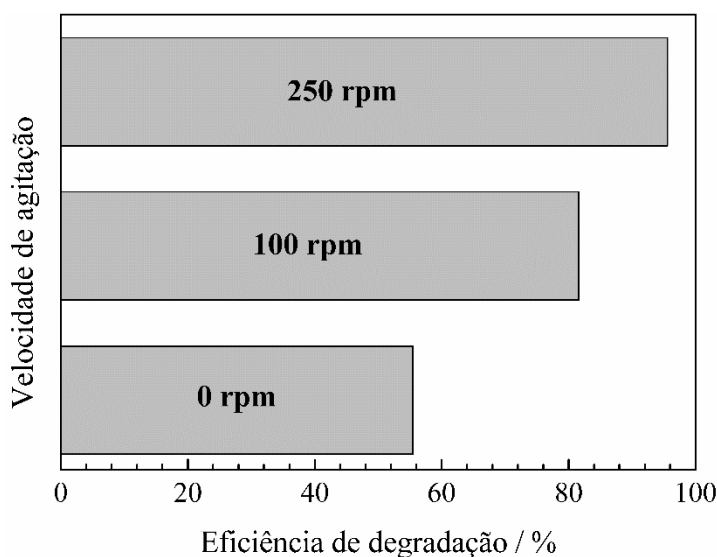
V.4.6 Efeito da frequência de agitação sobre o sistema ATP/nFZV/PMS na degradação de metronidazol

É sabido que a fase de transferência de massa é uma das principais etapas de uma reação heterogênea envolvendo líquidos e sólidos, o contato entre os reagentes deve ser o mais facilitado possível para que a adsorção e dessorção sejam rápidas (FOGLER, 2006), como é o caso da reação de ativação do PMS. No presente estudo a frequência de agitação é o fator que implica na probabilidade de encontro das moléculas de oxone com o material ATP/nFZV-18.

É evidente a diferença entre as taxas de rotação utilizadas no estudo no que diz respeito a degradação do metronidazol, podendo-se inferir que existe uma relação direta entre a frequência de agitação e a eficiência de degradação do fármaco. Sem o auxílio de agitação são removidos cerca de 56% de todo o fármaco, já com a agitação em 100 rpm é atingido um valor de 82%, ambos os resultados são inferiores quando comparados a agitação mais vigorosa, como mostrado na Tabela 06 e na Figura V-25.

Figura V-25: Eficiência de degradação avaliando a frequência de agitação. Condições experimentais:

$[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

Tabela V-07: Eficiência de degradação e constantes de velocidade de pseudo primeira ordem em função

da frequência de agitação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$,

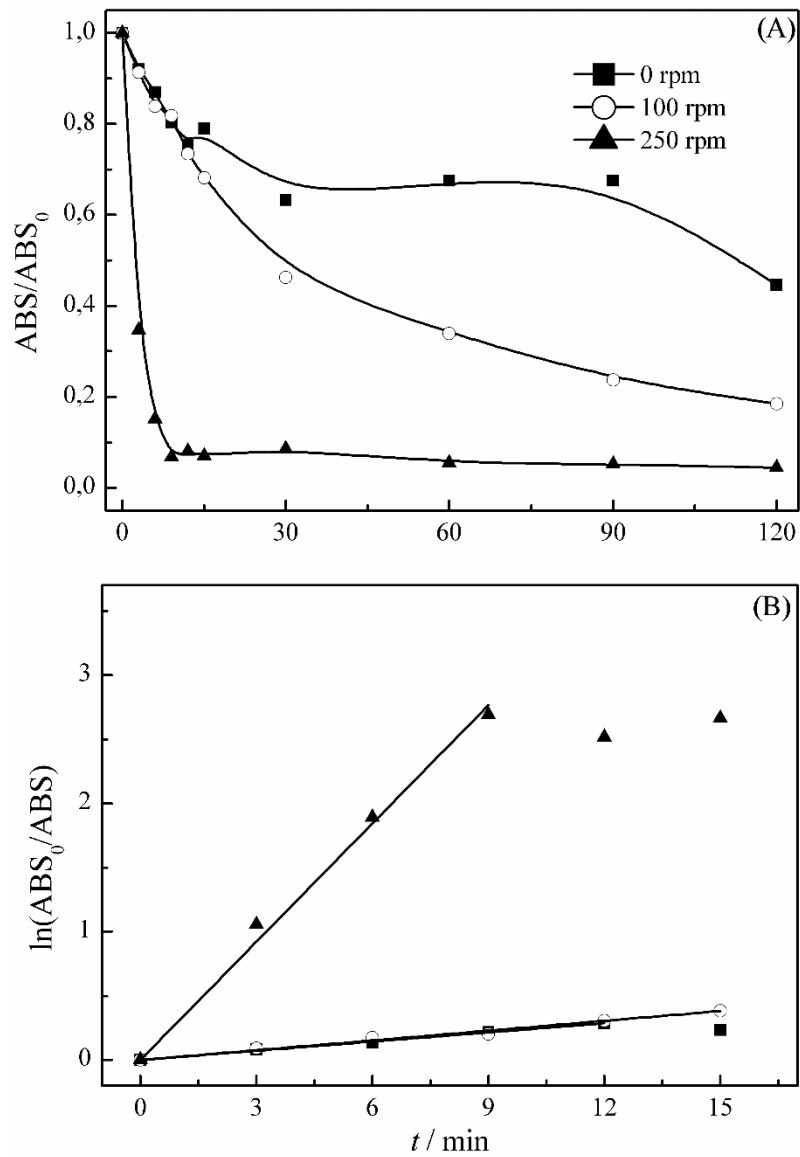
1 mmol L^{-1} de PMS e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Frequência de agitação (rpm)	k_{ap} (10^2 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
0	2,39	0,998	56
100	2,54	0,994	82
250	30,7	0,997	96

Fonte: acervo dos autores.

Pela Figura V-26 (A) é possível confirmar este aspecto em termos da concentração de MTZ no meio em função do tempo. Já pelo estudo cinético obtido através da Figura V-26 (B) é confirmado que a agitação é de fundamental importância para que as etapas de transferência de massa da reação sejam aceleradas atingindo níveis de degradação satisfatórios. Podem ser comparadas as Constantes de velocidade aparente para cada caso, descritas na Tabela V-07, sendo que o aumento da agitação do meio reacional propicia um aumento expressivo na eficiência de degradação de MTZ.

Figura V-27: Influência da frequência de agitação sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



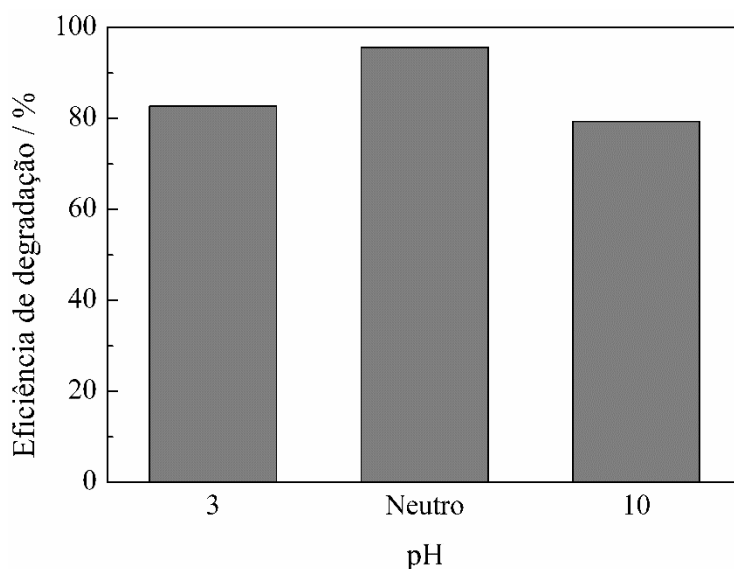
Fonte: acervo dos autores.

V.4.7 Influência o pH inicial sobre o sistema ATP/nFZV/PMS na remoção de MTZ

O estudo envolvendo o pH inicial da solução de metronidazol revelou que a acidez ou basicidade do meio são prejudiciais ao processo no que tange a degradação do fármaco pelo sistema ATP/nFZV/PMS, conforme ilustrado na Figura V-27.

Figura V-27: Eficiência de degradação avaliando o pH inicial. Condições experimentais:

$[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

A alteração de pH, se distanciando do procedimento padrão em pH natural da água, provou-se ser prejudicial ao processo de remoção do fármaco, atingindo 83% e 79% de degradação para o meio ácido e básico, respectivamente, como mostrado na Tabela V-08. Em seus estudos, Ding et al., (2019), Pang et al. (2019) e Zhang et al. (2019a), reportam que o meio básico não é susceptível a ativação do PMS, devido o deslocamento do equilíbrio químico nas reações II-02 e II-03, inibindo a formação de radicais sulfato no meio.

Tabela V-08: Eficiência de degradação e constantes de velocidade de pseudo primeira ordem em função do pH inicial. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

pH inicial	k_{ap} (10^2 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
3	6,88	0,994	83
Neutro	30,70	0,997	96
10	9,45	0,997	79

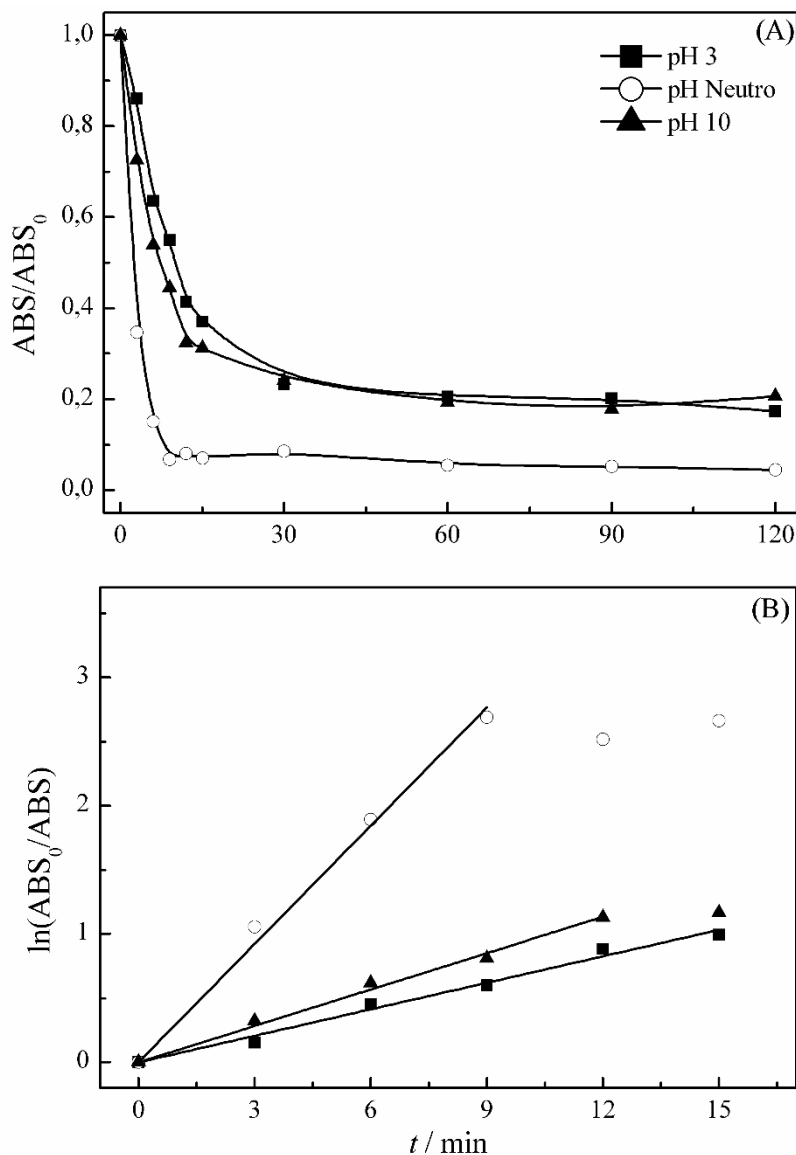
Fonte: acervo dos autores.

Estes mesmos autores afirmam que a acidez inicial do meio (pH 3) não interfere na eficiência de remoção, contrapondo os resultados da presente pesquisa. Tan et al. (2019) e Liu et al. (2019) explicam este fenômeno pelas Equações II-01 e II-07, afirmando que o equilíbrio químico se torna desfavorável à formação de radicais hidroxila, impactando de forma negativa

na eficiência de degradação, colaborando com os dados encontrados no estudo de pH na degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS.

O decaimento da concentração de MTZ pode ser observado na Figura V-28 (A). Pelo estudo cinético de pseudo primeira ordem, como mostrado na Figura V-28 (B), podem ser encontradas as Constantes de velocidade aparente de cada reação. Como esperado os valores de k_{ap} obtidos para o pH 3 e 10 são menores que a situação em pH neutro, cerca de uma ordem de grandeza, como mostrado na Tabela V-08.

Figura V-28: Influência do pH inicial sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



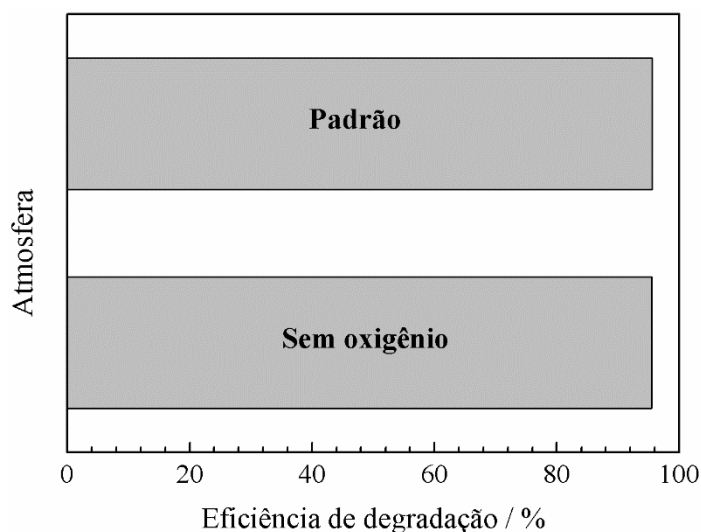
Fonte: acervo dos autores.

V.4.8 Efeito do oxigênio atmosférico sobre o sistema ATP/nFZV/PMS

Partículas de ferro zero-valente são extremamente susceptíveis a formação de óxido e hidróxidos de ferro devido ao oxigênio presente no ar atmosférico, oxidando o ferro a Fe^{2+} e Fe^{3+} , reduzindo a atividade de materiais que possuam ferro em sua estrutura para a ativação de materiais secundários, como é o caso do sistema ATP/nFZV/PMS. Desta forma, verificou-se a influência do contato entre a solução e o ar atmosférico por meio da inserção de um gás inerte, o nitrogênio, de forma a expulsar todo o oxigênio dissolvido na solução reacional. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura V-29.

Figura V-29: Eficiência de degradação avaliando a concentração de MTZ. Condições experimentais:

$[\text{MTZ}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{ATP/nFZV}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



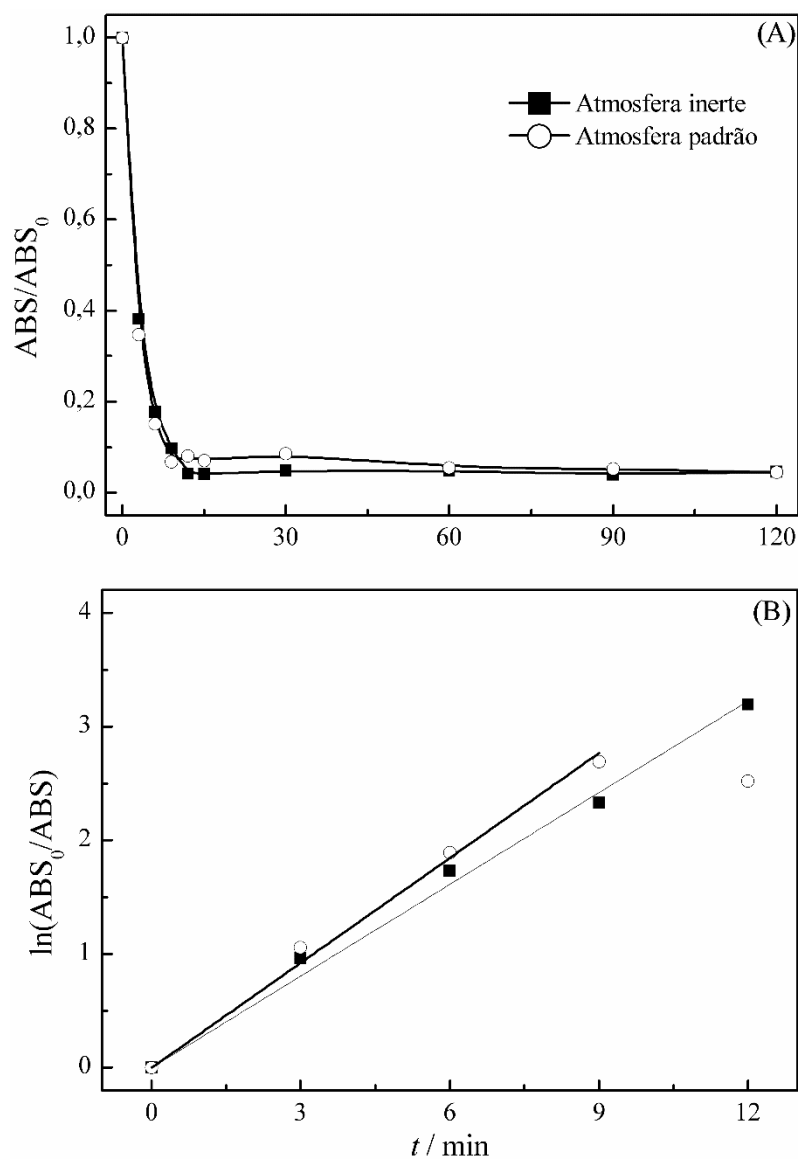
Fonte: acervo dos autores.

Pode ser concluído que o oxigênio atmosférico exerce pouca influência sobre a reação, apenas em instantes iniciais que ocorre alteração significativa entre os dois processos e ao final ambos alcançam cerca de 96% de degradação de MTZ, resultado este que também pode ser constatado na Figura V-30 (A).

Pelo estudo cinético na Figura V-30 (B) foram obtidas as constantes de velocidade aparente para ambos os casos, como mostrado na Tabela V-09. Existe um pequeno decréscimo em k_{ap} quando a atmosfera não contém oxigênio, ou seja, o ferro contido na superfície do material ATP/nFZV o oxigênio atmosférico é, de certo modo benéfico para o processo de remoção de MTZ.

Figura V-30: Influência do oxigênio atmosférico sobre a taxa de degradação. Condições experimentais:

$[\text{MTZ}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{ATP/nFZV}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

Tabela V-09: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do oxigênio atmosférico

sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[\text{MTZ}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$,

$[\text{ATP/nFZV}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Atmosfera	$k_{ap} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (10^1 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
Sem oxigênio	2,69	0,996	95
Com oxigênio	3,07	0,997	96

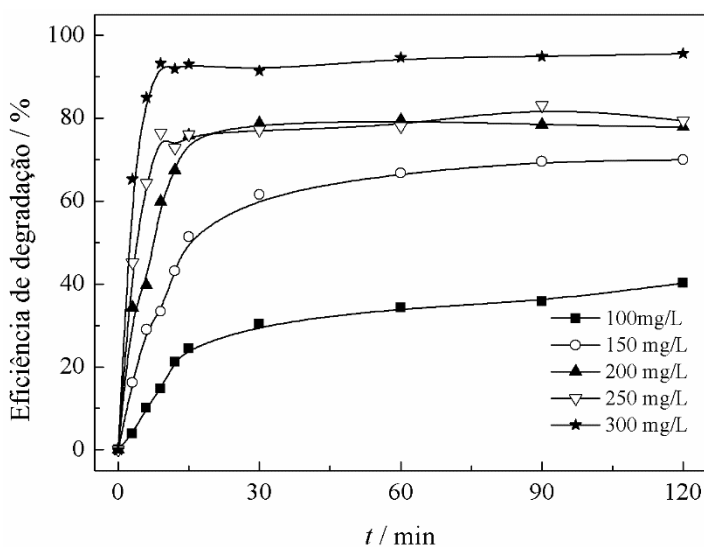
Fonte: acervo dos autores.

Ainda pode ser aferido que o compósito sofre pouca oxidação perante o ar atmosférico, para validar ainda mais este resultado o subitem V.4.11 retrata os testes realizados utilizando o sistema ATP/nFZV através dos dias, verificando a eficiência de ativação do material sintetizado.

V.4.9 Estudo da variação da concentração do compósito ATP/nFZV

Pelos resultados anteriores é possível perceber que a concentração de ATP/nFZV sendo de 300 ppm é considerada aceitável para se atingir uma eficiência de degradação aceitável de MTZ. No entanto, deve ser analisado o impacto que o decréscimo que esta concentração causa na cinética de reação e no processo de degradação do fármaco. Pela Figura V-31 é possível observar o comportamento da eficiência de degradação para diversas concentrações do compósito.

Figura V-31: Eficiência de degradação avaliando a concentração de ATP/nFZV. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

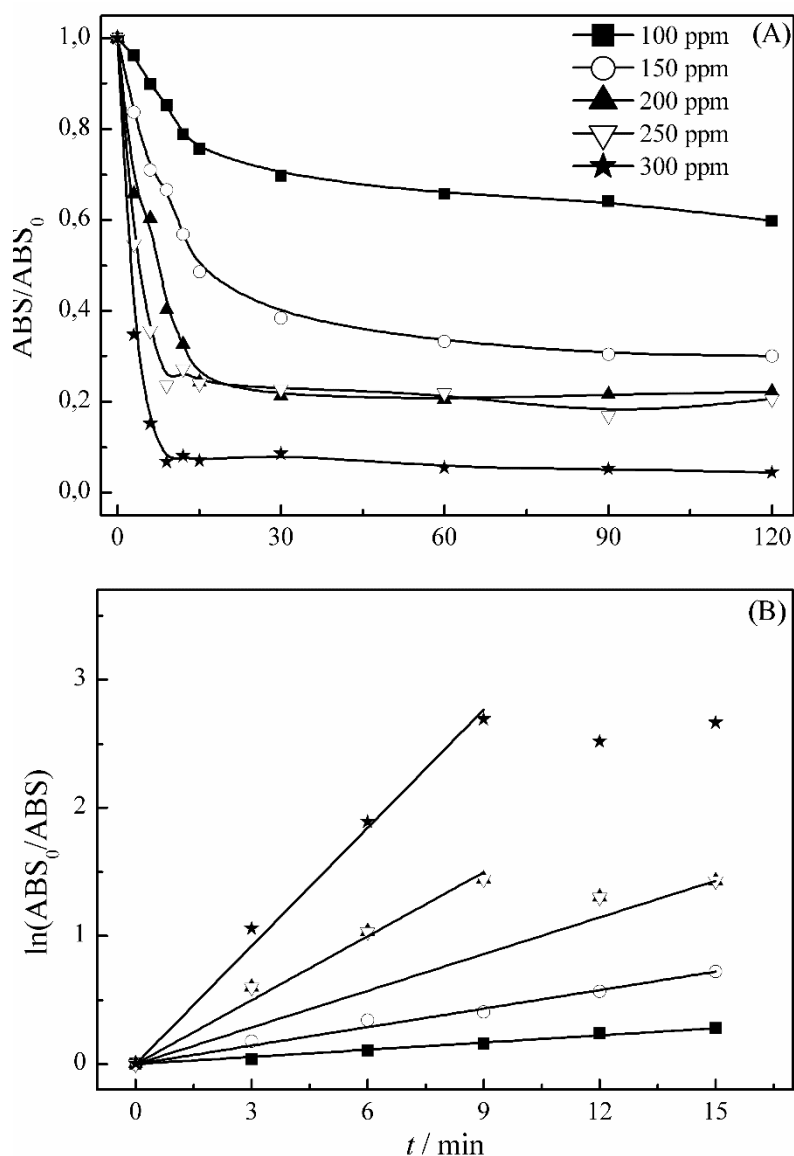


Fonte: acervo dos autores.

É notável que uma das limitações do processo é a quantidade de sítios ativos de ferro zero-valente disponíveis para a ativação de PMS, expressa aqui em termo da concentração de compósito no meio. Conforme ilustrado nas Figuras V-32 (A) e (B), nota-se que à medida que a concentração de ATP/nFZV no meio decai a eficiência de degradação também sofre uma redução, mesmo que a dose de PMS aplicada em todos os casos seja idêntica, este mesmo aspecto é reportado no estudos de Cao et al. (2019), Gong et al. (2015), Liu et al. (2019) e Pang

et al.(2019), os quais utilizam partículas de ferro zero valente para a geração de radicais sulfato degradando compostos orgânicos emergentes como rodamina-B, tetraciclina e bisfenol-S.

Figura V-32: Influência da concentração de ATP/nFZV sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

O estudo cinético contido na Figura V-32 (B) revela que o comportamento da inclinação das retas decai juntamente com a concentração do composto, resultado este já esperado. Analisando a Tabela V-10 observa-se que as Constantes de velocidade aparente para as concentrações de 100 a 250 ppm são inferiores comparada a situação em que são aplicados 300 ppm de ATP/nFZV, tornando nítida a influência que a quantidade de sítios ativos disponíveis para a ativação de PMS exerce sobre a cinética de reação.

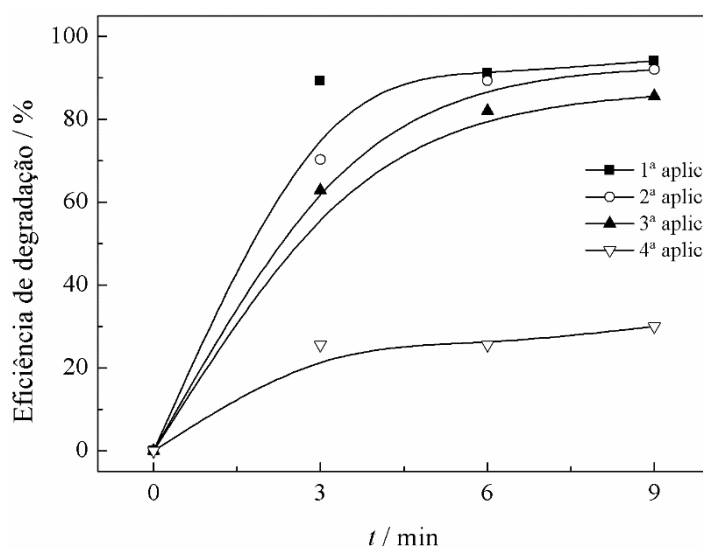
Tabela V-10: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da [ATP/nFZV].Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Concentração de ATP/nFZV (ppm)	k_{ap} (10^2 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
100	1,87	0,995	40
150	4,82	0,994	70
200	9,54	0,993	78
250	16,60	0,994	79
300	30,70	0,997	96

Fonte: acervo dos autores.

V.4.10 Reuso do catalisador ATP/nFZV-18

A principal função de um catalisador é a sua aplicação não apenas em uma única reação, no entanto diversos fatores podem interferir na atividade de tal material, como o envenenamento dos sítios ativos, formação de coque ou ainda oxidação da superfície ativa do material (FOGLER, 2006). Observando este parâmetro aplicou-se o sistema ATP/nFZV/PMS em reações de forma consecutiva, sendo que a massa inicial fora aplicada em até três reações com desempenho favorável no que se refere a degradação do fármaco, conforme demonstrado na Figura V-33.

Figura V-33: Eficiência de degradação avaliando o reuso do catalisador. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: acervo dos autores.

É claramente visível que nas primeiras três aplicações o material, ainda que já apresentando sinais de oxidação, alcança de forma efetiva a ativação do PMS em meio aquoso; já em sua quarta aplicação o catalisador provou ser ineficiente no processo, como disposto na

Tabela V-11. Esta baixa eficiência de degradação está provavelmente associada à oxidação e/ou ao envenenamento do material, inativando os sítios ativos. Na literatura existem poucos estudos voltados ao reuso de catalisadores a base de ferro zero-valente para ativação de PMS, provavelmente devido à inativação do material já em sua primeira aplicação. No entanto, os trabalhos desenvolvidos por Yang et al. (2018), Gong et al. (2015) e Pang et al. (2019), degradando os corantes *Reactive Red* M-3BE e rodamina-B, relatam que o ciclo de vida útil do material sintetizado em cada estudo perdura em até duas, seis e dez aplicações consecutivas, respectivamente, com condições experimentais similares às aquelas relatadas no presente estudo.

Pela Figura V-34 (A) é possível observar a degradação do fármaco em termos de sua concentração. Pela interpretação cinética da Figura V-34 (B) podem ser obtidas as Constantes de velocidade aparente em cada caso, descritas na Tabela V-11. Observa-se que o valor de k_{ap} para as três primeiras aplicações do material são relativamente próximas, ao contrário da constante obtida para a quarta aplicação do catalisador, a qual decai expressivamente em cerca de dez vezes comparada às demais.

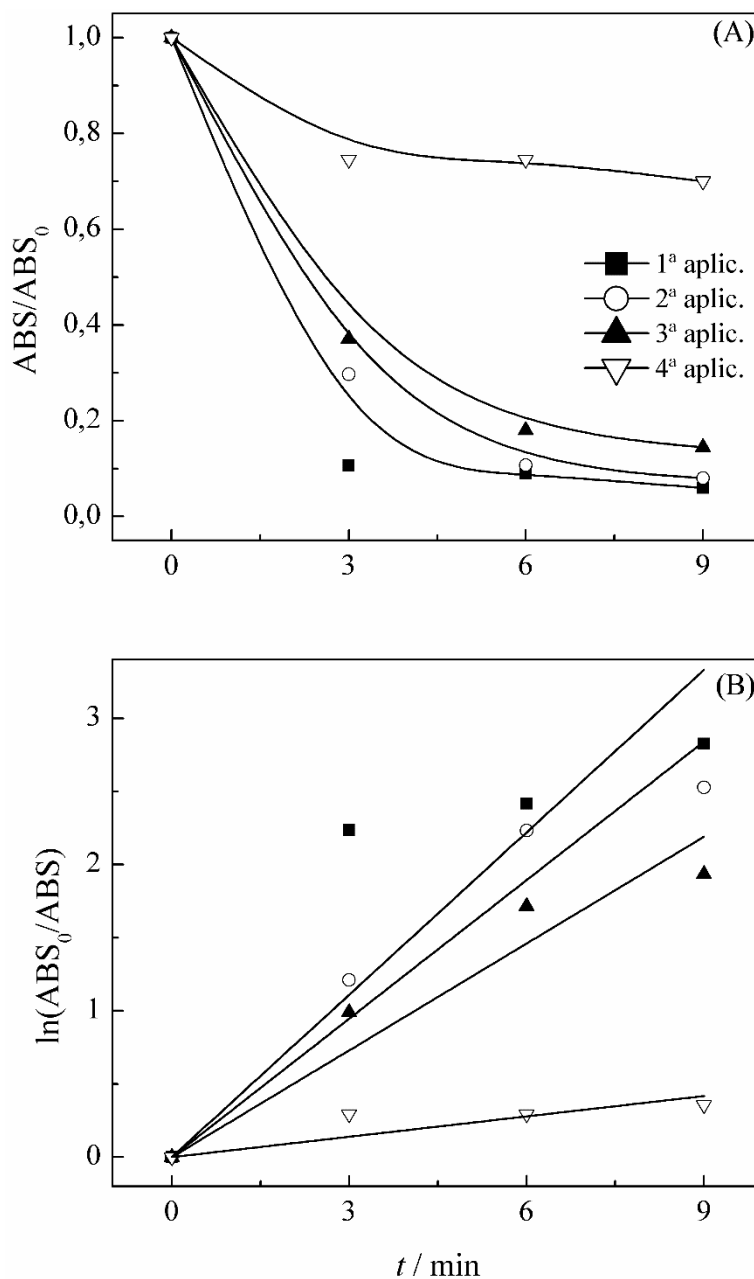
Tabela V-11: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do avaliando o reuso do catalisador. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aplicação	k_{ap} (10^2 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
1 ^a	37,00	0,899	94
2 ^a	31,60	0,970	92
3 ^a	20,43	0,975	86
4 ^a	4,65	0,885	30

Fonte: acervo dos autores.

Figura V-34: Influência do reuso do catalisador sobre a taxa de degradação. Condições experimentais:

$[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

V.4.11 Efeito da oxidação do material ATP/nFZV-18 através dos dias

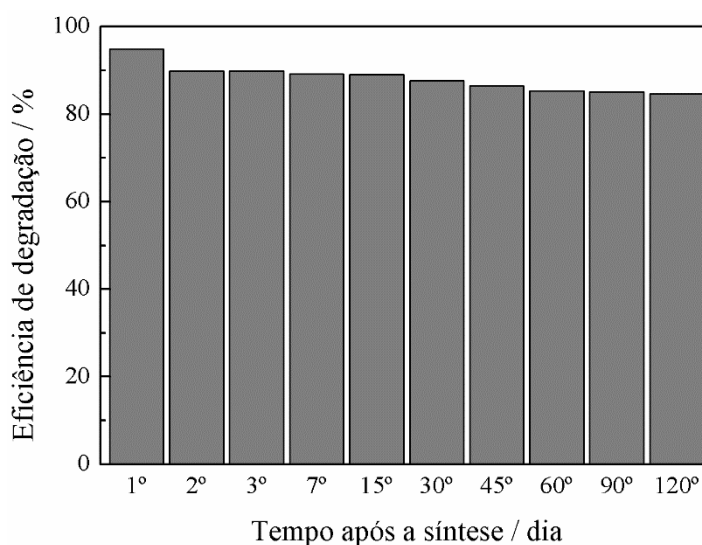
Após sua síntese, o material ATP/nFZV apresenta uma coloração negra acentuada, característica das partículas de ferro zero-valente. Esperava-se que com o decorrer do tempo o ferro presente na amostra sofresse oxidação em contato com o ar atmosférico, inativando o catalisador, tornando-o de coloração esverdeada. No entanto, este comportamento não foi observado, sendo assim foram realizados testes ao longo de 120 dias, mantendo o catalisador

exposto ao oxigênio atmosférico. Na Figura V-35 podem ser encontrados os resultados obtidos para o mesmo catalisador empregado no sistema ATP/nFZV/PMS com o decorrer dos dias de sua síntese, em um período de 4 meses.

Figura V-35: Eficiência de degradação avaliando o envelhecimento do compósito ATP/nFZV.

Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$,

1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

Observou-se que após 120 dias decorridos da síntese do material a sua eficiência na ativação do PMS ainda era alta, ocorrendo um decréscimo de cerca de 10% na eficiência de degradação de MTZ entre o primeiro e o último dia de análise. Entre o primeiro e segundo dia após a síntese pode ter sido criada uma camada de passivação no compósito protegendo as partículas de ferro zero-valente situadas em camadas internas, colaborando para que a eficiência de degradação alcançada após o segundo dia de síntese não sofresse alterações relevantes até o centésimo vigésimo dia de experimento.

Através do estudo cinético envolvido foi obtida a constante de frequência global para cada situação avaliada, como descrito na Tabela V-12, entre o primeiro e o segundo dia ocorre um decaimento entre as constantes, porém a partir daí este valor apresenta pouca oscilação com o envelhecimento do material.

Tabela V-12: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função do envelhecimento do material ATP/nFZV. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dias corridos após a síntese	k_{ap} (10^2 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
Dia 1	27,20	0,992	95
Dia 2	11,00	0,989	90
Dia 3	12,30	0,921	90
Dia 7	9,24	0,971	89
Dia 15	12,70	0,992	89
Dia 30	12,30	0,850	88
Dia 45	12,50	0,995	86
Dia 60	11,60	0,995	85
Dia 90	10,50	0,977	85
Dia 120	9,35	0,961	85

Fonte: acervo dos autores.

Com esta análise em particular fica evidente que o material aplicado no presente estudo sofre pouca oxidação devido ao contato direto com o ar atmosférico, um ponto extremamente benéfico por conferir ao catalisador estabilidade por longos períodos.

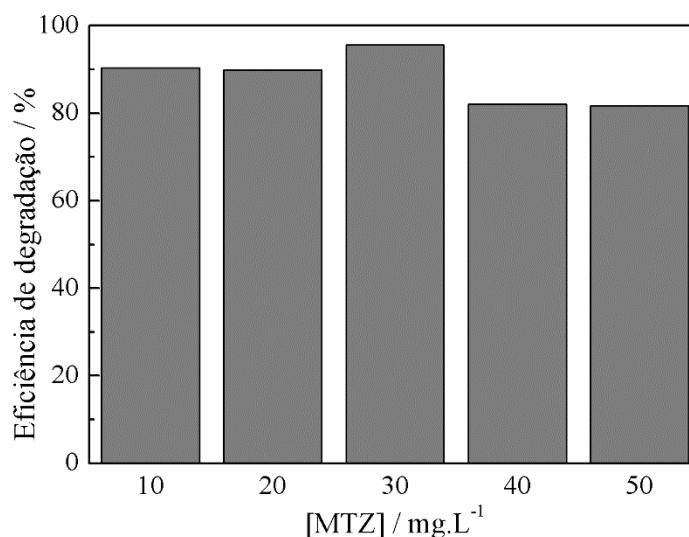
V.4.12 Estudo da variação da concentração inicial de metronidazol

Outro fator determinante no processo envolvendo o sistema ATP/nFZV/PMS é a concentração inicial do fármaco utilizada na reação, para este fim foram realizados experimentos com concentrações entre 10 e 50 mg L^{-1} , os resultados referentes a eficiência de degradação de MTZ para cada caso estão dispostos na Figura V-36.

Como observado, as eficiências de degradação para 10 e 20 mg L^{-1} estão bem próximas, em torno de 90%, e são inferiores quando comparadas a eficiência do teste envolvendo a concentração de 30 mg L^{-1} . O mesmo acontece com as concentrações de 40 e 50 mg L^{-1} , as quais atingiram níveis em torno de 82% de degradação de MTZ. O mesmo aspecto foi observado nos estudos de Zhang et al. (2019a) e Ding et al. (2019), reafirmando que o aumento da concentração do contaminante decresce a eficiência de degradação devido a inativação dos sítios ativos do compósito ou ainda a insuficiência de radicais sulfato no meio.

Figura V-36: Eficiência de degradação avaliando a concentração de MTZ. Condições experimentais:

$[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

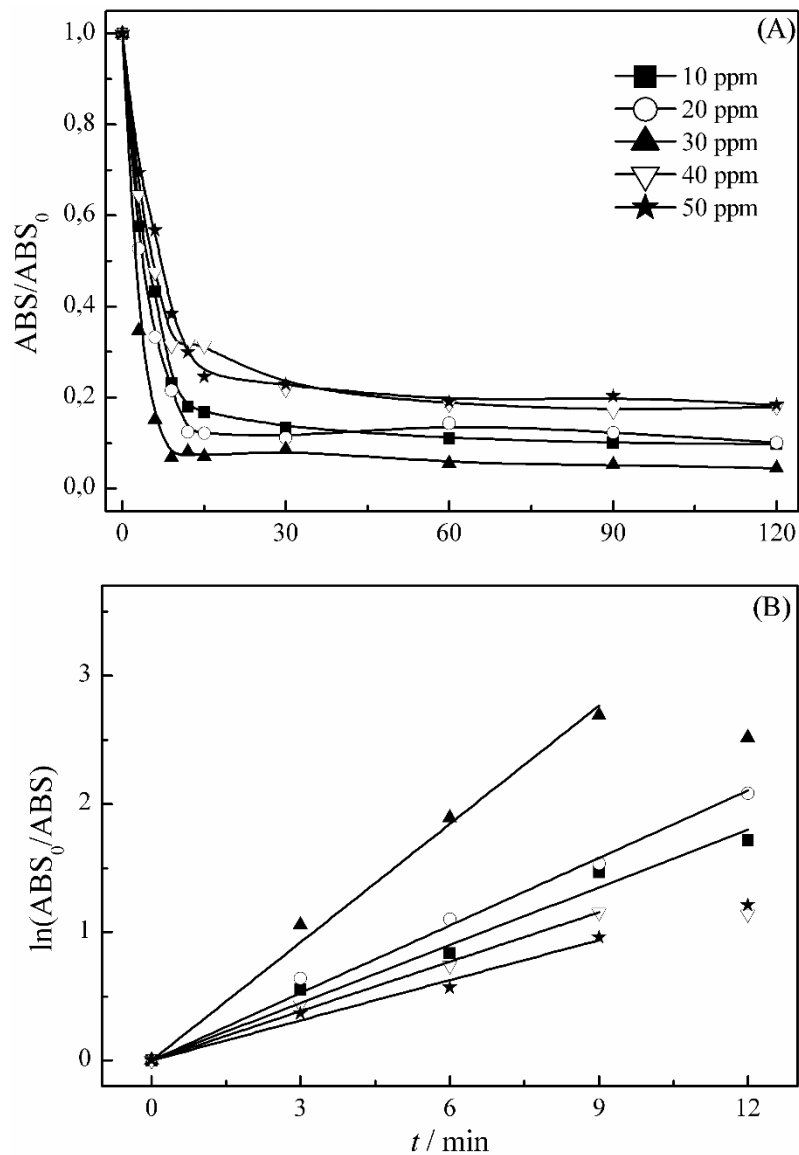


Fonte: acervo dos autores.

Para fins comparativos entre cada teste faz-se necessário o estudo cinético. Na Figura V-37 (A) pode ser observado o comportamento da remoção de MTZ em termos de sua concentração. Através do estudo cinético envolvendo a Figura V-37 (B) é obtida a constante de frequência global para cada situação avaliada, como descrito na Tabela V-13. Percebe-se que as Constantes de velocidade apresentam um comportamento no qual o aumento ou diminuição da concentração do fármaco, adotando 30 mg L^{-1} como padrão, impactam em seu decréscimo.

Em baixas concentrações de MTZ é esperado que a cinética de reação e eficiência de degradação sejam afetadas negativamente, pois a diluição do fármaco é maior e o encontro das moléculas alvo com os radicais sulfato se torna menor quando comparado a concentrações maiores (FOGLER, 2006). No entanto, a saturação do meio pelo fármaco também é prejudicial ao processo, os resultados podem ser explicados por dois fatores: (i) o envenenamento do catalisador devido a adsorção de moléculas de MTZ em sua superfície, inativando os sítios ativos e, conseqüentemente, menor geração de radicais sulfato e ainda, (ii) a limitação de radicais sulfato no meio, sendo insuficiente para a degradação satisfatória do metronidazol existente (FOGLER, 2006; HOUSE, 2007).

Figura V-37: Influência da concentração de MTZ sobre a taxa de degradação de MTZ. Condições experimentais: $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

Tabela V-13: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da concentração de MTZ.

Condições experimentais: $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

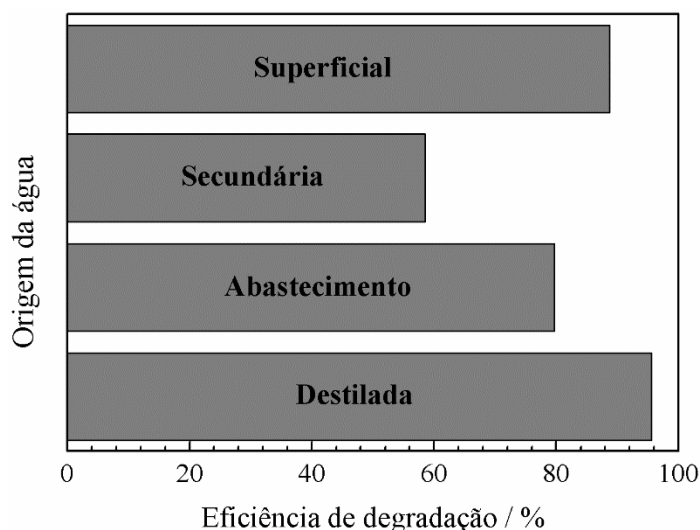
Concentração de MTZ (mg L^{-1})	k_{ap} (10^1 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
10	1,50	0,992	90
20	1,75	0,997	90
30	3,07	0,997	96
40	1,28	0,997	82
50	1,04	0,983	82

Fonte: acervo dos autores.

V.4.13 Efeito da matriz líquida utilizada na degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS

A água destilada encontrada em laboratório e utilizada como solvente em todos os experimentos realizados traz consigo a vantagem de não possuir agentes que interfiram de forma negativa no sistema ATP/nFZV/PMS, como carbonatos, sais e matéria orgânica. Contrapondo este aspecto, foram testadas águas de outras fontes, como do sistema de abastecimento de água do Campus JK – UFVJM, água afluente da Estação de Tratamento também do Campus JK e água coletada na Cachoeira Sentinela localizada nas redondezas do município de Diamantina – MG. Os resultados obtidos quanto a eficiência de degradação para cada caso encontram-se dispostos na Figura V-38.

Figura V-38: Eficiência de degradação avaliando a matriz líquida. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

Percebe-se que todos os resultados foram inferiores comparados ao uso de água destilada em experimentos, o que pode ser explicado devido a presença de outras substâncias dissolvidas em água, como o caso da água oriunda da ETE do Campus JK (59% de degradação), caracterizada por possuir um alto teor de compostos nitroderivados, reduzindo a eficiência de degradação expressivamente. Utilizando-se água do abastecimento local e de cachoeira foram removidos cerca de 80 e 89% de metronidazol, respectivamente.

Resultados similares são relatados por ZHANG et al. (2019a), lançando mão de radicais sulfato na degradação do herbicida atrazina, revelando que o uso de águas de lençóis freáticos, superficial e encanada impactam negativamente na remoção do contaminante,

atingindo resultados inferiores a 15% de remoção comparado ao uso de água destilada. A grande diferença entre este estudo e os resultados aqui obtidos é que se alterando a matriz líquida reacional a eficiência de degradação não decai de forma tão abrupta com o uso do sistema ATP/nFZV/PMS na degradação de metronidazol.

A concentração de MTZ pode ser acompanhada ao longo do tempo na Figura V-39 (A) e pelo estudo cinético da Figura V-39 (B) observou-se o que já era esperado, Constantes de velocidade aparente menores à medida que a matriz líquida se torna mais complexa, conforme descrito na Tabela V-14.

Figura V-40: Influência da matriz líquida sobre a taxa de degradação. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

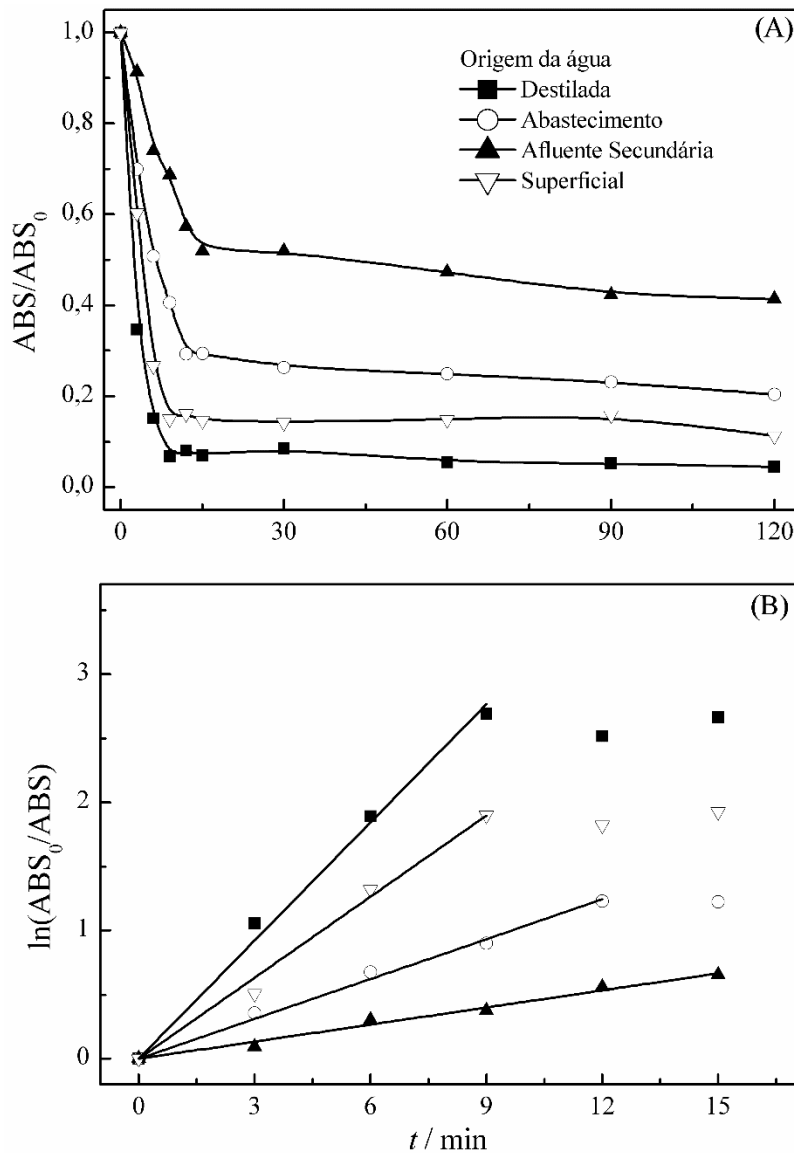


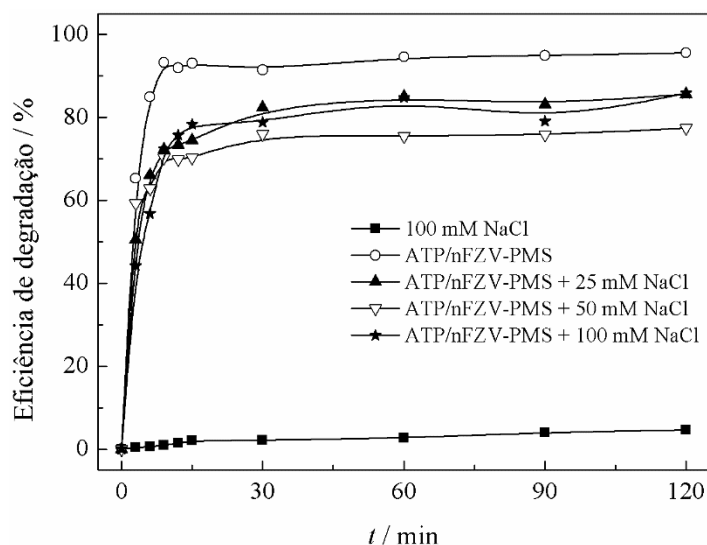
Tabela V-14: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da matriz líquida.Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$,1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Origem da água	k_{ap} (10^2 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
Destilada	30,70	0,997	95
Campus JK – UFVJM	10,30	0,997	80
ETE – Campus JK – UFVJM	4,44	0,994	59
Cachoeira Sentinela	21,00	0,995	89

Fonte: acervo dos autores.

V.4.14 Efeito da presença de sal inorgânico no meio reacional na degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS

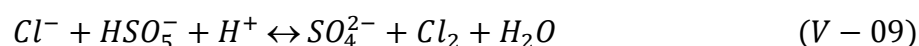
No tratamento convencional de águas residuárias é comum a existência de material orgânico e inorgânico, como sais e carbonatos (LIU; QIAN; JIANG, 2014; YANG et al., 2018). Foi evidenciada a interferência causada pela presença de sal inorgânico no meio reacional sobre o sistema ATP/nFZV/PMS, para tal foi utilizado o cloreto de sódio como interferente. Foram aplicadas diferentes concentrações do sal e observada a eficiência de degradação no processo, como ilustrado na Figura V-40.

Figura V-40: Eficiência de degradação avaliando a presença de sal inorgânico no meio. Condiçõesexperimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$,1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: acervo dos autores.

Pode-se aferir que o fármaco apresenta estabilidade em solução salina, apresentando baixa eficiência de remoção, cerca de 4%. No entanto, comparando as situações experimentais em que é aplicado o sistema ATP/nFZV/PMS na presença ou não de sal é nítida a menor eficiência de degradação quando estão presentes íons cloreto no meio, este mesmo resultado é relatado no trabalho de Cao et al. (2019). No entanto, existem diversos estudos que reportam o aumento da eficiência de degradação de contaminantes por radicais sulfato ativados por FZV com o acréscimo de sais inorgânicos no meio, como cloreto, nitrato e carbonato (DING et al., 2019; GONG et al., 2015; ZHANG et al., 2019a).

O resultado obtido no presente estudo pode ser suportado pela geração de íons SO_4^{2-} em pH ácido, capturando o íon HSO_5^- , precursor do radical sulfato, como na Equação V-09. Ou ainda pela captura de radicais sulfato pelo íon cloreto, conforme descrito na Equação 10. Em ambas as reações as espécies oxidantes geradas possuem menor potencial de redução que o radical sulfato, como descrito na Tabela II-01 e no item II-2 do presente trabalho.



O decaimento da concentração de MTZ pode ser observado na Figura V-41 (A). Pelo estudo cinético obtido a partir da Figura V-41 (B) é possível encontrar as Constantes de velocidade aparente para cada caso, reafirmando que a presença de íons cloreto no meio reacional não é benéfico para o processo de degradação de metronidazol, tem-se que k_{ap} para a reação sem inserção de sal no meio é cerca de duas vezes maior quando comparada às outras situações propostas, tais dados estão dispostos na Tabela V-15.

Tabela V-15: Eficiência de degradação e constantes de velocidade em função da presença de sal inorgânico no meio reacional. Condições experimentais: $[MTZ]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

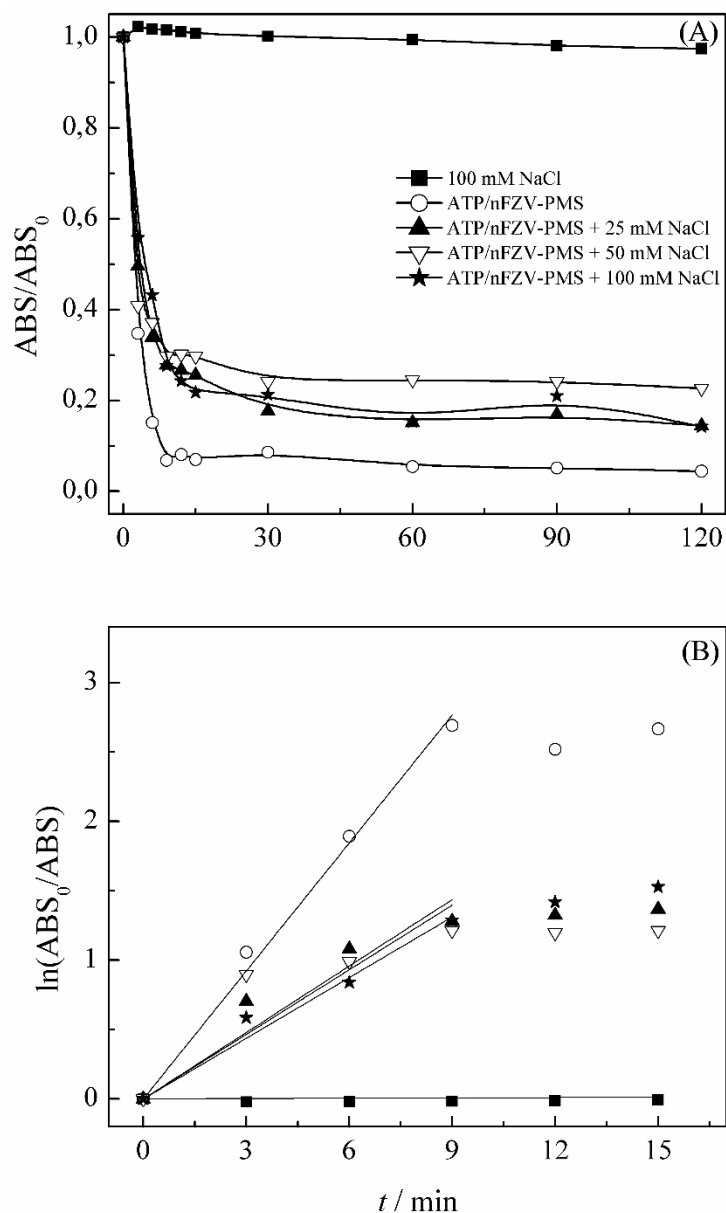
Concentração de cloreto de sódio (mM)	k_{ap} (10^1 min^{-1})	R^2	Eficiência de degradação (%)
0	3,07	0,997	96
25	1,59	0,963	86
50	1,55	0,908	77
100	1,46	0,988	86

Fonte: acervo dos autores.

Figura V-41: Influência da presença de sal inorgânico no meio reacional sobre a taxa de degradação.

Condições experimentais: $[\text{MTZ}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{ATP/nFZV}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$,

$1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

V.5. Remoção do fármaco MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS via Demanda Química de Oxigênio

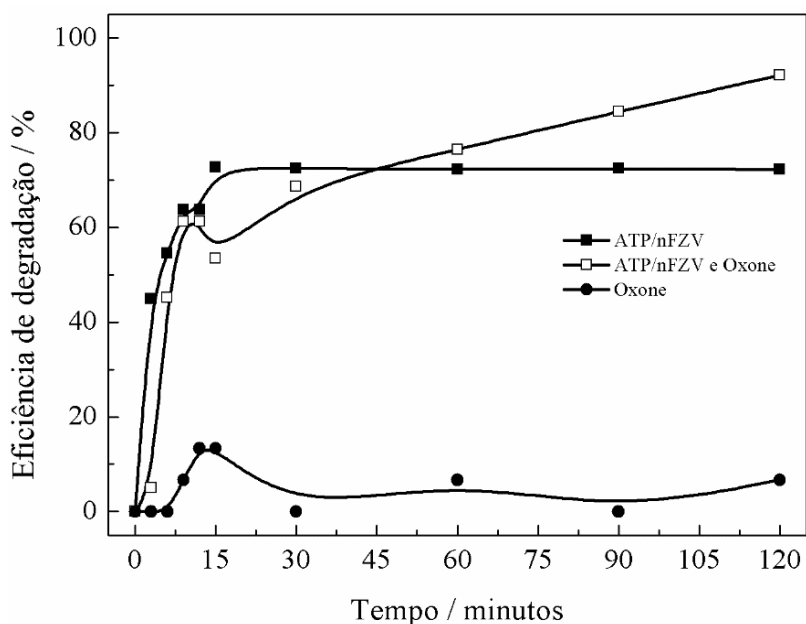
Tal experimento foi realizado com a finalidade de evidenciar que o fármaco metronidazol é, de fato, degradado pelo sistema ATP/nFZV/PMS e não apenas removido do meio por efeitos adsortivos. Os testes via DQO foram realizados em três situações, já descritas no subitem IV.5.2. Na Figura V-42 podemos observar o comportamento percentual da DQO

em cada teste realizado, já na Tabela V-16 estão dispostos os dados referentes às situações inicial e final de tais experimentos.

De posse destes dados nota-se que o PMS individualmente não possui poder de degradação relevante do MTZ, cerca de 6,7% apenas. Quando se trata do composto individualmente é possível perceber um decréscimo relevante no nível de DQO com o decorrer da reação, em torno de 72,2% na degradação de MTZ, tal fato se deve ao efeito reutivo que átomos de ferro zero-valente pode exercer em compostos contaminantes.

No entanto, é inegável que a combinação dos métodos é de grande valia para se atingir resultados satisfatórios no que tange a remoção do fármaco MTZ, uma vez que a ativação do PMS se dá pela oxidação dos átomos de ferro zero-valente, gerando radicais sulfato, e também podem ser gerados no meio radicais hidroxila, porém em menores proporções.

Figura V-42: Eficiência de remoção para testes de DQO sobre as condições de $[MTZ] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$.



Fonte: acervo dos autores.

Tabela V-16: Demanda Química de Oxigênio para as situações inicial e final dos experimentos.

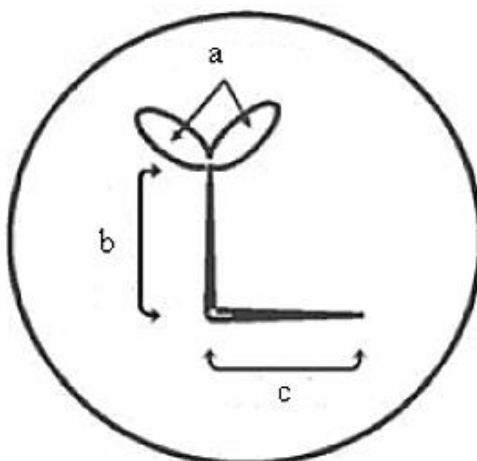
Demanda Química de Oxigênio	Material utilizado em teste		
	ATP/nFZV	PMS	ATP/nFZV e PMS
Inicial ($\text{mg O}_2 \text{ dissolvido} \cdot \text{L}^{-1}$)	89,6	116,3	107,0
Final ($\text{mg O}_2 \text{ dissolvido} \cdot \text{L}^{-1}$)	24,9	108,5	8,4

Fonte: acervo dos autores.

V.6. Ensaios de toxicidade com sementes de alface *Lactuca Sativa* (fitotoxicidade)

A germinação de sementes de alface, ou seja, o crescimento da raiz e da radícula, constitui um importante indicador qualitativo para a determinação da toxicidade de determinados meios aquosos (GARCIA, 2006; MORALES, 2004; PESSOTTO; PASTORINI, 2008). A germinação de sementes de alface *Lactuca Sativa* é muito aplicada como agente indicador de toxicidade de determinado meio, sobretudo porque durante os primeiros dias de desenvolvimento ocorrem diversos processos fisiológicos que são inibidos devido a presença de substâncias tóxicas, alterando o desenvolvimento e sobrevivência da planta (GARCIA, 2006). A literatura reporta que são considerados compostos tóxicos orgânicos fenólicos, aldeídos e álcoois, por apresentarem fitotoxicidade (MORALES, 2004; PESSOTTO; PASTORINI, 2008). No presente trabalho, além da germinação das sementes, também foram avaliados o crescimento das raízes e radículas, conforme esboçado na Figura V-43.

Figura V-43: Plântula de alface após germinação: (a) folhas, (b) radícula e (c) raiz.



Fonte: GARCIA, 2006.

Pela Tabela V-17 todos os experimentos realizados não apresentaram diferenças significativas na porcentagem de germinação absoluta (Equação IV-05) e a porcentagem de germinação relativa (Equação V-04), ou seja, o tratamento aplicando-se o sistema ATP/nFZV/PMS para degradação do fármaco metronidazol não apresenta efeito negativo ao processo de germinação quando comparados ao Controle Negativo (CN) ou ao efluente bruto, que nada mais é que água contaminada com o fármaco.

Tabela V-17: Porcentagem de germinação absoluta para as sementes de alface sobre as condições de $[MTZ] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Situação experimental	Sementes de alface que germinaram (%)	Germinação relativa (%)
Controle Negativo	97,5	-
Efluente Bruto	97,5	100,0
3	95,0	97,4
6	97,5	102,6
9	92,5	94,9
12	92,5	100,0
15	90,0	97,3
30	100,0	111,1
60	90,0	90,0
90	92,5	102,8
120	92,5	100,0

Fonte: acervo dos autores.

Portanto, a toxicidade do meio não é significativa a ponto de inibir o crescimento das sementes. Alguns autores reportam resultados semelhantes ao encontrado para sementes de alface como indicador de toxicidade no meio, alegando que é aceitável a não germinação de algumas sementes mesmo no controle negativo, essas são chamadas de sementes defeituosas (GARCIA, 2006; MORALES, 2004).

Diferentemente do teste anterior, tomado como tradicional de germinação de sementes, a medição da raiz e da radícula de cada plântula permite um ponderamento maior sobre o efeito tóxico de compostos solúveis em água. Estes compostos quando presentes podem causar o retardamento da germinação, mas não impedi-la de ocorrer, dependendo do nível de toxicidade (GARCIA, 2006). Desta forma, o estudo do crescimento da radícula e da raiz fornece informações complementares àquelas encontradas sobre o efeito de germinação. Na Tabela V-18 estão expostos o tamanho médio das raízes e radículas para cada situação experimental e o desvio padrão (DP) obtido em cada caso.

Tabela V-18: Crescimento médio e desvio padrão de raiz e radícula para as sementes de alface sobre as condições de $[MTZ] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATP/nFZV] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de PMS, $f = 250 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Situação experimental	Comprimento médio da raiz (cm)	DP raiz (cm)	Comprimento médio da radícula (cm)	DP radícula (cm)
Controle Negativo	1,20	0,87	1,80	1,46
Efluente Bruto	1,30	0,70	2,20	1,26
3	1,00	0,67	2,30	1,87
6	1,20	0,73	2,60	1,82
9	1,20	0,83	2,90	1,99
12	1,00	0,67	3,00	1,99
15	1,00	0,72	2,60	1,91
30	1,40	0,78	3,30	1,98
60	1,10	0,53	2,40	1,63
90	1,60	0,91	2,60	1,62
120	1,10	0,67	2,90	2,02

Fonte: acervo dos autores.

Observando o comprimento médio das raízes em cada situação experimental é válido afirmar que entre 3 e 15 minutos são gerados alguns compostos tóxicos que afetam o crescimento da raiz de forma negativa, mas a partir de 15 minutos os compostos gerados no meio funcionam como fertilizantes, acelerando o crescimento da mesma. O mesmo aspecto não é observado para as radículas, apenas o efluente bruto apresenta toxicidade a ponto de reduzir o seu tamanho. Porém, a partir do tempo 3 minutos os compostos orgânicos gerados no meio também funcionam como fertilizantes, influenciando em crescimento acelerado das radículas até as amostras referentes ao tempo de 120 minutos.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Para a degradação de metronidazol em água a atapulgita e o PMS apresentaram baixa eficiência de remoção, enquanto o compósito ATP/nFZV-18 e as nFZV obtiveram 55 e 59% de remoção, respectivamente. A ativação de radicais sulfato por meio das nanopartículas de ferro zero-valente apresentou-se como uma maneira eficiente na degradação do fármaco metronidazol, conforme observado nos testes espectrofotométricos e por Demanda Química de Oxigênio.

Pelas análises morfológicas realizadas neste estudo ficaram claras as características do material atapulgita, sendo este composto por filamentos que se assemelham a bastões. Já as partículas de FZV são compostas por agregados em formato de esfera. A junção de ambos os materiais pela síntese adotada deu origem a um material compósito com uma maior distribuição das nFZV sobre o suporte ATP, conforme descrito no estudo de MET envolvendo a distribuição do diâmetro da nanopartículas de FZV no material denominado ATP/nFZV-18. Os materiais ATP/nFZV-9 e 24 apresentaram morfologia superficial similar ao anterior, porém ocorre o desaparecimento dos filamentos de atapulgita na amostra com maior concentração de ferro. Já o composto aplicado em reação possui morfologia semelhante a óxidos de ferro, sugerindo que todo o ferro zero-valente tenha sido convertido em Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

Pelas análises constitucionais e estruturais apresentadas puderam ser confirmadas as características químicas do suporte ATP, como a presença de silício, magnésio e alumínio, pela técnica EDS, FTIR e DRX. O mesmo também foi observado para as nanopartículas de FZV, apresentando a formação de óxidos de ferro devido a susceptibilidade a oxidação pelo oxigênio atmosférico. Nos compósitos ATP/nFZV-9, 18 e 24 não fora observada a formação de óxidos em tamanha proporção, indicando que o uso de atapulgita estabiliza de forma significativa as nanopartículas de ferro zero-valente, fato este comprovado pelo teste avaliando a oxidação do material durante 4 meses. O mesmo não ocorre com o material ATP/nFZV-3A que, além de ter sua porcentagem de ferro drasticamente reduzida, apresenta grande formação de óxidos e compostos orgânicos adsorvidos oriundos da degradação do metronidazol.

Pelos testes de degradação via espectrofotometria foram observados quais fatores experimentais influenciam de forma significativa o processo de degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV-18/PMS, alguns deles se revelaram de extrema importância, como: (i) o material suporte aplicado que, em comparação com a sílica, revelou influenciar de forma benéfica o processo de remoção, provavelmente devido à alta área superficial da atapulgita; (ii) a fonte de ferro, revelando surpreendentemente que o uso de sulfato de ferro amoniacal durante

a síntese do material ATP/nFZV é de extrema importância para o sucesso da ativação de radicais sulfato, contrapondo resultados baixos apresentados pela aplicação de sulfato de ferro heptahidratado durante a síntese; (iii) o pH inicial neutro que, devido as reações envolvidas na geração do radical hidroxila, não impede a sua formação pelo deslocamento do equilíbrio químico e (iv) a oxidação pelo ar atmosférico não atinge o catalisador sintetizado negativamente, apresentando boa eficiência de degradação mesmo após 120 decorridos de sua síntese. Outros aspectos também foram estudados e influenciam a cinética de reação do sistema ATP/nFZV/PMS como a quantidade de ferro suportado, a frequência de agitação, a concentração do fármaco e do compósito e a matriz líquida utilizada como solvente.

Tomando como base todos os experimentos realizados é válido afirmar que as melhores condições de degradação do fármaco metronidazol pelo sistema ATP/nFZV/PMS é quando são aplicadas as concentrações de 30 mg L⁻¹ do medicamento, 1 mmol L⁻¹ de PMS, 300 mg L⁻¹ do compósito ATP/nFZV-18, em pH neutro, sobre frequência de agitação de 250 rpm em atmosfera oxigenada e sem a presença de sais inorgânicos no meio reacional.

Pela análise qualitativa de toxicidade dos compostos gerados durante a degradação de MTZ pelo sistema ATP/nFZV/PMS envolvendo sementes de alface revelou que as moléculas geradas durante a reação são, em quase todos os pontos amostrais, benéficas ao crescimento das plântulas de alface, não apresentando toxicidade identificável por este teste.

Como perspectivas futuras são sugeridos estudos acerca do mecanismo de reação pelo qual se dá a degradação do fármaco metronidazol pelo sistema ATP/nFZV/PMS, métodos para a reativação do catalisador após ser aplicado em reação, testes de toxicidade em outras espécies vegetais, com peixes e microrganismos e testes utilizando o cloreto de ferro como substrato para obtenção de ferro zero-valente.

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-WAHAB, A.-M. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanostructures. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 347, p. 186–198, out. 2017.

ANVISA, A. N. DE V. S. **RESOLUÇÃO - RDC Nº 51, DE 15 DE AGOSTO DE 2007.**

Disponível em:

<http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2007/rdc0051_15_08_2007.html>. Acesso em: 29 jul. 2019.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO MERCADO FARMACÊUTICO**. Brasília: Distrito Federal . Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/374947/3413536/Anuário+Estatístico+do+Mercado+Farmacêutico+-+2016/485ddf50-a37f-469f-89e5-29643c5c9df5>>. Acesso em: 3 jul. 2019.

AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants: literature review. p. 187–204, 2013a.

AQUINO, S. F. DE A.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto : revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013b.

ARAÚJO, A. F. et al. Synthesis, Characterization, and Application of Fe-Ni Bimetallic Nanoparticles for the Reductive Degradation of Nimesulide. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 45, n. 1, 1 jan. 2017.

ARAÚJO, K. S. DE et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

ARRUDA, T. L. DE; JARDIM, W. F. Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de Fenton. **Química Nova**, v.

30, n. 7, p. 1628–1632, 2007.

ATKINS, P.; LORETTA, J. **Chemical Principles: The Quest for Insight**. 4^a ed. Londres: Macmillan Publishers, 2007.

AUGSBURGER, M. S. et al. Ftir and mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 59, n. 2, p. 175–180, 1 fev. 1998.

BACK, M.; MANDARINO, J. A. **Fleischers Glossary of Mineral Species**. 10^a ed. Tucson (EUA): 2008.

BAGBI, Y. et al. Nanoscale zero-valent iron for aqueous lead removal. **Advanced Materials Proceedings**, v. 2, n. 4, p. 235–241, 2017.

BAI, M. et al. Application of a hydroxyl-radical-based disinfection system for ballast water. **Chemosphere**, v. 208, p. 541–549, 1 out. 2018.

BALBINO, R. DE O. **REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL E DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) COMO CATALISADOR**. Campo Mourão - PR: UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2015.

BANASCHIK, R. et al. Degradation and intermediates of diclofenac as instructive example for decomposition of recalcitrant pharmaceuticals by hydroxyl radicals generated with pulsed corona plasma in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 651–660, 15 jan. 2018.

BATISTA, T. S. et al. **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO A ARGILA PALIGOSRQUITA ORGANOFILIZADA**. Paraíba: Campina Grande. 2015. Disponível em: <http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade_4datahora_01_04_2015_08_41_26_idinscrito_283_c9c8582beee6a5e4a563e8f87b62fc40.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2018.

BENETOLI, L. O. DE B. Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso. 2011.

BERTONCINI, E. I. Tratamento De Efluentes E Reúso Da Água No Meio Agrícola. **Revista Tecnologia e Inovação Agropecuária**, v. 1, p. 152–169, 2008.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE. **Quim. Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

BOOTH, G. Nitro Compounds, Aromatic. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

BOSQUESI, P. L. et al. Toxicidade de fármacos nitrofurânicos. **Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences**, v. 29, n. 3, p. 231–238, mar. 2009.

BOURLIVA, A. et al. Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solutions by adsorption onto natural palygorskite and vermiculite. **Clay Minerals**, v. 53, n. 1, p. 1–15, 28 mar. 2018.

BRANCO, P. DE M. **Dicionário de mineralogia e gemologia**. 1ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

BRANCO, P. DE M. **Minerais Argilosos**. Disponível em:

<<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Minerais-Argilosos-1255.html>>. Acesso em: 2 jul. 2019.

BRASIL. **LEI Nº 9.787, DE 10 DE FEVEREIRO DE 1999**. Disponível em:

<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9787.htm>. Acesso em: 29 jul. 2019.

BRASIL. **Resolução-RDC nº 135, de 29 de maio de 2003(*)**. Disponível em:

<<http://www.cff.org.br/Legislação/Resoluç...>>. Acesso em: 29 jul. 2019.

BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água. p. 102, 2008.

CAMENAR, E. L.; BACH, M. A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E ALUMÍNIO OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL**. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. Pato Branco - PR, 2016.

CAO, J. et al. Degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activated with zero-valent iron: Performance, intermediates, toxicity and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 45–56, 15 maio 2019.

CARDOSO, L. H. T. **Argilas: aspectos químicos e oficina contextualizada aplicada no Ensino de Química**. Brasília: Distrito Federal. Disponível em: <http://bdm.unb.br/bitstream/10483/19321/1/2017_LuizHenriqueTorresCardoso.pdf>. Acesso em: 2 jul. 2019.

CAREY, J. H.; LAWRENCE, J.; TOSINE, H. M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 16, n. 6, p. 697–701, dez. 1976.

CARVALHO, E. V. et al. Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, p. 1–8, 2009.

CHENG, W. et al. **Supporting information One-Step Synthesis of Superparamagnetic Monodisperse Porous Fe₃O₄ Hollow and Core-Shell Spheres 2Theta (degree) (440) (511)**. China: Hefei. 2010. Disponível em: <<http://www.rsc.org/suppdata/jm/b9/b919164j/b919164j.pdf>>. Acesso em: 18 jul. 2019.

CHOLERTON, T. J. et al. Spectroscopic studies on ranitidine—its structure and the influence of temperature and pH. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, n. 11, p. 1761–1766, 1984.

CORREA, M. M. et al. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 3, p. 1017–1031, jun. 2008.

COSTA, A. C. S. DA. Caracterização de atapulgita visando aplicação para reforço de

materiais poloméricos. 14 mar. 2011.

COSTA, E. K.; MOREIRA, A. C. THE PHARMACEUTICAL FUNCTION IN CONSCIENTING THE DISPOSAL OF MEDICINES. n. 2009, p. 2009–2011, 2017.

DANTAS, Â. D. B. et al. **Água: Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Beo Horizonte: 2009. Disponível em: <https://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/prosab5_tema_1.pdf>. Acesso em: 4 set. 2018.

DE ARMAS, H. N. et al. Solid State Characterization and Crystal Structure from X-ray Powder Diffraction of Two Polymorphic Forms of Ranitidine Base. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 98, n. 1, p. 146–158, jan. 2009.

DENG, J. et al. Iron-doped ordered mesoporous Co₃O₄ activation of peroxymonosulfate for ciprofloxacin degradation: Performance, mechanism and degradation pathway. **Science of The Total Environment**, v. 658, p. 343–356, 25 mar. 2019.

DEWAN, I. et al. Surface Deposition and Coalescence and Coacervation Phase Separation Methods: *In Vitro* Study and Compatibility Analysis of Eudragit RS30D, Eudragit RL30D, and Carbopol-PLA Loaded Metronidazole Microspheres. **Journal of Pharmaceutics**, v. 2015, p. 1–10, 2015.

DING, C. et al. Attapulgite-supported nano-Fe₀/peroxymonosulfate for quinclorac removal: Performance, mechanism and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 104–114, 15 mar. 2019.

DODDS, W. K.; WHILES, M. R. Responses to Stress, Toxic Chemicals, and Other Pollutants in Aquatic Ecosystems. **Freshwater Ecology**, p. 453–502, 1 jan. 2020.

DONADUZZI, L. **Metronidazol comprimido - Bula de Metronidazol comprimido**. Disponível em: <https://www.bulario.com/metronidazol_comprimido/>. Acesso em: 10 set. 2018.

- DU, M. et al. Fluorine doped TiO₂/mesocellular foams with an efficient photocatalytic activity. **Catalysis Today**, v. 327, p. 340–346, 1 maio 2019.
- EBRAHIMI, P.; BARBIERI, M. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. **Geosciences**, v. 9, n. 2, p. 93, 17 fev. 2019.
- EBRAHIMINEZHAD, A. et al. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Alcea rosea* flower extract as a new generation of antimicrobials. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 23, n. 1, p. 31–37, 2017.
- ESLAMI, S.; EBRAHIMZADEH, M. A.; BIPARVA, P. Green synthesis of safe zero valent iron nanoparticles by *Myrtus communis* leaf extract as an effective agent for reducing excessive iron in iron-overloaded mice, a thalassemia model. **RSC Advances**, v. 8, n. 46, p. 26144–26155, 19 jul. 2018.
- FALAYI, T.; NTULI, F. Removal of heavy metals and neutralisation of acid mine drainage with un-activated attapulgite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1285–1292, jul. 2014.
- FARZADKIA, M. et al. Degradation of metronidazole in aqueous solution by nano-ZnO/UV photocatalytic process. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 25–27, p. 4947–4952, 29 jul. 2014.
- FIGLIORINI, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas - UFSM, Santa Maria Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.
- FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 4^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- FROST, R. L.; MENDELOVICI, E. Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 1, p. 47–52, 1 fev. 2006.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, jul. 1972.

GÁLVEZ, J. B. et al. PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE. In: **Purificación de águas por fotocatalisis heterogénea: estado da arte**. 1ª ed. La Plata: 2001. p. 51–76.

GAO, D. et al. Nanocomposite based on poly(acrylic acid) / attapulgite towards flame retardant of cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 245–253, fev. 2019.

GARCIA, J. C. **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂**. Maringá - PR: Universidade Estadual de Maringá, 2006.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 1 mar. 2015.

GHANBARI, F.; MORADI, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 41–62, 15 fev. 2017.

GIMENES, V. P.; BERTOLINO, L. C. **ATIVACÃO ÁCIDA DA ATAPULGITA DE GUADALUPE (PI) PARA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS**. Rio de Janeiro: 2012. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/92/1/VICTOR_PESSÔA_GIMENES.pdf>. Acesso em: 10 set. 2018.

GONÇALVES, A. A. Aplicação de nanopartículas bimetálicas de Ni-Fe estabilizadas com sílica e quitosana para remediação de água contaminada com nimesulida. 23 mar. 2016.

GONÇALVES, A. A. et al. Synthesis of chitosan-stabilised bimetallic nanoparticles containing Fe and Ni and the reductive degradation of nimesulide. **Eclética Química Journal**, v. 43, n. 1, p. 10, 29 maio 2018.

GONG, F. et al. An effective heterogeneous iron-based catalyst to activate peroxydisulfate for organic contaminants removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 102–110, maio 2015.

GUIDO, R. V. C. et al. Decreased mutagenic activity of the prodrug NFOH-121 related to nitrofurazona. **Revista de Ciências Farmacêuticas**, v. 22, n. 2, p. 319–333, 2005.

GÜRÇÜ, B. et al. Matrix changes due to the toxic effects of metronidazole in intestinal tissue of fish (*Onchorhynchus mykiss*). **Chemosphere**, v. 144, p. 1605–1610, 1 fev. 2016.

HE, F.; ZHAO, D.; PAUL, C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. **Water Research**, v. 44, n. 7, p. 2360–2370, 1 abr. 2010.

HECK, N. C. **Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos I-A**. Porto Alegre - RS: 2010. Disponível em: <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06631/Precipitacao.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2019.

HOUSE, J. E. **Principles of chemical kinetics**. 2^a ed. London, USA: Academic Press, 2007.

HUANG, X. et al. Magnetic nanoparticles with functional silanes: evolution of well-defined shells from anhydride containing silane. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 24, p. 4231, 9 jun. 2009.

HWANG, S. W. et al. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Phenyl Hydrazine Sensor Applications. **Sensor Letters**, v. 12, n. 1, p. 97–101, 1 jan. 2014.

IBRAM, I. B. DE M. **Perspectivas da Mineração no Mundo e no Brasil**. Porto Alegre UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005262.pdf>>. Acesso em: 1 jul. 2019

JEZINI, V. S. Síntese e caracterização de Óxido de ferro e do compósito Óxido de ferro/Óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores. 25 set. 2015.

LI, B. et al. Attapulgite as natural catalyst for glucose isomerization to fructose in water. **Catalysis Communications**, v. 99, p. 20–24, ago. 2017.

LI, Y. et al. Solvothermal Synthesis of Fe₂O₃ Loaded Activated Carbon as Electrode Materials for High-performance Electrochemical Capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 134, p. 67–75, 10 jul. 2014.

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, 15 jan. 2014.

LIU, X. et al. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 764–771, 1 maio 2013.

LIU, Y. et al. Fe@C carbonized resin for peroxymonosulfate activation and bisphenol S degradation. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 1042–1050, 1 set. 2019.

LIU, Z. et al. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by attapulgite-supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 298, p. 328–337, 15 nov. 2015.

MACÊDO, J. A. B. DE. **Águas e águas : métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas**. 4^a ed. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2001.

MAGALHÃES, F. Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos. 2008.

MARKOFISKY, S. B.; GRACE, W. G. Nitro Compounds, Aliphatic. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

MEADOWS, D. H. et al. **Limits of Growth**. Roma: The Club of Rome, 1972.

MEIRA, J. M. L. **ARGILAS: O QUE SÃO, SUAS PROPRIEDADES E**

CLASSIFICAÇÕES. Paço dos Arcos, Portugal: 2001. Disponível em:

<http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf>. Acesso em: 2 jul. 2019.

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

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA Nº 3.916, DE 30 DE OUTUBRO DE 1998.**

Disponível em:

<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/1998/prt3916_30_10_1998.html>. Acesso em: 29 jul. 2019.

MIRANDA, A. C. **Degradação de microcontaminantes emergentes e inativação de E. coli resistentes a antibióticos por processos oxidativos avançados.** Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA) - Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, 2016.

MORALES, G. C. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas : estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones.** 1ª ed. Canadá: Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo, 2004.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Iron and manganese oxidation and removal from public and industrial water: a general approach. **Repositório Institucional UNESP**, p. 29–43, 2012.

MULTICHEMIE, I. E C. DE P. Q. L. **PERSULFATO DE SÓDIO FISPQ 118 Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico FISPQ118.** Disponível em:

<www.multichemie.com.br>. Acesso em: 29 jun. 2019.

NADOUR, M.; BOUKRAA, F.; BENABOURA, A. Removal of Diclofenac, Paracetamol and Metronidazole using a carbon-polymeric membrane. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103080, 1 jun. 2019.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

OLIVEIRA, C. H. **CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ATAPULGITAS DO PIAUÍ**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), 2018.

OLIVEIRA, R. N. **TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ATAPULGITA VISANDO SEU USO EM MÁSCARAS FACIAIS E PARA REFORÇO EM COMPOSTOS COM PVA**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

OLIVEIRA, R. N. et al. The Increase of Surface Area of a Brazilian Palygorskite Clay Activated with Sulfuric Acid Solutions Using a Factorial Design. 2013.

OLIVEIRA, R. N.; BARRETO, L. S.; SOARES, G. A. **CARACTERIZAÇÃO DE DUAS ARGILAS-ATAPULGITA E SEPIOLITA-ANTES E APÓS ATIVAÇÃO ÁCIDA COM HCl**. Rio de Janeiro - RJ: 2018. Disponível em:

<https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/105/42105285.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2018.

OU, Y. et al. Photoenhanced oxidation of nC60 in water: Exploring H₂O₂ and hydroxyl radical based reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 665–672, 15 mar. 2019.

PANG, Y. et al. Ultrasound assisted zero valent iron corrosion for peroxymonosulfate activation for Rhodamine-B degradation. **Chemosphere**, v. 228, p. 412–417, 1 ago. 2019.

PAULAI, F. R.; SERRANO, S. H. P.; TAVARES, L. C. Aspectos mecanísticos da bioatividade e toxicidade de nitrocompostos. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 1013–1020, 2009.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4^a ed. Washington: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009.

PESSOTTO, G. P.; PASTORINI, L. H. Análise da germinação de alface (*Lactuca sativa* L.) e tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.) sobre a influência alelopática do funcho (*Foeniculum vulgare* Mill.). **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, n. S2, p. 990–992, 7 abr. 2008.

PETALA, E. et al. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 295–306, 15 out. 2013.

QIN, Z.; JIAO, X.; CHEN, D. Preparation of coral-like magnetite through a glucose-assisted solvothermal synthesis. **CrystEngComm**, v. 13, n. 14, p. 4646, 28 jun. 2011.

RESENDE, Á. V. DE. Agricultura e Qualidade da Água: Contaminação da Água por Nitrato. **Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária)**, n. ISSN 1517-5111, p. 28, dez. 2002.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 398–428, 2 jan. 2018.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 260–263, dez. 2006.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, set. 2017.

SANTIAGO JR., A. F. **OXIDAÇÃO ÚMIDA DE FENÓIS COM CATALISADORES DE FERRO SUPOSTADO EM ARGILOMINERAIS EM REATOR DE LEITO DE LAMA (SLURRY)**. Natal - RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

SANTOS, É. A. **FUNCIONALIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE APLICAÇÃO AMBIENTAL DO ARGILOMINERAL HALOISITA**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET - MG. Belo Horizonte, 2015.

SANTOS, E. V. A. C. **CONTROLO DE RESÍDUOS DE SUBSTÂNCIAS FARMACOLOGICAMENTE ACTIVAS NOS ANIMAIS DE PRODUÇÃO E SEUS DERIVADOS. COMPARAÇÃO DOS DIFERENTES CENÁRIOS NA UNIÃO EUROPEIA**. Lisboa - Portugal: UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA - Faculdade de Medicina Veterinária, 2009.

SHARMA, G.; JEEVANANDAM, P. Synthesis of self-assembled prismatic iron oxide nanoparticles by a novel thermal decomposition route. **RSC Adv.**, v. 3, n. 1, p. 189–200, 2013.

SHUKLA, P. R. et al. Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 3–4, p. 529–534, 20 out. 2010.

SILVA, A. A. et al. PILARIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ESMECTITA CHOCOLATE DE BOA VISTA - PB. **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, p. 13, 2000.

SILVA, C. K. O. et al. **Tratamento de fenantreno utilizando persulfato de sódio ativado com ferro endógeno presente em solos arenosos**. Natal - RN: 2015. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/138338/1/2015-173.pdf>>. Acesso em: 29 jun. 2019.

SILVA, M. L. DE G. DA. **Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas**. Teresina - PI: 2011. Universidade Federal do Piauí.

SILVA, M. G. P. L. Contaminação de águas por diclofenaco e ibuprofeno : impacto ambiental e implicações ecotoxicológicas. 2017.

SILVA, S. D. L. C.; ALVES, T S; BARBOSA, R. **CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ATAPULGITA ORGANOFÍLICA DO ESTADO DO PIAUÍ**. Teresina - PI: 2011.

Disponível em:

<https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/053/47053316.pdf>. Acesso em: 19 set. 2018.

SOUSA, L. G. DE. **Aprimoramento do processo de geração de ozônio conduzido a partir da eletrólise da água pura**. Diamantina - MG: Universidade Federal dos Vale do

Jequitinhonha e Mucuri- PPGQ - Mestrado em Química (Dissertações), 2013.

SPERLING, M. VON. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte-MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

SRAVANI, B. et al. Studies on Vigna mungo mucilage as a pharmaceutical excipient. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 3, n. 2, p. 118–125, 2011.

SUN, X. et al. SBA-15-incorporated nanoscale zero-valent iron particles for chromium(VI) removal from groundwater: Mechanism, effect of pH, humic acid and sustained reactivity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p. 26–33, 15 fev. 2014.

TAN, C. et al. Novel activation of peroxymonosulfate by an easily recyclable VC@Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced degradation of sulfadiazine. **Chemical Engineering Journal**, v. 363, p. 318–328, 1 maio 2019.

TEIXEIRA, C. P. DE A. B.; JARDIM, W. DE F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. 1^a ed. Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004.

TRIVEDI, M. K. et al. Spectroscopic Characterization of Biofield Treated Metronidazole and Tinidazole. **Medicinal Chemistry**, v. 5, n. 7, 2015.

VIANNA, A. M. POLUIÇÃO AMBIENTAL, UM PROBLEMA DE URBANIZAÇÃO E CRESCIMENTO DESORDENADO DAS CIDADE. **Revista Sustinere**, v. 3, n. 1, p. 22–42, 16 jul. 2015.

VOLLHARDT, K. P. C. et al. **Química orgânica**. Espanha: Editora Omega, 1990.

WACŁAWEK, S. et al. Remediation of hexachlorocyclohexanes by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 54, p. 26274–26279, 19 nov. 2016.

XAVIER, K. C. M. et al. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, MORFOLÓGICA E DE SUPERFÍCIE DA ATAPULGITA DE GUADALUPE-PI. **HOLOS**, v. 5, n. 0, p. 60, 23 out. 2012.

XU, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 424, p. 1–10, 1 maio 2012.

YANG, S. et al. Efficient removal of bisphenol A by superoxide radical and singlet oxygen generated from peroxymonosulfate activated with Fe⁰-montmorillonite. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 484–495, 15 out. 2018.

ZENG, Y. et al. Degradation of bisphenol a using peroxymonosulfate activated by WO₃@MoS₂/Ag hollow nanotubes photocatalyst. **Chemosphere**, v. 227, p. 589–597, 1 jul. 2019.

ZHANG, H. et al. Peroxymonosulfate activation by hydroxylamine-drinking water treatment residuals for the degradation of atrazine. **Chemosphere**, v. 224, p. 689–697, 1 jun. 2019a.

ZHANG, T. et al. Thermal behavior of nitrocellulose-based superthermites: effects of nano-Fe₂O₃ with three morphologies. **RSC Advances**, v. 7, n. 38, p. 23583–23590, 2017.

ZHANG, W. et al. Effective removal of Cr(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization. **Chemosphere**, v. 221, p. 683–692, abr. 2019b.

CAPÍTULO VIII – PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

Na Figura VIII-01 está contido o certificado referente à apresentação do trabalho intitulado “Estudo da remoção do medicamento metronidazol em meio aquoso utilizando ATP/NFZV e a influência da presença de oxone no processo” exposto no evento VII Encontro da Química, promovido pelo Departamento de Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – Campus Diamantina no período de 18/10/2018 a 19/10/2018.

Figura VIII-01: Certificado do trabalho *Estudo da remoção do medicamento metronidazol em meio aquoso utilizando ATP/NFZV e a influência da presença de oxone no processo.*



Na Figura VIII-02 está contido o certificado referente à apresentação do trabalho intitulado “Application and characterization of zero-valent iron supported on attapulgite for the removal of metronidazole in water using oxone” exposto no evento 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química no período de 27/05/2019 a 27/05/2019 em Joinville – SC.

Figura VIII-02: Certificado do trabalho *Application and characterization of zero-valent iron supported on attapulgite for the removal of metronidazole in water using oxone*.

42ª
Reunião Anual
Sociedade Brasileira de Química

EIXOS MOBILIZADORES EM QUÍMICA

de 27 a 30/05/2019
Joinville, SC

Realização:
Sociedade Brasileira de Química

Joinville, 27 a 30 de maio de 2019

ATESTADO

Atestamos que o trabalho "Application and characterization of zero-valent iron supported on attapulgite for the removal of metronidazole in water using oxone", autoria de Coelho, R. M.; Franco, D. V.; Santos Filho, E.; Silva, L. M. foi apresentado na forma de pôster durante a 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Joinville, 30 de maio de 2019.



Norberto Pepporine Lopes
Presidente da SBQ



Fernando de Carvalho da Silva
Secretário Geral da SBQ