**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

LUCIANA SERRA SOEIRA

**Estudo da degradação do *p*-nitrofenol por ferro
de valência zero:
Avaliação de processos redutivos e oxidativos**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01/10/2007

LUCIANA SERRA SOEIRA

**Estudo da degradação do *p*-nitrofenol por ferro
de valência zero:
Avaliação de processos redutivos e oxidativos**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
(Química Analítica)*

Orientador: Prof. Dr. Renato S. Freire

São Paulo
2007

S681e Soeira, Luciana Serra
Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: avaliação de processos redutivos e oxidativos / Luciana Serra Soeira. -- São Paulo, 2007.
90p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Freire, Renato Sanches

I. Química ambiental 2. Poluição de água : Engenharia sanitária I. T. II. Freire, Renato Sanches, orientador.

*À meus pais, Elisabeth e Josias, heróis do meu viver;
À meu irmão, Leandro, eterno ombro amigo;
À meu Anjo, Fabio, razão do meu afeto;
À meus avós, Iza e Antonio, exemplos de uma vida...*

*Com amor e gratidão,
Dedico esta Dissertação!*

AGRADECIMENTOS

Além de meu esforço e de minha dedicação, várias pessoas colaboraram para a realização deste trabalho. Dessa forma, gostaria de agradecer:

Ao Prof. Dr. Renato pela oportunidade, incentivo, apoio e orientação no desenvolvimento deste trabalho. Gostaria de agradecê-lo também pela compreensão, amizade e carinho dedicados a todos nós, seus orientandos. Gostaria ainda de agradecer pelos seus conselhos que me são de grande valia não só no campo científico, mas também no meu dia-a-dia dentro e fora da universidade.

A Capes pela bolsa concedida.

Aos demais professores do GPQA, Profa. Dra. Paola Corio, Prof. Dr. Reinaldo Bazito e Prof. Dr. Paulo Celso Isolani, pelo apoio e incentivo ao longo destes últimos dois anos.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Teixeira pelo suporte técnico e ao Prof. Dr. Claudio Oller pela disponibilização de equipamentos no CESQ, ambos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica.

Ao Prof. Dr. Gustavo Micke, a Profa. Dra. Marina F. M. Tavares e aos colegas do LACE, Luiz, Fernando, Ana, Claudinei, Zé Luiz, Érika e Edgar, pela oportunidade do trabalharmos juntos e pelo apoio no início desta jornada.

A Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira e ao Prof. Dr. Jorge César Masini por gentilmente cederem equipamentos de grande importância para a aquisição de dados fundamentais para este trabalho.

A Profa. Dra Tereza Martins e ao Dr. Luís Cides pelo apoio, incentivo, carinho e amizade a mim dedicados desde o meu primeiro dia como aluna da pós-graduação.

Ao Dr. José Carlos e a Dra. Jeanne pelo apoio e pela valiosa ajuda com o HPLC.

Aos funcionários do IQ-USP, Cibeles, Milton, Emiliano, Marcelo, Fran, Alex, Elena, Marlene e Sílvia, pela amizade, carinho e paciência de todos os dias.

Aos amigos queridos adquiridos nos corredores e nas monitorias realizadas no IQ-USP, D. Fátima, Cristina, Luciana, Perpétua, Vinícius, Aninha e Eni, por compartilharem comigo as alegrias e me ajudarem nos momentos de dificuldade.

Aos amigos de hoje e de outrora, Loko, Crys, Lisi e Amira, que longe ou perto sempre me compreenderam e incentivaram, sendo ombros amigos em todos os momentos.

Aos amigos e colegas do GPQA, Thiago, Ervin, Larissa, Viviane, Vagner, Mauro, Jean, Tilana, Luiz A., Michele, Luiz B., Denise, Pedro, Haroldo, Luciane, Carlos, Giovana, Ligia, Tatiana e Fernando, pelo companheirismo, apoio e incentivo no decorrer deste trabalho.

Aos meus pais, Beth e Jo, por todo amor a mim dedicado. Obrigado por acreditarem em mim e tornarem meus sonhos possíveis. Minha eterna gratidão e amor.

Ao meu irmão, Li, e a minha grande amiga, Ma (Malina), pelo amor e amizade a mim dedicados e, também, pelos valiosos conselhos. Sinto-me lisonjeada de tê-los presentes em minha vida.

Aos meus tios e tias, tio Zé, Marga, tio Toninho, tia Fátima, Marcão, Patricia, Zininho e Ana, por sempre me incentivarem e apoiarem, apesar da distância que separa alguns de nós. Obrigada pela dedicação.

Aos meus primos e primas, Nessa, Nanda, Gui, Ro, Gi, Marquinhos, Bia, Pedrinho, Marcelo e Cristiane, por se fazerem sempre presentes e pela família que vocês representam. Obrigada pela amizade e companheirismo.

Ao meu marido, Fabio, pelo amor, dedicação, incentivo, companheirismo e respeito. Obrigada por compartilharmos uma vida repleta felicidade, realizações e sonhos a serem vividos. A você todo o meu amor.

Finalmente a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos vocês: Muito Obrigada!

*Ando devagar porque já tive pressa,
E levo esse sorriso, porque já chorei demais,
Cada um de nós compõe a sua história, cada ser em si
Carrega o dom de ser capaz, e ser feliz...*

Almir Sater e Daniel

RESUMO

Soeira, L. S., **Estudo da degradação do *p*-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos**. 2007. 90p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho estudou-se o uso do ferro de valência zero em meio redutivo e oxidativo, a fim de desenvolver um processo que promova tanto a degradação quanto a mineralização de substâncias orgânicas com centros deficientes de elétrons, como, por exemplo, espécies que contêm o grupo nitro ligado ao anel aromático. O processo de degradação empregando-se ferro metálico, em ambos os meios estudados, apresentou grande eficiência no tratamento do *p*-nitrofenol, utilizado como poluente modelo. Para soluções contendo concentração inicial de *p*-nitrofenol igual a 100 mg L⁻¹, tanto para o meio redutivo quanto para o oxidativo, em condições ótimas, as taxas de degradação obtidas foram superiores a 98% ao final de 15 minutos de tratamento. Para o meio com atmosfera oxidante, foi possível observar a geração de H₂O₂ *in situ* (cerca de 0,030 mmol L⁻¹, em 45 minutos), proporcionando uma reação do tipo Fenton. Dessa forma, foi possível obter uma redução do teor de carbono orgânico dissolvido de cerca de 20%, em 60 minutos de reação. A fim de elevar a taxa de mineralização do *p*-nitrofenol, realizou-se a integração dos processos redutivo e oxidativo. O emprego deste sistema de tratamento proporcionou um aumento de 100% na redução do teor de carbono orgânico dissolvido, para o mesmo tempo de tratamento. Assim, pode-se inferir que a associação dos processos estudados levou à formação de substâncias mais susceptíveis ao ataque de agentes oxidantes. Por fim, avaliou-se o emprego de ferro de valência zero sintetizado via redução de íons Fe²⁺ por boridreto de sódio. Utilizando-se o sistema de tratamento integrado, este material proporcionou uma taxa de mineralização de cerca de 50%, demonstrando-se como uma boa alternativa para a obtenção do ferro de valência zero. Dessa forma, pode-se concluir que o sistema integrado apresenta-se como uma alternativa viável e eficiente, com grande potencial de aplicabilidade para o tratamento de substâncias recalcitrantes aos processos de tratamento convencionais, uma vez que apresentou bons resultados na degradação/mineralização da substância modelo.

Palavras-chave: Ferro de Valência Zero; reação de Fenton; degradação redutiva; Processos Oxidativos Avançados; geração de H₂O₂ *in situ*; *p*-nitrofenol.

ABSTRACT

Soeira, L. S., **Study of *p*-nitrophenol degradation by zero-valent iron: Evaluation of reductive and oxidative processes**. 2007. 90p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work, we studied the use of zero-valent iron under reductive and oxidative medium, in order to develop a process that promotes the degradation and the mineralization of organic substances with deficient electron centers, such as nitroaromatic compounds. In both mediums, the degradation process promoted by the metallic iron showed good efficiency to degrade *p*-nitrophenol, used as pollutant model. For solutions of *p*-nitrophenol with initial concentration of 100 mg L⁻¹, degradation percentages were above 98% after 15 minutes of the treatment in reductive and oxidative mediums (optimal conditions). Under oxidant atmosphere, the *in situ* generation of H₂O₂ (about 0,030 mmol L⁻¹, in 45 minutes) led to a Fenton-like reaction. So, it provided a reduction of total organic carbon levels up to 20% in 60 minutes. In order to raise the mineralization of *p*-nitrophenol, the reductive and oxidative processes were integrated. The use of this treatment system provided an increase of 100% in the reduction of the dissolved organic carbon, for the same treatment time. Thus, we can infer that the association of the two processes led to the formation of more susceptible substances to the attack of oxidant agents. Finally, it was evaluated the use zero-valent iron synthesized through reduction of Fe²⁺ ions by NaBH₄. The obtained material provided about 50% of *p*-nitrophenol mineralization, showing to be a good source of zero-valent iron. So, it can be concluded that the use of the integrated system is a viable and efficient alternative, with a great potential of applicability for the treatment of recalcitrant substances to the conventional treatment processes, because it presented good results in the degradation/mineralization of studied pollutant model.

Key-words: Zero-Valent Iron, Fenton's reaction, reductive degradation; Advanced Oxidation Processes; *in situ* generation of H₂O₂; *p*-nitrophenol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo I - Introdução

- Figura I.1.** Rotas de dealogenação de organoclorados em sistema FVZ/H₂O: a) transferência direta de elétrons da superfície metálica para a molécula adsorvida; b) redução da substância alvo pelo íon Fe²⁺ na corrosão do metal; c) hidrogenação do organoclorado pelo H₂ formado em meio anaeróbio. 10
- Figura I.2.** Estrutura dos pesticidas organoclorados: (a) Benomyl; (b) Dicamba; (c) Picloram. 11
- Figura I.3.** Mecanismo de reação tipo Fenton. 19

Capítulo III - Materiais e Métodos

- Figura III.1.** Composição do parâmetro analítico de carbono total. 30
- Figura III.2.** Exemplo de degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento empregando-se o sistema redutivo. 35
- Figura III.3.** Exemplo da determinação da constante de pseudo-primeira ordem para degradação do *p*-nitrofenol utilizando-se o sistema redutivo. 35

Capítulo IV - Resultados e Discussão

- Figura IV.1.** Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: -▲- sem tratamento prévio; -▼- com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹; -●- com solução de HCl 3,0 mol L⁻¹; partícula_{FVZ} < 53 μm; [massa_{FVZ}] = 1,00 g L⁻¹; vazão de N₂ = 18,0 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 300 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 39
- Figura IV.2.** Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: faixa granulométrica de FVZ = -■- 250 > partícula_{FVZ} > 150 μm; -▲- 150 > partícula_{FVZ} > 105 μm; -▼- 105 > partícula_{FVZ} > 75 μm; -◆- 75 > partícula_{FVZ} > 53 μm. 41

μm ; -●- $53 \mu\text{m} > \text{partícula}_{\text{FVZ}}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 1,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 300 mL ; $\text{pH} = 3,0$; velocidade de agitação = 600 rpm .

- Figura IV.3.** Degradação do *p*-nitrofenol em função do pH, nos seguintes tempos de tratamento: -▨- 15 e -▩- 30 minutos, empregando-se: $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 1,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 300 mL ; velocidade de agitação = 600 rpm . 43
- Figura IV.4.** Degradação do *p*-nitrofenol em função da massa de FVZ utilizada, empregando-se: $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 300 mL ; $\text{pH} = 3,0$; velocidade de agitação = 600 rpm ; $t_{\text{tratamento}} = 30 \text{ minutos}$. 46
- Figura IV.5.** Efeito da variação da concentração em massa de FVZ na reação de pseudo-primeira ordem para a redução do *p*-nitrofenol, empregando-se: $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 300 mL ; $\text{pH} = 3,0$; velocidade de agitação = 600 rpm ; $t_{\text{tratamento}} = 15 \text{ minutos}$. A regressão linear corresponde à Equação 41 ($r^2 = 0,996$; $n = 6$). 47
- Figura IV.6.** Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: velocidade de agitação = -■- 300; -▲- 400; -▼- 500; -◆- 600; -●- 700; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 300 mL ; $\text{pH} = 3,0$. 49
- Figura IV.7.** Efeito da variação da agitação do sistema, na constante aparente de degradação do *p*-nitrofenol, empregando-se: -■- agitação branda ($r^2 = 0,996$, $n = 3$); -●- agitação vigorosa ($r^2 = 0,999$, $n = 3$); $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 300 mL ; $\text{pH} = 3,0$; $t_{\text{tratamento}} = 15 \text{ minutos}$. 50
- Figura IV.8.** (-■-) Degradação e (-●-) mineralização do *p*-nitrofenol em 54

função do tempo de tratamento, empregando-se: partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 18,0 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

- Figura IV.9.** Geração de H₂O₂ em função do tempo de tratamento, empregando-se: partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 18,0 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 55
- Figura IV.10.** Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: -■- sem borbulhamento de O₂; vazão de O₂ = -▲- 1,8; -▼- 3,6; -◆- 10,8; -●- 18,0; -★- 25,2 L h⁻¹; partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 56
- Figura IV.11.** Mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: -■- sem borbulhamento de O₂; vazão de O₂ = -▲- 1,8; -▼- 3,6; -◆- 10,8; -●- 18,0; -★- 25,2 L h⁻¹; partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 57
- Figura IV.12.** Geração de H₂O₂ *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: -■- sem borbulhamento de O₂; vazão de O₂ = -▲- 1,8; -▼- 3,6; -◆- 10,8; -●- 18,0; -★- 25,2 L h⁻¹; partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 58
- Figura IV.13.** (a) Degradação e (b) mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: faixa granulométrica de FVZ = -■- 250 > partícula_{FVZ} > 150 μm ; -▲- 150 > partícula_{FVZ} > 105 μm ; -▼- 105 > partícula_{FVZ} > 75 μm ; -◆- 75 > partícula_{FVZ} > 53 μm ; -●- 53 μm > partícula_{FVZ}; [massa_{FVZ}] = 60

4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 3,6 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

- Figura IV.14.** Geração de H₂O₂ *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: faixa granulométrica de FVZ = -■- 250 > partícula_{FVZ} > 150 μm; -▲- 150 > partícula_{FVZ} > 105 μm; -▼- 105 > partícula_{FVZ} > 75 μm; -◆- 75 > partícula_{FVZ} > 53 μm; -●- 53 μm > partícula_{FVZ}; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 3,6 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 62
- Figura IV.15.** Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: pH = -■- 2,0; -▲- 3,0; -▼- 4,0; -◆- 5,0; -●- 6,0; partícula_{FVZ} < 53 μm; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 3,6 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; velocidade de agitação = 600 rpm. 63
- Figura IV.16.** Mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: pH = -■- 2,0; -▲- 3,0; -▼- 4,0; -◆- 5,0; -●- 6,0; partícula_{FVZ} < 53 μm; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 3,6 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; velocidade de agitação = 600 rpm. 64
- Figura IV.17.** Geração de H₂O₂ *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: pH = -■- 2,0; -▲- 3,0; -▼- 4,0; -◆- 5,0; -●- 6,0; partícula_{FVZ} < 53 μm; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 3,6 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; velocidade de agitação = 600 rpm. 65
- Figura IV.18.** Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: [massa_{FVZ}] = -■- 2,00; -▲- 3,00; -▼- 4,00; -◆- 5,00; -●- 6,00 g L⁻¹; partícula_{FVZ} < 53 μm; vazão de O₂ = 3,6 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 67

- Figura IV.19.** Efeito da variação da concentração em massa de FVZ na reação de pseudo-primeira ordem para a oxidação do *p*-nitrofenol, empregando-se: $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\textit{p}\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm; $t_{\text{tratamento}} = 15$ minutos. A regressão linear corresponde à Equação 45 ($r^2 = 0,974$; $n = 5$). 68
- Figura IV.20.** (a) Mineralização do *p*-nitrofenol e (b) geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = \blacksquare - 2,00$; $\blacktriangle - 3,00$; $\blacktriangledown - 4,00$; $\blacklozenge - 5,00$; $\bullet - 6,00 \text{ g L}^{-1}$; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\textit{p}\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 69
- Figura IV.21.** Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: velocidade de agitação = $\blacksquare - 300$; $\blacktriangle - 400$; $\blacktriangledown - 500$; $\blacklozenge - 600$; $\bullet - 700 \text{ rpm}$; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\textit{p}\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0. 71
- Figura IV.22.** (a) Mineralização do *p*-nitrofenol e (b) geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: velocidade de agitação = $\blacksquare - 300$; $\blacktriangle - 400$; $\blacktriangledown - 500$; $\blacklozenge - 600$; $\bullet - 700 \text{ rpm}$; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\textit{p}\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0. 72
- Figura IV.23.** ($\blacksquare$ -) Degradação e ($\bullet$ -) mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: FVZ beneficiado; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}]_{\text{red}} = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}]_{\text{oxid}} = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\textit{p}\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 500 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 76
- Figura IV.24.** Geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: FVZ beneficiado; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; 77

$[massa_{FVZ}]_{red} = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; $[massa_{FVZ}]_{oxid} = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $N_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; vazão de $O_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[p\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 500 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Figura IV.25. (-■-) Degradação e (-●-) mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: FVZ sintetizado; $[massa_{FVZ}]_{red} = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; $[massa_{FVZ}]_{oxid} = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $N_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; vazão de $O_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[p\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 500 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 79

Figura IV.26. Geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: FVZ sintetizado; $[massa_{FVZ}]_{red} = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; $[massa_{FVZ}]_{oxid} = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $N_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; vazão de $O_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[p\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 1000 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm. 80

LISTA DE TABELAS

Capítulo III - Materiais e Métodos

Tabela III.1.	Propriedades físicas do <i>p</i> -nitrofenol, utilizado como poluente modelo.	25
Tabela III.2.	Principais elementos constituintes do pó de ferro cedido pela empresa de beneficiamento.	26

Capítulo IV - Resultados e Discussão

Tabela IV.1.	Efeito da variação do pH da solução a ser tratada na constante aparente de degradação do <i>p</i> -nitrofenol.	44
Tabela IV.2.	Efeito da variação da massa de FVZ na constante aparente de degradação do <i>p</i> -nitrofenol.	47
Tabela IV.3.	Efeito da variação do tamanho de partícula de FVZ na constante aparente de degradação do <i>p</i> -nitrofenol.	61
Tabela IV.4.	Efeito da variação da massa de FVZ na constante aparente de degradação do <i>p</i> -nitrofenol.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional das Águas
EEC	Comunidade Econômica Européia (European Economic Community)
EPA	Agência de Proteção Ambiental norte-americana (U.S. Environmental Protection Agency)
POA	Processo Oxidativo Avançado
FVZ	Ferro de Valência Zero
E°	Potencial Padrão de Redução
CE	Eletroforese Capilar (Capillary Electrophoresis)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High-Performance Liquid Chromatography)
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
OD	Oxigênio Dissolvido
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

SUMÁRIO

Capítulo I- Introdução.....	1
I.1. Problemática da água.....	2
I.2. Compostos orgânicos poluentes.....	4
I.3. Processos químicos de tratamento.....	6
I.3.1. Degradação redutiva.....	7
I.3.1.1. Ferro de valência zero nanoparticulado.....	13
I.3.2. Sistema de tratamento integrado.....	15
Capítulo II- Objetivos.....	22
Capítulo III- Materiais e Métodos.....	24
III.1. Reagentes.....	25
III.2. Separação das diferentes granulometrias do pó de ferro.....	26
III.3. Síntese de ferro de valência zero.....	27
III.4. Tratamento da superfície do pó de ferro.....	27
III.5. Sistema de tratamento.....	28
III.6. Controle analítico.....	28
III.6.1. Determinação da degradação.....	28
III.6.2. Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD).....	30
III.6.3. Determinação da geração de H_2O_2 <i>in situ</i>	31
III.6.4. Determinação do pH da solução.....	32
III.6.5. Determinação do oxigênio dissolvido (OD).....	32
III.6.6. Determinação dos íons de ferro dissolvidos.....	32
III.7. Estudo cinético.....	33

Capítulo IV- Resultados e Discussão.....	37
IV.1. Sistema Redutivo.....	38
IV.1.1. Influência da superfície do pó de ferro no processo de degradação.....	38
IV.1.2. Influência do tamanho de partícula do pó de ferro no processo de degradação.....	40
IV.1.3. Influência da solução a ser tratada no processo de degradação.....	42
IV.1.4. Influência da massa de pó de ferro no processo de degradação.....	45
IV.1.5. Influência da velocidade de agitação do sistema no processo de degradação.....	48
IV.1.6. Quantificação dos íons de ferro liberados durante o tratamento redutivo.....	52
IV.2. Sistema Oxidativo.....	53
IV.2.1. Influência do meio reacional no processo de tratamento.....	53
IV.2.2. Influência da vazão de O ₂ no processo de tratamento.....	55
IV.2.3. Influência da granulometria do pó de ferro no processo de tratamento.....	59
IV.2.4. Influência do pH da solução a ser tratada no processo de tratamento.....	62
IV.2.5. Influência da massa de pó de ferro no processo de tratamento.....	66
IV.2.6. Influência da velocidade de agitação do sistema no processo de tratamento.....	70
IV.2.7. Quantificação dos íons de ferro liberados durante o tratamento oxidativo.....	73
IV.3. Sistema Integrado.....	74
IV.3.1. Utilização do pó de ferro beneficiado.....	75

IV.3.2. Utilização do pó de ferro sintetizado.....	78
Capítulo V- Conclusão.....	82
Capítulo VI- Perspectivas Futuras.....	84
Capítulo VII- Referências.....	86
Anexo.....	
Anexo A. Súmula Curricular.....	92

I. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico, consolidado a partir da Revolução Industrial (século XVIII), fez com que os processos industriais sofressem uma importante evolução, tornando-se essenciais à sociedade moderna. Este desenvolvimento acarretou em um aumento na exploração dos recursos naturais do planeta, tendo como consequência principal a degradação do ambiente, que passou a ser sentida com maior intensidade. Estas alterações impostas ao meio ambiente não se devem apenas à exploração de matérias-primas, mas também aos resíduos do seu processamento, que são em grande parte tóxicos. Dentre todos os recursos afetados pela atividade antropogênica, os sistemas aquáticos estão entre os que sofreram os maiores danos nas últimas décadas.

I.1. Problemática da água

A água é um dos recursos naturais mais importantes da Terra, sendo imprescindível para a sobrevivência de todas as formas de vida em nosso planeta. Estima-se que o volume total de água na Terra seja de 1,34 bilhões de Km^3 , porém apenas 2,7% deste valor correspondem à água doce, sendo que uma grande parte desta água (cerca de três quartos) encontra-se congelada nos pólos ou armazenada em depósitos subterrâneos. As principais fontes de água potável (lagos, riachos, córregos e rios) representam juntas, aproximadamente, 0,01% do suprimento total de água. Embora apenas uma pequena parte da água doce do planeta esteja disponível, ela consiste em um dos recursos naturais mais utilizados pelo homem, sendo indispensável em um amplo número de atividades.

Em termos de disponibilidade de recursos hídricos, o Brasil é considerado um país privilegiado, pois possui aproximadamente 12% da água doce disponível no mundo. Até o final do século passado, a água era tida como um recurso abundante e

praticamente inesgotável. Entretanto esta concepção mostrou-se equivocada, uma vez que as constantes mudanças geoclimáticas vêm alterando a disponibilidade de água potável em todo o mundo. Grande parte destas mudanças é decorrente de atividades humanas, tais como desmatamento, impermeabilização dos solos, poluição da atmosfera e ocupação de mananciais. Entretanto, uma das piores agressões aos recursos hídricos é a falta de tratamento adequado aos efluentes industriais e domésticos, que, em geral, são simplesmente despejados nos corpos d'água sem nenhum tratamento prévio¹⁻².

Logo, pode-se perceber que a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas de nossa sociedade³. Para tentar reverter este quadro, em 1995, foi criado pelo governo brasileiro o Ministério do Meio Ambiente, de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal e, em 1997, foi sancionada a Lei nº 9.433 que definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, cujo objetivo é assegurar a disponibilidade de água, à atual e às futuras gerações, em padrões adequados aos seus mais diversos usos. Para que este gerenciamento fosse implementado criou-se, em 2000, a Agência Nacional das Águas (ANA), encarregada de coordenar a cobrança pelo uso da água^{1,4}.

Como a nova legislação reconhece os recursos hídricos como bem público, de valor econômico, cuja utilização deve ser controlada e taxada, os setores produtivos, principalmente o industrial, têm adotado novas posturas. A economia de água em processos produtivos tem ganhado especial atenção, pois os princípios de consumidor pagador e poluidor pagador, regidos pela legislação ambiental brasileira, têm atribuído um valor agregado a este bem^{3,5}. Apesar da nova legislação ambiental, as atividades humanas continuam sendo a maior fonte de despejos de efluentes (industriais, agropecuárias e domésticos) nos corpos d'água, gerando um grande

impacto nos ecossistemas aquáticos. Tal situação tem provocado sérios problemas ecológicos e graves consequências tanto para a saúde quanto para o bem estar do homem moderno¹.

Dentre as atividades antropogênicas, os efluentes oriundos dos processos produtivos industriais são uma fonte de poluição de grande impacto, uma vez que são responsáveis pelo lançamento de compostos poluentes altamente nocivos à biota aquática, sendo seus rejeitos formados por compostos de origem inorgânica e orgânica. Os compostos orgânicos vêm sendo vastamente estudados, pois são mais largamente gerados nos processos industriais, uma vez que vários deles apresentam uma elevada toxicidade aos organismos vivos⁶⁻⁷.

1.2. Compostos orgânicos poluentes

Dentre os diversos compostos orgânicos poluentes, algumas classes podem ser destacadas devido a sua elevada toxicidade, bioacumulação e persistência ambiental. Dentre estas classes estão os compostos fenólicos, organoclorados e nitroaromáticos⁸⁻¹⁰.

Os compostos fenólicos são muito importantes para diversas atividades antropogênicas, pois são vastamente empregados em diferentes seguimentos industriais, tais como indústrias de produção de plásticos, explosivos, corantes e detergentes, petroquímicas, indústrias de papel e celulose e farmacêuticas. Dentre o grupo de fenóis substituídos, os clorofenóis e os nitrofenóis estão entre os mais tóxicos, sendo empregados tanto na agroindústria quanto como agentes de preservação de madeira, pinturas e couro, devido às suas propriedades herbicidas, inseticidas, algicidas, fungicidas e bactericidas¹⁰⁻¹¹.

Um nitrofenol que pode ser destacado é o *p*-nitrofenol, uma vez que esta substância é amplamente utilizada pela indústria (por exemplo, para a produção de pesticidas e corantes), sendo que, nos países da União Européia, seu consumo é superior 1.000 ton./ano, segundo dados da Comunidade Econômica Européia (EEC, da sigla em inglês)¹². Apesar disto, esta substância é de grande interesse ambiental, uma vez que os processos convencionais de tratamento não são eficazes na degradação/mineralização deste poluente orgânico. A exposição excessiva (devido a inalação) e/ou ingestão do *p*-nitrofenol por humanos pode causar dores de cabeça, náusea, sonolência excessiva e cianose (coloração azul-arroxeadada na pele, nos lábios, nas mucosas e nas unhas). Além disso, o contato com os olhos pode causar irritação¹³. Desta forma, o *p*-nitrofenol está presente na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental norte-americana (EPA, da sigla em inglês), tanto para o meio aquático quanto para o meio atmosférico¹⁴⁻¹⁵.

O *p*-nitrofenol além de serem encontrado em efluentes industriais (por exemplo, produção de explosivos, corantes, pesticidas) e em regiões agrícolas (através da lixiviação de herbicidas que ocorre durante a irrigação), também pode ser encontrado na água da chuva, uma vez que existe a possibilidade serem gerados na troposfera, através da interação de substâncias monoaromáticas com óxidos de nitrogênio e com ozônio¹⁶⁻¹⁷.

Tanto a degradação do *p*-nitrofenol (ou seja, a conversão dos contaminantes em substâncias menos tóxicas) quanto sua mineralização (ou seja, a conversão dos poluentes orgânicos em CO₂, H₂O e ácidos minerais, como o HNO₃) via biodegradação ou oxidação por processos naturais, tal como o uso de energia solar como fonte de radiação para a realização de fotodegradação, são lentas, torna-se assim necessário a utilização de processos mais eficientes para a remoção e/ou

aumento da biodegradabilidade deste composto poluente. Neste contexto, os processos químicos de tratamento surgem como uma alternativa viável para o tratamento de efluentes e águas contaminadas por esta substância.

I.3. Processos químicos de tratamento

Os processos de tratamento de efluentes mais utilizados pela maioria das indústrias estão baseados em um pré-tratamento por sistemas físico-químicos (por exemplo, adsorção, coagulação e/ou precipitação), seguido de um tratamento biológico (aeróbio ou anaeróbio).

O tratamento físico-químico preliminar permite certa depuração dos efluentes. Contudo, as substâncias poluentes não são destruídas, pois estes processos promovem somente uma transferência de fase, persistindo o problema do ponto de vista ambiental³.

Em contrapartida, o tratamento biológico promove a oxidação da matéria orgânica, levando-a a espécies cada vez mais oxidadas e, idealmente, à sua total mineralização. Este tipo de tratamento é o mais amplamente utilizado, uma vez que permite o tratamento de grandes volumes de efluente, transformando as substâncias orgânicas tóxicas em CO_2 e H_2O (tratamento aeróbio) ou CH_4 e CO_2 (tratamento anaeróbio), com custos relativamente baixos. Porém, este tipo de tratamento é susceptível à composição do efluente (cargas de choque), requer um acompanhamento rigoroso das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes e necessita de uma grande área territorial para que seja instalado^{1,18}. Assim, não é possível a utilização de um tratamento universal, uma vez que existe uma grande diversidade de substâncias orgânicas poluentes, sendo que muitas delas são tóxicas e não biodegradáveis.

Nos últimos anos, diferentes tipos de tratamento vêm sendo estudados objetivando a degradação destas substâncias poluentes presentes nos efluentes industriais, antes que os mesmos retornem ao meio ambiente. Dentre estes tratamentos, os processos químicos vêm ganhando um grande destaque, uma vez que, para um grande número de casos, são capazes de promover a degradação e/ou mineralização das substâncias recalcitrantes aos processos de tratamento convencionais, sendo a degradação redutiva e os Processos Oxidativos Avançados (POA) os mais eficientes.

I.3.1. Degradação redutiva

Algumas classes de substâncias orgânicas, tais como compostos halogenados, nitroaromáticos e azocorantes, tendem a reagir lentamente quando submetidas a processos de tratamento oxidativos, sendo que a reação para eliminação destas substâncias é mais eficiente quando as etapas iniciais do processo de degradação são redutivas. Assim, recentemente, diversos estudos têm reportado o uso de metais elementares para a redução de tais poluentes. Vários metais, tais como zinco, estanho, platina e ferro, podem ser utilizados neste tipo de tratamento. O ferro tem sido o metal mais utilizado, pois apresenta uma série de vantagens frente aos demais metais, é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo de fácil obtenção, o que lhe confere baixo custo, além disso não possui efeito tóxico ao meio ambiente^{1,19-20}.

A primeira aplicação ambiental deste tipo de processo foi documentada em 1972 na forma de patente²¹. Porém, apenas no final do século passado, o volume de trabalhos sobre este tipo de remediação tornou-se expressivo. Pesquisas recentes utilizando Ferro de Valência Zero (FVZ) no pré-tratamento de diversos efluentes,

contendo diferentes substâncias orgânicas e inorgânicas (tais como solventes clorados, explosivos, pesticidas e arsênio), têm sugerido que este metal pode reduzir substâncias com centros deficientes em elétrons e tendo como produto final substâncias mais susceptíveis a um subsequente tratamento oxidativo^{19,22}.

Neste tipo de tratamento o FVZ atua como doador de elétrons para as substâncias poluentes, sendo prontamente oxidado a íons ferrosos (Fe^{2+}). Em um sistema aquoso, este fenômeno leva a dissolução do ferro metálico (Fe^0), sendo esta a principal causa da corrosão. A corrosão metálica é um processo eletroquímico no qual a semi-reação anódica é a oxidação do Fe^0 para Fe^{2+} . A semi-reação catódica associada varia de acordo com a reatividade das espécies aceptoras de elétrons presentes no meio reacional²³.

O par redox, formado pelo ferro metálico (estado de oxidação zero) e o íon ferroso (estado de oxidação +2), possui um potencial padrão de redução (E^0) igual a -0,440 V (Equação 1). Este valor mostra que o FVZ é um agente redutor relativamente forte frente a diversas substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos e muitos compostos orgânicos, principalmente organoclorados e nitroaromáticos.

Em meio aquoso puramente anóxico, os aceptores de elétrons são H^+ e H_2O , sendo formadas nas reduções as espécies H_2 e OH^- , respectivamente. O processo global de corrosão do FVZ em um sistema anaeróbico é descrito pelas Equações 2 e 3.

A semi-reação catódica, sob condições aeróbias, tem como acceptor de elétrons a molécula de oxigênio. Neste caso, a reação com o ferro metálico produzirá somente OH^- e não H_2 (Equação 4).

Se os sistemas não forem tamponados, há um aumento no valor do pH tanto para regime anaeróbio quanto para o aeróbio. Entretanto, este efeito é mais pronunciado sob condições aeróbias, conforme pode ser observado comparando-se a estequiometria das Equações 3 e 4^{23,24}. Este aumento do pH leva a precipitação de hidróxidos de ferro. Além disso, a oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} leva a rápida formação de um precipitado gelatinoso castanho avermelhado de óxido de ferro hidratado, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$. Em meio contendo O_2 em excesso, ocorre também a precipitação de $\alpha\text{-FeOOH}$ (Equação 5). Estes precipitados podem depositar-se sob a superfície do metal, formando uma camada protetora, o que leva a passivação da mesma e, conseqüentemente, a diminuição da reatividade do metal²⁵⁻²⁷.

Como mencionado previamente, substâncias orgânicas podem atuar como aceptores de elétrons e serem reduzidas no processo de corrosão do ferro metálico. Dentre estas substâncias estão as halogenadas (RX) e as que contêm grupamento NO_2 , como os nitroaromáticos.

Em meio aquoso, a dealogenação de organoclorados utilizando-se o FVZ pode ocorrer através de três rotas distintas (Figura I.1)²⁸. A primeira rota envolve a transferência direta de elétrons do FVZ para o haleto de alquila adsorvido na superfície metálica. A segunda via envolve a reação das substâncias orgânicas com os íons Fe^{2+} , que é gerado no processo de corrosão do ferro metálico (Equação 6).

Finalmente, a terceira rota tem o H_2 , produzido como produto da corrosão do metal pela água, como agente redutor (Equação 7). Neste último caso, a reação do H_2 com as substâncias poluentes não ocorre na ausência de um catalisador. Porém, a superfície do FVZ ou outras partículas sólidas presentes no meio reacional podem atuar como catalisadores deste processo. Dessa forma, o FVZ, em sistema aquoso, pode atuar tanto como reagente quanto como catalisador durante o processo de redução dos contaminantes.

Figura I.1. Rotas de dealogenação de organoclorados em sistema FVZ/H₂O: a) transferência direta de elétrons da superfície metálica para a molécula adsorvida; b) redução da substância alvo pelo íon Fe^{2+} na corrosão do metal; c) hidrogenação do organoclorado pelo H_2 formado em meio anaeróbico. Adaptado de Matheson e Tratnyek²⁸.

A determinação de qual rota é predominante na degradação redutiva de espécies organocloradas através do uso de FVZ depende de vários fatores e é alvo de muitos estudos^{1,29-31}.

Ghauch³⁰ estudou a redução de alguns pesticidas organoclorados (Benomyl, Dicamba e Picloram – Figura I.2) utilizando-se FVZ. O autor observou que ocorreu a

completa degradação do pesticida Dicamba em 40 minutos de tratamento; já o Benomyl foi totalmente degradado em apenas 25 minutos de reação; porém o melhor resultado foi obtido na redução do Picloram, o qual foi completamente eliminado em apenas de 10 minutos de tratamento. A ordem de eficiência observada neste estudo corrobora com o fato de que quanto mais deficiente de elétrons for a substância a ser degradada (no caso o Picloram), mais susceptível/favorável será sua redução por FVZ^{30,32}.

Figura I.2. Estrutura dos pesticidas organoclorados: (a) Benomyl; (b) Dicamba; (c) Picloram. Adaptado de Ghauch³⁰.

Os nitroaromáticos também podem ser reduzidos na superfície do FVZ as aminas correspondentes. A redução do grupo nitro envolve a transferência de seis elétrons do ferro metálico para a molécula a ser reduzida, como, por exemplo o nitrobenzeno (ArNO_2) (Equação 8). Esta reação global consiste na soma de uma série de reações que envolvem tanto a oxidação do metal (Equação 9) quanto a sequência de redução do nitroaromático a nitrozobenzeno (ArNO), fenil-hidroxilamina (ArNHOH) e, como produto final da reação, a anilina (Equações 10, 11 e 12).

Apesar de haver a possibilidade da ocorrência de reações paralelas, neste tipo de tratamento a redução do nitroaromático a amina é a reação predominante quando as condições do meio reacional são anaeróbias^{23,29,33}.

Miehr *et al.*³⁴ avaliaram a eficiência do processo redutivo, através do uso de nove diferentes fontes de FVZ granular, em oito espécies contaminantes utilizadas como modelo, incluindo cátions, ânions e espécies neutras. Dentre as substâncias neutras estudadas estava nitroaromático, o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), a qual reagiu rapidamente com oito dos nove tipos de ferro metálico utilizados, demonstrando que o processo redutivo pode ser uma alternativa para a remediação de ambientes contaminados com substâncias que contenham o grupamento nitro ligado ao anel aromático.

Lavine *et al.*³⁵ avaliaram a remediação de compostos nitroaromáticos no tratamento de água subterrânea através do uso de uma barreira química contendo ferro de valência zero. O monitoramento do processo redox foi realizado através de Polarografia de Pulso Diferencial, pois esta técnica permite o monitoramento simultâneo das espécies em solução (Fe^{2+} , Fe^{3+} e nitrobenzeno). Este estudo demonstrou a eficiência do uso do ferro na remediação de ambientes contaminados por substâncias nitroaromáticas, uma vez que foi observada a diminuição na concentração do nitrobenzeno na água subterrânea. Porém, alguns fatores podem contribuir para a diminuição da eficiência deste tipo de remediação *in situ*, tal como a competição entre outras espécies poluentes que porventura podem estar presentes no meio e outros possíveis aceptores de elétrons (por exemplo, O_2 e H_2O) pelos sítios ativos da superfície do FVZ. Entretanto, este processo de tratamento *in situ* para espécies nitroaromáticas, empregado como única forma de remediação, pode vir a ser desvantajoso, uma vez que a amina obtida como produto final do processo

redox pode apresentar uma elevada toxicidade. Neste caso, faz-se necessário o uso seqüencial de um processo oxidativo para que a descontaminação seja completa.

Outra classe de substâncias que podem ser reduzidas através do uso de FVZ são os azocorantes, uma vez que o grupo nitrila pode ser reduzido pelo metal. Nam e Tratnyek³⁶ estudaram a redução de diferentes azocorantes, empregando FVZ sob condições anaeróbias e pH neutro. Os experimentos consistiram na aplicação do ferro metálico na forma granular em reatores contendo os azocorantes individualmente. Dentre vários resultados promissores, os autores constataram que a degradação do corante Alaranjado II ocorre preferencialmente através da clivagem do grupo azo, levando à formação de ácido sulfanílico e 1-amino-2-naftol. Todas as soluções de azocorantes tratadas com FVZ foram rapidamente descoloridas devido à redução do grupo azo, obtendo-se subprodutos não cromóforos.

O FVZ pode ser obtido comercialmente, na forma de pó, ou pode sintetizado, obtendo-se nanopartículas do metal. Além disso, estudos têm reportado o uso de ligas bimetálicas, nas quais o sinergismo dos dois metais de valência zero que compõem a liga leva, em geral, a um ganho na eficiência do processo de tratamento.

I.3.1.1. Ferro de valência zero nanoparticulado

Nanopartículas de ferro de valência zero (nFVZ) representam uma nova geração de tecnologias para a remoção de contaminates, uma vez que apresentam uma boa relação custo/benefício. Diversos estudos têm demonstrado que o nFVZ é eficiente na degradação de inúmeras substâncias químicas, tais como solventes orgânicos clorados, pesticidas, bifenilas policloradas (PCB), nitroaromáticos, metais pesados e substâncias inorgânicas^{20,37}.

Estas nanopartículas possuem uma alta reatividade, que está associada à sua elevada área superficial. Zhang *et al.*³⁸ compararam a área superficial de nanopartículas de FVZ com micropartículas de FVZ disponíveis comercialmente. Os autores concluíram que a área superficial do nFVZ foi cerca 1-2 ordens de grandeza maior. Este aumento significativo disponibiliza uma maior superfície de contato entre o metal e as substâncias poluentes, sendo uma das razões pela qual o nFVZ apresenta constantes aparentes de degradação superiores. Outras possíveis razões para justificar o aumento da reatividade do nFVZ podem ser o aumento da densidade da superfície reativa do metal e também o aumento da reatividade intrínseca das regiões reativas presentes na superfície metálica³⁹.

Nos últimos anos, vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos para a obtenção de nFVZ, para modificar as propriedades superficiais destas nanopartículas e para aumentar a eficiência do ferro nanoparticulado frente a diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos. Dependendo do método de síntese utilizado, pode-se obter nFVZ com diferentes tamanhos, formas e características superficiais^{37,40}.

Dentre os métodos para obtenção do nFVZ alguns podem ser destacados: redução de íons férricos (Fe^{3+}) ou íons ferrosos (Fe^{2+}) com boridreto de sódio (NaBH_4) em solução aquosa; decomposição do pentacarbonil de ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em solventes orgânicos ou em argônio; redução de óxidos de ferro por hidrogênio. Um dos métodos mais utilizados é a redução com NaBH_4 , devido, principalmente, a sua simplicidade (Equação 13 e 14), uma vez que pode ser realizada na maioria dos laboratórios com o uso de reagentes de fácil obtenção⁴⁰⁻⁴².

Wang e Zhang⁴³ avaliaram a degradação de tricloroeteno (TCE) e de bifenilas policloradas (PCB) por FVZ comercial (microparticulado – μ FVZ) e por FVZ sintetizado (nanoparticulado), através da redução com BH_4^- . Os autores verificaram que o nFVZ foi capaz de degradar totalmente o TCE em 2 horas de tratamento, enquanto que o μ FVZ reduziu menos de 20% do poluente em 3 horas de tratamento. Dessa forma, concluiu-se que o nFVZ é mais reativo do que o μ FVZ, devido ao aumento da área superficial específica, o que leva a uma maior reatividade do metal.

Lowry *et al.*⁴⁴ investigaram a eficiência da dealogenação de bifenilas policloradas por micro e nanopartículas de FVZ em uma solução de água-metanol. Os autores observaram que não houve dehalogenação do PCB após 180 dias de tratamento quando se utilizou as micropartículas de FVZ comerciais, enquanto que com o nFVZ, em apenas 45 dias de tratamento, foi possível verificar que o PCB havia sido efetivamente dealogenado.

Recentemente, estudos têm demonstrado que as nanopartículas de FVZ podem ser sintetizadas sobre um suporte (por exemplo, alumina e sílica) como único metal ou concomitantemente com outro metal de valência zero. Nesta abordagem, a degradação é facilitada devido à adsorção da substância poluente no suporte, levando assim a um aumento na eficiência do processo de tratamento.

I.3.2. Sistema de tratamento integrado

Como dito anteriormente, o uso do processo redutivo com FVZ como única forma de tratamento pode não ser muito eficaz uma vez que o produto orgânico da reação redox pode vir a apresentar elevado grau de toxicidade. Uma classe de substâncias para a qual o processo redutivo pode não ser indicado como forma única de tratamento é a dos nitroaromáticos. A redução do TNT a TAT (2,4,6-

triaminotolueno) é um exemplo no qual a amina obtida através da redução pelo ferro metálico possui elevada toxicidade, não sendo possível descartar um resíduo no qual esta espécie esteja presente. Porém, a redução por FVZ pode ser utilizada como um pré-tratamento, pois a oxidação deste tipo de substância é, em geral, lenta ou ineficiente, uma vez que o grupamento nitro possui efeito desativador quando ligado ao anel aromático; já o produto final da reação redox é mais susceptível a oxidação química^{22,45}.

Um processo que vem sendo associado com sucesso à degradação redutiva é a reação de Fenton, uma vez que um dos reagentes necessários é o íon ferroso, produzido na oxidação do FVZ. Desta forma, para promover a oxidação dos produtos obtidos na redução basta adicionar peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A reação de Fenton é um dos POA mais estudados, sendo conhecida a mais de 100 anos⁴⁶. Sua eficiência na oxidação de diversas substâncias orgânicas poluentes ocorre devido a geração do radical hidroxila ($HO^\bullet$), um forte agente oxidante ($E^0 = 2,3$ V, a 25 °C), que possui como principais vantagens a não seletividade e alta reatividade frente a diversos contaminantes orgânicos⁴⁷.

O radical $HO^\bullet$ possui tempo de meia-vida na ordem de ns a μs , sendo capaz de oxidar uma ampla gama de substâncias orgânicas, ou seja, são relativamente pouco seletivos⁴⁸. Uma outra característica dos radicais hidroxila, que os tornam muito eficientes para degradar compostos poluentes, é a sua rápida cinética de reação, para compostos orgânicos aromáticos observa-se constantes entre 10^6 e 10^{10} $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$, ou seja, podem atingir valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do radical $HO^\bullet$ em meio aquoso ($k_{dif} = 7 \times 10^9\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$)⁴⁹.

De uma maneira geral, o radical $\text{HO}^\cdot$ pode oxidar compostos orgânicos e inorgânicos via três mecanismos diferentes: transferência de elétrons (Equação 15); abstração de elétrons (Equação 16); e adição eletrofílica (Equação 17).

A reação de transferência de elétrons costuma ser a menos favorável, devido à energia envolvida na reorganização dos solventes durante a geração do íon hidroxila hidratado⁴⁹. Assim, as reações de abstração de hidrogênio e de adição eletrofílica são as vias de ataque mais prováveis dos radicais $\text{HO}^\cdot$ para maioria das substâncias orgânicas poluentes.

A associação da degradação redutiva com a reação de Fenton pode ocorrer de duas formas: através da adição de H_2O_2 após o processo redutivo ou através da geração de H_2O_2 *in situ*. Oh *et al.*¹⁹ estudaram o aumento na taxa de mineralização de 2 explosivos, o TNT e o RDX (hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina), utilizando-se a reação de Fenton como único processo de tratamento e com um processo seqüencial ao pré-tratamento com FVZ. Os autores puderam observar que o sistema integrado proporcionou um aumento na taxa mineralização de 20% e 60% para o TNT e para o RDX, respectivamente, comparando-se com os resultados obtidos quando se utilizou apenas a reação de Fenton. Ao final do tratamento utilizando-se o sistema integrado a mineralização obtida foi superior a 95% tanto para o TNT quanto para o RDX, demonstrando, assim, que os produtos de reação destes nitroaromáticos são mais facilmente oxidados e que a seqüência degradação redutiva e oxidação via reação de Fenton é um processo viável para a degradação de efluentes industriais que contenham estes explosivos.

Recentemente, alguns autores têm reportado a geração de peróxido de hidrogênio no próprio meio reacional. Esta formação de H_2O_2 é possível devido a uma combinação de fatores: 1) presença de O_2 na solução (espécie mais oxidante do sistema); 2) presença de ferro metálico (espécie mais redutiva do sistema); e 3) meio ácido. A redução do oxigênio pelo ferro metálico ocorre geralmente através da transferência de 4 elétrons (Equação 18).

Porém o O_2 pode ser reduzido a H_2O_2 envolvendo a transferência de apenas 2 elétrons. Este último mecanismo engloba várias etapas, começando com a redução do oxigênio dissolvido e a formação do íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), o qual reage rapidamente em meio ácido ($\text{pH} < 4,8$) com um próton (H^+), levando a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\cdot}$) e o disproporcionamento destes radicais instáveis, na *interface* ou na superfície do FVZ, resulta na produção de peróxido de hidrogênio (Equação 19). A reação global da geração de H_2O_2 através do sistema FVZ/ O_2 / H_3O^+ está representada na Equação 20⁵⁰⁻⁵³.

Oturan⁵³ detalhou este mecanismo e demonstrou que o potencial da superfície do ferro deve ser superior a -0,255 V para que esta reação ocorra. Este potencial reflete todo o fenômeno que ocorre na interface do metal, tal como dissolução dos íons ferrosos, processos de adsorção e reações de degradação⁵¹.

O H_2O_2 gerado *in situ* pode tanto reagir com o FVZ (Equação 21), levando a liberação de Fe^{2+} , quanto com outras espécies presentes no meio, tal como os

próprios íons Fe^{2+} através de uma reação tipo Fenton (“*Fenton-like*”), resultando na produção do radical hidroxila (Equação 22)⁵¹⁻⁵⁵.

Os íons férricos gerados na reação de Fenton podem ser regenerados na superfície do FVZ a íons ferrosos (Equação 23). Na Figura I.3, pode-se observar o mecanismo da que envolve a geração do H_2O_2 , do radical $\text{HO}^\cdot$ e também a regeneração dos íons Fe^{3+} ⁵¹.

Figura I.3. Mecanismo da reação tipo Fenton. Adaptado de Roy *et al.*⁵¹.

Além da reação de Fenton, outras reações estão envolvidas na decomposição do peróxido de hidrogênio (Equações 24, 25, 26 e 27), sendo que o próprio H_2O_2 pode consumir o radical hidroxila formado (Equação 28).

O radical hidroxila também pode ser consumido por espécies iônicas e/ou radicalares presentes no meio (Equações 29, 30 e 31). Estas reações diminuem a eficiência do processo oxidativo, uma vez que o agente oxidante é consumido em reações paralelas às que levam a mineralização das espécies orgânicas poluentes que estão no meio reacional⁵⁶⁻⁵⁸.

Roy *et al.*⁵¹ foram os primeiros a relatarem o uso do FVZ, em atmosfera aeróbia. Os autores empregaram a degradação redutiva com ferro metálico para o tratamento do azocorante Alaranjado Ácido II, sob condições aeróbias e anaeróbias. No processo sob atmosfera inerte todo o azocorante foi degradado e somente duas substâncias estáveis foram detectados, o 1,2-diidroxinaftaleno e o benzeno; segundo os autores, caso tenha ocorrido a formação de outras substâncias, estas apresentaram alta volatilidade e não puderam ser observadas nas condições experimentais utilizadas. No tratamento oxidativo, os pesquisadores observaram que, sob condições aeróbias, ocorrem dois fenômenos químicos: o primeiro consiste na redução da molécula do Alaranjado Ácido II pelo processo de degradação redutiva com FVZ e o segundo conduz à oxidação dos produtos formados durante a etapa de redução, por reações do tipo Fenton. Segundo os autores, a presença de O_2 e FVZ em meio ácido proporciona condições reacionais favoráveis à formação de peróxido de hidrogênio, que na presença de íons Fe^{2+} , leva a formação de um forte agente oxidante ($\text{OH}^{\cdot}$), o qual é o responsável pela mineralização das substâncias orgânicas presentes no meio reacional.

Pereira e Freire⁵⁵ também estudaram a degradação de um azocorante (Preto Remazol B) através do uso de FVZ em atmosfera inerte e oxidante. Nas condições otimizadas ($\text{pH} = 3,0$; $[\text{massa}]_{\text{FVZ}} = 5,0 \text{ g L}^{-1}$; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 250 \text{ }\mu\text{m}$) os autores observaram que este processo de tratamento promoveu uma descoloração superior a 95%, em apenas 20 minutos de reação, tanto para o processo redutivo quanto para o oxidativo. Porém, quando foi utilizada a atmosfera oxidante os pesquisadores observaram que houve uma mineralização de 70%, em 60 minutos de reação. Dessa forma, os autores concluíram a degradação do Preto Remazol B pode ocorrer através de mecanismos redutivos e/ou oxidativos dependendo do nível de oxigênio dissolvido e do pH da solução, sendo que o primeiro mostra-se como o mecanismo preferencial de degradação do grupo cromóforo do azocorante; já o segundo leva a uma reação de Fenton *in situ*, promovendo uma efetiva mineralização da substância alvo.

II. OBJETIVOS

Tendo em vista o que foi discutido anteriormente, investigou-se neste trabalho o estudo de um processo de tratamento utilizando-se ferro de valência zero, que seja eficiente tanto na degradação quanto na mineralização de substâncias orgânicas poluentes que contenham um grupo nitro ligado ao anel aromático.

Como metas específicas, este trabalho prevê o estudo isolado de um sistema redutivo (meio anaeróbio) e de um sistema oxidativo (meio aeróbio) utilizando-se o FVZ para a degradação/mineralização do *p*-nitrofenol. Para tanto, avaliou-se os seguintes parâmetros:

- i. efeito de um pré-tratamento do pó de ferro metálico;
- ii. efeito do tamanho de partícula e da massa de FVZ utilizada;
- iii. efeito do pH da solução no processo de tratamento;
- iv. efeito da velocidade de agitação do sistema;
- v. efeito da vazão de O_2 , apenas para o processo oxidativo.

Também como objetivos específicos deste trabalho previu-se:

- I. sintetizar nanopartículas de FVZ;
- II. avaliar o emprego da degradação redutiva ($FVZ/N_2/H_3O^+$) como um pré-tratamento e associá-la ao sistema oxidativo ($FVZ/O_2/H_3O^+$) utilizando-se FVZ obtido de duas diferentes fontes (beneficiado e sintetizado).

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Reagentes

O composto modelo (ou seja, substância alvo) empregado neste estudo (*p*-nitrofenol) foi adquirido da Vetec (99%), sendo utilizado na forma de soluções aquosas (100 mg L^{-1}). As propriedades físico-químicas do *p*-nitrofenol são apresentadas na Tabela III.1.

Tabela III.1. Propriedades físicas do *p*-nitrofenol, utilizado como poluente modelo⁵⁹.

Características	
Fórmula molecular	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$
Estrutura química
CAS number	[100-02-7]
Massa molecular	$139,11 \text{ g mol}^{-1}$
Ponto de fusão	$112-114 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de ebulição	$279 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressão de vapor	$0,0003 \text{ mm Hg (30 }^\circ\text{C)}$

O ferro de valência zero (FVZ) utilizado encontrava-se na forma de pó, sendo fornecido por uma empresa de beneficiamento de borra de retífica (Renova Resíduos, São Paulo – SP). Esse material foi gerado durante a produção de peças mecânicas do setor automobilístico, sendo caracterizado como resíduo de um processo industrial (FVZ reaproveitado). Os principais elementos constituintes desse material são apresentados na Tabela III.2.

Tabela III.2. Principais elementos constituintes do pó de ferro cedido pela empresa de beneficiamento.

Elemento	Concentração* / mg Kg ⁻¹
Alumínio	125,0
Antimônio	< 0,01
Arsênio	< 0,01
Bário	9,0
Berílio	1,0
Cádmio	< 0,01
Chumbo	< 0,01
Cobalto	< 0,01
Cobre	8,0
Cromo	< 0,01
Manganês	12,0
Mercúrio	< 0,01
Molibdênio	125,0
Níquel	15,0
Prata	< 0,01
Selênio	< 0,01
Tálio	< 0,01
Vanádio	< 0,01
Zinco	14,0
Ferro*	98,6%
Teor de umidade*	0,1%

* Valores nominais fornecidos pela empresa Renova Resíduos.

III.2. Separação das diferentes granulometrias do pó de ferro

Segregou-se o pó de ferro em 5 faixas granulométricas: $250 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 150 \mu\text{m}$; $150 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 105 \mu\text{m}$; $105 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 75 \mu\text{m}$; $75 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 53 \mu\text{m}$; $53 \mu\text{m} > \text{partícula}_{\text{FVZ}}$. Para tanto, utilizou-se um agitador eletromagnético Bertel, com peneiras granulométricas com abertura de $250 \mu\text{m}$ (60 mesh), $150 \mu\text{m}$

(100 mesh), 105 μm (150 mesh), 75 μm (200 mesh) e 53 μm (270 mesh), sob agitação constante durante 2 horas.

III.3. Síntese de ferro de valência zero

Para a síntese de nanopartículas de FVZ (< 100 nm) seguiu-se a metodologia descrita por Ponder *et al.*⁴¹, a qual faz uso da redução de íons ferrosos com boridreto de sódio (Equação 32).

Inicialmente, dissolveu-se 5,00 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de uma solução 70/30 (v/v) de água deionizada e etanol grau técnico. O pH da solução foi ajustado para 6,8 com uma solução de NaOH 3,0 mol L⁻¹. O NaBH₄ (0,90 g) foi adicionado lentamente a solução de ferro. Após a adição de todo o NaBH₄, a mistura ficou sob agitação por cerca de 20 minutos. Em seguida, foi filtrada através do uso de um sistema de filtração com membrana (0,45 μm – Millipore), sendo o sólido obtido lavado por 3 vezes com água deionizada. Após esta etapa, o sólido preto resultante foi deixado durante 24 horas em um dessecador a vácuo. O ferro metálico obtido através deste processo foi utilizado logo após a síntese.

III.4. Tratamento da superfície do pó de ferro

Realizou-se o tratamento da superfície do pó de ferro através da adição de HCl 3,0 mol L⁻¹ (1 mL de ácido para 0,1 g de FVZ) à massa de ferro metálico, durante 2 minutos, a fim de retirar camadas de óxido que, por ventura, estariam recobrindo a superfície do FVZ. Para a realização deste procedimento, utilizou-se

um tubo de ensaio (2 cm de diâmetro por 10 cm de comprimento), bem como, um ímã para separar o ferro metálico da solução.

III.5. Sistema de tratamento

Para a realização dos experimentos utilizou-se um reator cilíndrico, com volume de 500 cm³, dotado de um sistema de agitação mecânica. Para se obter as condições anaeróbias (meio redutivo) e aeróbias (meio oxidativo), borbulhou-se os gases N₂ e O₂, respectivamente, empregando-se uma vazão de gás de 18 L h⁻¹ para o sistema redutivo e 3,6 L h⁻¹ para o sistema oxidativo. Para garantir as condições necessárias, iniciou-se o processo de gaseificação 20 minutos antes do ensaio, sendo o mesmo mantido durante toda a execução do experimento.

III.6. Controle analítico

Determinou-se a porcentagem de redução dos parâmetros de avaliação (degradação e mineralização) através da comparação das soluções das substâncias alvo sem tratamento prévio e após diferentes tempos de tratamento (C/C_0).

III.6.1. Determinação da degradação

Para avaliar a degradação do *p*-nitrofenol no sistema redutivo, ou seja, sua conversão a *p*-aminofenol, utilizou-se a técnica espectrofotométrica UV-Vis. O comprimento de onda utilizado para monitorar esta redução foi determinado pela absorção máxima do nitroaromático na região do ultravioleta ($\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm}$). Nos experimentos iniciais, fez-se a varredura de absorção na região do UV-Vis entre 200-800 nm, para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 50 Probe). Nos estudos subseqüentes, utilizou-se um espectrofotômetro Femto (modelo

700 S) para o acompanhamento pontual da redução do comprimento de onda de máxima absorção do composto em estudo. Em ambos os equipamentos, utilizou-se uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

A fim de verificar se a metodologia acima descrita poderia ser empregada de forma que não houvesse interferências analíticas, desenvolveu-se uma metodologia em Eletroforese Capilar (CE, da sigla em inglês), em conjunto com o laboratório LACE, coordenado pela professora Dra. Marina F. M. Tavares⁶⁰. Com esta técnica, pode-se acompanhar a formação do *p*-aminofenol e a redução do *p*-nitrofenol. Também foi possível verificar que as análises obtidas tanto através de espectrofotometria UV-Vis quando por CE apresentaram valores muito próximos para a degradação da substância alvo. Dessa forma, optou-se pelo uso de espectrofotometria UV-Vis, devido à sua simplicidade e rapidez.

Devido às interferências ocasionadas pelos produtos de reação quando se empregou o sistema oxidativo na degradação do *p*-nitrofenol, fez-se uso da metodologia descrita por Pedrosa *et al.*⁶¹, a qual fazia uso de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, da sigla em inglês). Para tanto, utilizou-se um equipamento Shimadzu, equipado com um sistema de bombeamento (modelo LC-9A), um sistema controlador (modelo SCL-6B) e um detector espectrofotométrico UV-Vis (modelo SPD-6AV). Os dados obtidos foram processados através de um programa da Shimadzu (Class LC-10). As condições de análise foram: uma coluna de C₁₈ Zorbax (150 mm x 4,6 mm, 5 µm, Agilent), com uma pré-coluna C₁₈ (12,5 mm x 4,6 mm, 5 µm, Agilent); a fase móvel era composta por 70:30 (v/v) de acetonitrila e água ultra-pura (sistema Milli-Q), acidificada com 1% (v/v) de ácido acético, com fluxo de 1,0 mL min⁻¹. O volume de injeção foi de 20 µL e a detecção foi realizada no comprimento de onda 313 nm.

III.6.2. Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD)

Carbono orgânico total (COT) é o parâmetro de maior relevância para quantificar a matéria orgânica em amostras de água e efluentes aquosos. O COT de uma amostra de água pode ser composto de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico volátil (VOC) (referido também como carbono orgânico purgável, COP), carbono orgânico suspenso (COS) (também chamado de carbono orgânico particulado, COPd) e carbono orgânico não-purgável (CONP) (Figura III.1)⁶².

Figura III.1. Composição do parâmetro analítico de carbono total. Adaptado de Oppenländer⁶².

COD é definido como a fração de COT da amostra que passa através de um sistema de filtração com membrana tendo como diâmetro de poro 0,45 μm . A redução de COD caracteriza a mineralização da matéria orgânica contida na amostra quer seja por processos químicos ou biológicos.

Avaliou-se o teor de mineralização da substância alvo, ou seja, a oxidação da matéria orgânica (no caso o *p*-nitrofenol) a CO₂, água e ácidos inorgânicos, por meio da medida da concentração de COT, neste trabalho COD, uma vez que todas as amostras foram filtradas antes de serem analisadas, conforme procedimento 5310 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*⁶³.

A técnica de determinação de COT é baseada na oxidação catalítica da matéria orgânica, sendo realizadas duas determinações: carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI); o COT é calculado através da Equação 33:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad [33]$$

Determina-se o CT através da introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de, aproximadamente, 670 °C, dotada de um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio. Nestas condições, a água é vaporizada e o carbono do analito transformado em CO₂, sendo posteriormente quantificado em um analisador de infravermelho não dispersivo. Já o CI é medido injetando-se as amostras em uma câmara de reação que contém ácido fosfórico. Neste reator o CI (carbonatos e bicarbonatos) é convertido em CO₂, o qual é quantificado da mesma forma descrita anteriormente. Todas as determinações de COT foram realizadas em um analisador da marca Shimadzu TOC - 5000A.

III.6.3. Determinação da geração de H₂O₂ *in situ*

Para o acompanhamento da geração de H₂O₂ no meio reacional, utilizou-se a metodologia descrita por Oliveira *et al*⁶⁴. Este método baseia-se na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido (Equação 34), levando a uma coloração vermelha, devido à formação do cátion peroxovanádio(V). Este íon apresenta absorvância máxima em 446 nm, sendo a intensidade de absorção

diretamente proporcional à concentração de H_2O_2 . Para se fazer as medidas de absorvância, utilizou-se um espectrofotômetro Femto (modelo 700 S) e uma cubeta de plástico com 1 cm de caminho óptico.

III.6.4. Determinação do pH da solução

Para as medidas de pH utilizou-se o pHmêtro da marca Marcone (modelo PA 200), o qual utiliza um eletrodo de vidro combinado (modelo 1880/405).

III.6.5. Determinação do Oxigênio Dissolvido (OD)

Para as medidas de oxigênio dissolvido foram realizadas através de um oxímetro YSI (modelo 55), o qual contém um cátodo de ouro, um ânodo de prata e uma membrana permeável à O_2 .

III.6.6. Determinação dos íons de ferro dissolvidos

Para avaliar a quantidade de íons de ferro liberados em solução durante o processo de degradação/mineralização utilizando FVZ, realizou-se a análise da concentração desta espécie nas amostras antes e depois da realização do tratamento (redutivo e oxidativo). Esta análise foi realizada conforme o procedimento 3120 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*⁶³, utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, da sigla em inglês). O equipamento usado para tal determinação foi um ICP-OES sequencial Spectro Ciros^{CCD} da Spectro, sendo 261,2 nm o comprimento de onda utilizado. Através desta metodologia foi

determinada a quantidade total de íons de ferro dissolvidos em solução, uma vez que a legislação brasileira não faz distinção entre as duas formas iônicas que o ferro pode apresentar (Fe^{2+} e Fe^{3+}).

III.7. Estudo cinético

Um volume de 300 mL (sistema redutivo) e 400 mL (sistema oxidativo) de solução aquosa de *p*-nitrofenol foram submetidas ao processo de redução/oxidação via FVZ, em temperatura ambiente, utilizando-se o sistema de tratamento descrito no item III.5. A vazão de entrada do gás foi ajustada de acordo com a atmosfera que se desejava (redutiva ou oxidativa). A cinética de degradação/mineralização da solução de *p*-nitrofenol foi acompanhada retirando-se pequenas alíquotas (3 mL para a redução e 8 mL para a oxidação) durante 40 e 60 minutos, respectivamente; os intervalos variaram de acordo com o sistema (0; 2; 4; 6; 8; 10; 15; 20 e 30 minutos para o sistema redutivo e 0; 5; 10; 15; 30; 45 e 60 minutos para o sistema oxidativo). Após o tratamento redutivo, o FVZ foi separado das amostras utilizando-se apenas um ímã; já, para o tratamento oxidativo, o mesmo foi separado utilizando-se primeiramente um ímã, e, em seguida, as amostras foram filtradas através do uso de um sistema de filtração com membrana (0,45 μm - Millipore).

O estudo cinético de degradação realizado através do processo de redução/oxidação empregando-se FVZ, tanto o ferro reaproveitado quanto o sintetizado, foi realizado adotando-se que o processo de tratamento proposto conduz a reações de degradação que seguem a cinética de pseudo-primeira ordem. Assim estas reações podem ser representadas pela Equação 35:

na qual:

- C simboliza o parâmetro de avaliação;
- C_{oxid} simboliza os intermediários e/ou produtos finais;
- k é a constante de velocidade;
- R pode ser FVZ ou $\text{HO}^\cdot$.

Como a concentração de R é muito maior, devido: à adição em excesso de FVZ (no sistema redutivo) e ao fluxo contínuo de geração de espécies oxidantes (no sistema oxidativo), pode-se considerar estacionária com relação à de C, assumindo que a cinética de reação, só depende da taxa de remoção de C.

Assim a cinética de degradação promovida pelo processo oxidativo estudado pode ser expressa de acordo com a Equação 36, (exemplo apresentado na Figura III.2):

$$dC/dt = k_{\text{exp}}C \quad [36]$$

na qual k_{exp} é a constante de pseudo-primeira ordem. Esta constante pode ser determinada graficamente através da linearização da Equação 36. Da qual se obteve a seguinte expressão:

$$-\ln (C/C_0) = k_{\text{exp}} t \quad [37]$$

na qual C_0 e C são as concentrações do poluente no tempo 0 e t, respectivamente.

Figura III.2. Exemplo de degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento empregando-se o sistema redutivo.

Plotando-se um gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de tratamento e a partir de regressão linear desta curva é possível obter a constante cinética de pseudo-primeira ordem, Figura III.3.

Figura III.3. Exemplo da determinação da constante de pseudo-primeira ordem para degradação do *p*-nitrofenol utilizando-se o sistema redutivo.

Os gráficos de redução do teor de *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento apresentados no capítulo seguinte (tanto para o sistema redutivo quanto para o oxidativo), apresentaram um perfil similar ao observado em sistemas que

seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Desta forma, avaliou-se a cinética de remoção da substância alvo determinando-se uma constante aparente de degradação (k_{obs}), entre a redução e/ou oxidação do *p*-nitrofenol e o tempo de tratamento.

Os gráficos de remoção de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento apresentados no capítulo seguinte (apenas para o sistema oxidativo), demonstraram perfis similares ao observado em sistemas que seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Rigorosamente, a abordagem do modelo cinético de pseudo-primeira ordem não pode ser aplicada diretamente à modelagem da cinética da mineralização, pois a concentração de carbono orgânico total não corresponde a uma única espécie, mas sim à substância alvo remanescente e a todos os eventuais sub-produtos gerados devido a sua oxidação incompleta, que podem possuir reatividades extremamente distintas frente às espécies oxidantes empregadas.

Feita esta consideração, neste trabalho adotou-se que o teor de carbono orgânico dissolvido (COD) correspondia a um parâmetro global, para o qual foi verificada a taxa de redução em função do tempo de tratamento. Neste caso, tal qual nos sistemas ordinários de pseudo-primeira ordem, buscou-se avaliar a cinética de remoção de COD determinando-se uma constante aparente de mineralização (k_{exp}), entre o teor de mineralização e o tempo de tratamento.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Sistema Redutivo

IV.1.1. Influência da superfície do pó de ferro no processo de degradação

Como o pó de ferro utilizado neste trabalho era oriundo de um processo industrial (Capítulo 3 – item III.1), a sua composição poderia não ser homogênea, uma vez que durante as etapas de manufatura este material é submetido a tratamentos em temperaturas elevadas, na presença de oxigênio, levando a formação de uma camada de óxido, denominada carepa. Esta carepa pode apresentar regiões de diferentes composição (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), porosidade e espessura, o que pode levar a interpenetração das camadas de óxidos⁶⁵.

Dessa forma, a fim de promover a homogeneização da superfície do FVZ, realizou-se uma etapa de decapagem do metal (retirada de eventuais camadas de óxidos na superfície do metal), com um pré-tratamento ácido antes do início do processo de degradação. Para tanto, foram realizados experimentos com o pó de ferro: sem tratamento prévio; com solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; com solução de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$; como descrito no Capítulo 3 (item III.4). Em apenas 15 minutos de reação, obteve-se uma degradação de 70%; 90% e 94% da substância alvo quando se empregou o FVZ sem tratamento prévio e com os tratamentos ácidos $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente (Figura IV.1).

Figura IV.1. Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: -▲- sem tratamento prévio; -▼- com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹; -●- com solução de HCl 3,0 mol L⁻¹; partícula_{FVZ} < 53 μm; [massa_{FVZ}] = 1,00 g L⁻¹; vazão de N₂ = 18,0 L h⁻¹; [p-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 300 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

O pré-tratamento ácido melhorou a eficiência do processo de degradação, levando a um aumento de cerca de 20% na taxa de redução do *p*-nitrofenol, em 30 minutos de tratamento. Observou-se, também, um aumento de cerca de duas vezes o valor da constante aparente de degradação com o pré-tratamento ácido ($k_{obs} = 0,185 \pm 0,006 \text{ min}^{-1}$, utilizando-se HCl 3,0 mol L⁻¹), em relação à constante obtida para o material sem nenhum tratamento superficial ($k_{obs} = 0,096 \pm 0,014 \text{ min}^{-1}$). Assim a remoção da camada de óxidos que recobriam as partículas de FVZ disponibilizou uma maior superfície de contato para o processo de transferência de elétrons entre o metal e as moléculas da substância alvo. Su e Puls⁶⁶ também observaram um aumento tanto na eficiência da degradação quanto na constante aparente de degradação do tricloroeteno após a realização de um pré-tratamento ácido na superfície do metal.

Outros autores verificaram o mesmo efeito da decapagem ácida, e o atribuíram a ao fato do ácido proporcionar a limpeza da superfície metálica através da dissolução do metal e da quebra da camada de óxido que, por ventura, estaria passivando esta superfície, o que leva ao aumento da área superficial e conseqüente aumento da superfície de contato das partículas de FVZ^{23,67}; justificando assim os resultados obtidos.

Como o pré-tratamento ácido levou a um ganho tanto em relação a taxa de degradação quanto em relação a constante aparente de degradação, optou-se por utilizar o tratamento superficial para os estudos posteriores.

IV.1.2. Influência do tamanho de partícula do pó de ferro no processo de degradação

Também devido à origem do pó de ferro utilizado neste estudo, em sua composição haviam partículas com granulometria variada. Dessa forma, realizou-se uma etapa de segregação, na qual se separou o pó de ferro em cinco faixas granulométricas: $250 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 150 \mu\text{m}$; $150 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 105 \mu\text{m}$; $105 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 75 \mu\text{m}$; $75 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 53 \mu\text{m}$; $53 \mu\text{m} > \text{partícula}_{\text{FVZ}}$. Diante disto, avaliou-se o efeito do tamanho das partículas na eficiência da degradação de uma solução de *p*-nitrofenol. Em apenas 15 minutos de reação, obteve-se uma degradação de 32%; 62%; 79%; 90% e 94% da substância alvo empregando-se o FVZ nas faixas granulométricas descritas anteriormente, mantendo-se a ordem decrescente em relação ao tamanho das partículas do metal (Figura IV.2).

Figura IV.2. Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: faixa granulométrica de FVZ = -■- 250 > partícula_{FVZ} > 150 μm ; -▲- 150 > partícula_{FVZ} > 105 μm ; -▼- 105 > partícula_{FVZ} > 75 μm ; -◆- 75 > partícula_{FVZ} > 53 μm ; -●- 53 μm > partícula_{FVZ}; [massa_{FVZ}] = 1,00 g L⁻¹; vazão de N₂ = 18,0 L h⁻¹; [p-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 300 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Utilizando-se o FVZ com a faixa de menor granulometria, atingiu-se 87% de degradação em apenas 10 minutos de reação, sendo que, no mesmo tempo reacional, obteve-se 28% de redução da substância alvo utilizando-se a maior granulometria. Com o aumento do tempo de reação (30 minutos), observou-se que, quando foi utilizado o pó de ferro com tamanho de partícula inferior a 150 μm obtiveram-se valores de degradação iguais ou superiores a 80%. Dessa forma, pode-se levantar a hipótese de que o tamanho de partícula influencia não só a redução do *p*-nitrofenol como também sua taxa de degradação, ou seja, a constante aparente de degradação. O resultado obtido demonstrou que uma diminuição de cinco vezes na granulometria do FVZ levou a um aumento de 8 vezes no valor desta constante (250 > partícula_{FVZ} > 150 μm $\rightarrow$ $k_{\text{obs}} = 0,024 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$; 53 μm > partícula_{FVZ} $\rightarrow$ $k_{\text{obs}} = 0,188 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$).

Assim, pode-se inferir que a constatação aparente de degradação do *p*-nitrofenol é dependente do tamanho da partícula de FVZ, uma vez que os melhores resultados obtidos, em um curto tempo de tratamento (15 minutos), foram alcançados com as partículas de menor tamanho. Este resultado condiz com o mecanismo de degradação por FVZ, já que o mesmo envolve uma etapa de óxido-redução, na qual ocorre a transferência de elétrons da superfície do ferro metálico para o *p*-nitrofenol. Dessa forma, as variações na área superficial estão diretamente relacionadas com a eficiência do pó de ferro no processo, uma vez que se trata de um processo heterogêneo. Pereira e Freire⁵⁵, estudando a degradação de corantes, observaram que partículas de FVZ inferiores a 300 μm proporcionam uma redução superior a 90% do corante em apenas 15 minutos de reação, sendo a área superficial apontada como um dos principais fatores que influenciam o processo de degradação utilizando-se FVZ.

Os experimentos subsequentes foram realizados utilizando-se pó de ferro com partículas de tamanho inferior a 53 μm , uma vez que com a faixa granulométrica menor obteve-se os melhores resultados de degradação do *p*-nitrofenol.

IV.1.3. Influência do pH da solução a ser tratada no processo de degradação

Como discutido no item I.3.1, no processo de redução por FVZ, sob condições anóxicas, as espécies aceptoras de elétrons podem ser os íons H^+ presentes no meio, a H_2O e o composto alvo, que possui centros deficientes de elétrons. Este processo de consumo do ferro metálico pode ser descrito através das Equações 38, 39 e 40.

Assim, em todas as reações, observa-se o consumo de íons H^+ ou a geração de íons OH^- , levando ao aumento do pH do meio, o qual pode levar a formação de precipitados de óxido de ferro, que, por sua vez, podem, formar uma camada sobre a superfície do metal, levando a inibição da reação redox^{1,23,45}. Dessa forma, como o pH é um parâmetro que influencia diretamente a eficiência do processo de degradação com pó de ferro, avaliou-se seu efeito sob diferentes condições de pH. Realizou-se experimentos em 9 diferentes valores de pH: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0. Em 30 minutos de reação, obteve-se uma degradação superior a 85% para valores de pH entre 1,0 e 4,0, como pode ser observado na Figura IV.3.

Figura IV.3. Degradação do *p*-nitrofenol em função do pH, nos seguintes tempos de tratamento: 15 e 30 minutos, empregando-se: $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 1,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 300 mL; velocidade de agitação = 600 rpm.

Em apenas 15 minutos de reação, a porcentagem de degradação obtida para valores de pH entre 1,0 e 3,0 foi superior a 85%, sendo que, em 30 minutos de

tratamento, alcançou-se cerca de 99% de redução do *p*-nitrofenol, nos valores de pH 2,0 e 3,0. Porém, pode-se considerar que esta reação foi mais eficiente quando o pH da solução foi ajustado para 3,0, uma vez que a constante cinética observada foi cerca de 20 vezes maior do que a obtida para o pH 2,0. O aumento do pH levou a uma diminuição significativa nos valores de k_{obs} , como pode ser observado na Tabela IV.1. Apesar do valor de k_{obs} ser maior para o pH 3,0, a degradação redutiva através do uso de FVZ pode ser aplicada de forma eficiente em soluções cujo pH esteja abaixo de 4,0.

Tabela IV.1. Efeito da variação do pH da solução a ser tratada na constante aparente de degradação do *p*-nitrofenol.

pH	$k_{obs} / \text{min}^{-1}$
1,0	$0,138 \pm 0,005$
2,0	$0,158 \pm 0,008$
3,0	$0,193 \pm 0,011$
4,0	$0,056 \pm 0,004$
5,0	$0,028 \pm 0,002$
6,0	$0,017 \pm 0,001$
7,0	$0,014 \pm 0,002$
8,0	$0,010 \pm 0,002$
9,0	$0,007 \pm 0,001$

Para valores de pH superiores a 5,0, observou-se que a taxa de degradação não ultrapassou 52%. Logo, pode-se inferir que o meio ácido favorece a redução do *p*-nitrofenol, uma vez que a superfície do FVZ deve ser oxidada para que o grupo nitro seja reduzido à amino, havendo, assim, consumo de íons H^+ do meio reacional. Este resultado condiz com os estudos realizados por Dombek *et al.*⁶⁸, que estudaram a influência do pH na dealogenação do herbicida Atrazina, no qual obteve-se uma maior degradação em meio mais ácido. O aumento da corrosão do

FVZ, o que deixa a superfície do metal mais disponível para que a reação redox ocorra, e a não formação de hidróxidos de ferro em meio ácido são apontadas como dois dos principais fatores que contribuem para uma melhor degradação da substância alvo em meio mais ácido.

Para soluções com valores de pH superiores a 8,0, observou-se uma degradação inferior a 13%, em 30 minutos de degradação. Como dito anteriormente, nesta faixa de pH pode ocorrer a deposição de oxihidróxidos de ferro na superfície do FVZ, dificultando o processo de transferência de elétrons entre o metal e as moléculas de *p*-nitrofenol, além disso, a diminuição da concentração de íons H^+ no meio também contribui de forma direta para a baixa eficiência do processo em meio básico. O mesmo efeito foi observado por Chen *et al.*⁶⁹ na degradação de tricloroetileno utilizando-se ferro de valência zero, sendo a passivação da superfície do metal apontada como um importante fator para a baixa taxa de redução desta substância em meio básico.

Assim, para os estudos posteriores o pH das soluções foi ajustado para 3,0, uma vez que com este valor de pH obteve-se uma degradação eficiente da substância em estudo, com melhores valores de cinética de reação.

IV.1.4. Influência da massa de pó de ferro no processo de degradação

A quantidade de pó de FVZ (ou seja, sua massa por litro de solução de *p*-nitrofenol) utilizada influencia diretamente no processo de degradação, uma vez que quanto maior a massa, mais pó de ferro estará disponível para que ocorra a redução da substância alvo. Dessa forma, buscou-se avaliar o efeito deste parâmetro na degradação do *p*-nitrofenol. O efeito da variação da concentração em massa de FVZ

(0,50; 0,75; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00 g L⁻¹) neste processo de tratamento pode ser observado na Figura IV.4.

Figura IV.4. Degradação do *p*-nitrofenol em função da massa de FVZ utilizada, empregando-se: partícula_{FVZ} < 53 μm; vazão de N₂ = 18,0 L h⁻¹; [p-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 300 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm; t_{tratamento} = 30 minutos.

Observando-se a figura acima, pode-se verificar que, quando se utilizou uma concentração em massa de FVZ igual ou maior do que 1,00 g L⁻¹, obteve-se uma degradação superior a 90%, em apenas 15 minutos de tratamento e que atingiu-se um patamar na degradação do *p*-nitrofenol em 2,00 g L⁻¹ de FVZ.

Analisando-se a Tabela IV.2, observa-se que, ao se duplicar a massa de FVZ utilizada, o valor de k_{obs} também dobra, sugerindo que existe uma relação linear entre estes dois parâmetros.

Tabela IV.2. Efeito da variação da massa de FVZ na constante aparente de degradação do *p*-nitrofenol.

[massa _{FVZ}] / g L ⁻¹	k _{obs} / min ⁻¹
0,50	0,071 ± 0,004
0,75	0,129 ± 0,009
1,00	0,185 ± 0,006
1,50	0,252 ± 0,011
2,00	0,382 ± 0,016
3,00	0,530 ± 0,030

Agrawal e Tratnyek²³, estudando a redução do nitrobenzeno à anilina, encontraram uma relação linear entre o aumento da quantidade de FVZ (g L⁻¹) em solução e o aumento do valor da constante aparente observada. Aplicando-se uma regressão linear nos resultados obtidos (Figura IV.5), obtém-se a Equação 41, através da qual é possível determinar o valor teórico de k_{obs} em função da variação da massa de FVZ, desde que os demais parâmetros permaneçam constantes.

$$k_{\text{obs}} = (-0,010 \pm 0,002) + (0,184 \pm 0,008) \times [\text{massa}_{\text{FVZ}}] \quad [41]$$

Figura IV.5. Efeito da variação da concentração em massa de FVZ na reação de pseudo-primeira ordem para a redução do *p*-nitrofenol, empregando-se: partícula_{FVZ} < 53 μm; vazão de N₂ = 18,0 L h⁻¹; [p-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 300 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm; t_{tratamento} = 15 minutos. A regressão linear corresponde à Equação 41 (r² = 0,996; n = 6).

Assim, para os estudos posteriores utilizou-se uma concentração em massa de $2,00 \text{ g L}^{-1}$ de FVZ, pois neste valor atingiu-se um patamar de degradação, garantindo, assim, que a quantidade de pó de ferro utilizada não seja um fator limitante à eficiência do processo, uma vez que o mesmo não atua como catalisador, sendo consumido durante o processo de óxido-redução.

IV.1.5. Influência da velocidade de agitação do sistema no processo de degradação

A degradação do *p*-nitrofenol por FVZ, como qualquer processo heterogêneo, está sujeita a limitação ocasionada pela transferência de massa do sistema, sendo que a dispersão das partículas do metal na solução pode interferir de forma positiva ou negativa nesta transferência. Dessa forma, avaliou-se o efeito da velocidade de agitação na eficiência da degradação da substância alvo. Para tanto, foram escolhidas cinco diferentes velocidades do agitador mecânico utilizado: 300; 400; 500; 600; 700 rpm. A Figura IV.6, demonstra a influência deste efeito na redução do *p*-nitrofenol.

Figura IV.6. Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: velocidade de agitação = -■- 300; -▲- 400; -▼- 500; -◆- 600; -●- 700; partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 2,00 g L⁻¹; vazão de N₂ = 18,0 L h⁻¹; [p-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 300 mL; pH = 3,0.

Analisando-se a figura acima, pode-se observar que, em apenas 15 minutos de reação, obteve-se uma degradação de 50%; 97%; 98%; 98% e 99% da substância alvo quando se empregou as velocidades de agitação 300, 400, 500, 600 e 700 rpm, respectivamente. Após 30 minutos de reação, empregando-se 300 rpm de agitação, a degradação do *p*-nitrofenol foi inferior a 98%, demonstrando, assim, que o aumento na agitação do sistema, leva ao aumento da degradação da substância alvo. Scherer *et al.*⁷⁰, estudando a degradação de nitrobenzeno por FVZ, encontraram esta mesma relação entre a velocidade de agitação do sistema e a degradação do nitroaromático. Yu *et al.*⁷¹ estudaram a influência da agitação do sistema no transporte de massa na remoção de As(III) por FVZ, e concluíram que o aumento da agitação levou a uma melhora significativa na remoção de As(III) – 99% de remoção em 1 hora, a 333 rpm, enquanto foram necessários 5 dias para se alcançar 96,5% de remoção, a 5 rpm.

O aumento da velocidade de agitação do sistema também influencia de forma direta a constante aparente de degradação do *p*-nitrofenol: dobrando-se a agitação do sistema observou-se um aumento de cerca de nove vezes no valor desta constante ($k_{\text{obs } 300 \text{ rpm}} = 0,044 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{obs } 600 \text{ rpm}} = 0,397 \pm 0,014 \text{ min}^{-1}$). Nam e Tratnyek⁷², estudando o uso de pó de ferro na degradação de corantes, mostraram que a constante aparente de descoloração aumenta com o aumento da velocidade de agitação do sistema, e tende a variar em função da raiz quadrada desta velocidade, indicando que a transferência de massa pode ser um fator determinante nas degradações envolvendo FVZ. Agrawal e Tratnyek²³ encontraram que a constante aparente de degradação do nitrobenzeno é limitada pelo transporte de massa, pois a constante aparente é linear em relação à raiz quadrada da velocidade de agitação, $(\text{rpm})^{0,5}$. A fim de verificar se a degradação em estudo neste trabalho é limitada pela transferência de massa, fez-se um gráfico de k_{obs} em relação a $(\text{rpm})^{0,5}$, aplicando-se, em seguida, regressão linear (Figura IV.7).

Figura IV.7. Efeito da variação da agitação do sistema, na constante aparente de degradação do *p*-nitrofenol, empregando-se: -■- agitação branda ($r^2 = 0,996$, $n = 3$); -●- agitação vigorosa ($r^2 = 0,999$, $n = 3$); $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 300 mL; pH = 3,0; $t_{\text{tratamento}} = 15 \text{ minutos}$.

Analisando-se o resultado obtido, pode-se observar que existem duas relações lineares entre a k_{obs} e a $(rpm)^{0,5}$, sendo que quando se utilizou agitações mais brandas este efeito é mais acentuado do que quando se fez uso de agitações mais vigorosas, uma vez que a inclinação da reta é maior. A constante aparente de degradação aumenta de forma mais acentuada para velocidades de agitação inferiores a 500 rpm, indicando que neste caso o principal fator seria o aumento da dispersão de FVZ através da solução de *p*-nitrofenol conforme se elevou a velocidade com que o sistema era agitado, sendo que em 300 e em 400 rpm ocorreu a deposição de pó de ferro no fundo do reator. Quando se utilizou agitação superior a 500 rpm, é provável que não tenha ocorrido esta deposição, sendo este o principal fator que contribuiu para o aumento de k_{obs} . Para agitações mais vigorosas, este aumento foi menos acentuado, uma vez que, a partir de 500 rpm todo o ferro metálico estava disperso de maneira homogênea na solução. Assim, o incremento observado na constante aparente de degradação se deve, provavelmente, ao aumento do contato entre a substância alvo e a superfície do FVZ provocado pelo aumento na velocidade de agitação empregada^{23,72}.

Dessa forma, pode-se concluir que, nas condições estudadas, a constante aparente de degradação do *p*-nitrofenol é limitada pela transferência de massa do sistema. Para estudos posteriores, optou-se por utilizar sistemas com velocidade de agitação igual a 600 rpm, garantindo-se uma dispersão homogênea do FVZ na solução de *p*-nitrofenol, além de garantir que não ocorra a deposição do metal no fundo do reator.

IV.1.6. Quantificação dos íons de ferro liberados durante o tratamento redutivo

A legislação brasileira, através da resolução nº 357 do CONAMA⁷³, de março de 2005, limita o valor máximo de ferro dissolvido (15 mg L^{-1}) que pode estar presente nos efluentes tratados para que o mesmo seja lançado nos corpos d'água. Dessa forma, realizou-se a determinação de ferro dissolvido na solução antes e após o tratamento redutivo, através da técnica ICP-OES (item III.6.6).

No início do processo sob condições ótimas, ou seja, antes da adição do FVZ, a concentração de ferro dissolvido era de $0,0674 \pm 0,0055 \text{ mg L}^{-1}$. Após o tratamento, esta concentração aumentou para $67,7 \pm 0,2535 \text{ mg L}^{-1}$; apesar de ser uma quantidade de ferro relativamente baixa, é superior ao limite máximo permitido pela legislação brasileira. Dessa forma, através da realização de uma avaliação mais aprimorada, na qual se relacionasse a eficiência de degradação com a quantidade de íons de ferro liberados durante o processo de tratamento, seria possível a obtenção uma condição ótima, que mantivesse o compromisso de um processo de tratamento eficiente e que também atendesse as exigências da legislação brasileira.

Apesar do tratamento proposto apresentar uma limitação quanto às normas de controle de qualidade de água, embora os íons ferro em solução não sejam um problema em termos ambientais, uma vez que o ferro é um metal de ocorrência natural, pois faz parte da composição de algumas formações rochosas, sofrendo constante lixiviação por águas subterrâneas, o que leva a liberação de seus íons.

Apesar disto, os resultados obtidos na degradação do *p*-nitrofenol demonstram que o sistema redutivo pode ser viável para o tratamento de substâncias contendo o grupamento nitro. Nas condições ótimas encontradas ($\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \text{ } \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 3,0$; velocidade de agitação = 600 rpm) atingiu-se cerca de 100% de degradação, em apenas 10 minutos de

tratamento. Kiwi *et al.*⁷⁴ estudando a degradação do *p*-nitrofenol por Fenton e foto-Fenton alcançaram o mesmo valor de degradação em 40 minutos e 30 minutos de degradação, respectivamente. Neste caso, além do maior tempo requerido para alcançar a mesma taxa de degradação, foi necessário também um gasto adicional com reagentes.

IV.2. Sistema Oxidativo

Como discutido anteriormente (Capítulo I, item I.3.2), o uso de FVZ em meio ácido e na presença de O₂ pode gerar de peróxido de hidrogênio. Este H₂O₂ pode reagir com os íons Fe²⁺ presentes na solução e levar a formação de radical hidroxila. Dessa forma, dois processos poderão ocorrer simultaneamente na degradação do *p*-nitrofenol: a redução do grupo nitro através da reação redox com o ferro metálico e a oxidação dos produtos da reação redutiva através da reação de Fenton *in situ*.

IV.2.1. Influência do meio reacional no processo de tratamento

A alteração do tipo de gás borbulhado na solução contendo a substância a ser degradada leva à alteração das reações que ocorrem no sistema. Dessa forma, quando se utiliza meio anóxico (N₂) ocorre a redução das espécies presentes no meio reacional; porém, quando se trabalha em meio oxidante (O₂), além da possibilidade de ocorrer a redução das espécies, pode haver, concomitantemente, a oxidação dos compostos derivados desta redução, bem como a oxidação das próprias espécies presentes no meio. Dessa forma, avaliou-se o efeito causado pela mudança do meio reacional (alteração do gás borbulhado), sendo utilizados como parâmetros de avaliação do sistema a degradação e a mineralização do *p*-nitrofenol. A utilização de meio oxidante pode ser observado na Figura IV.8.

Figura IV.8. (-■-) Degradação e (-●-) mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: partícula_{FVZ} < 53 μm; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 18,0 L h⁻¹; [p-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Roy *et al.*⁵¹, estudaram o efeito da influência das condições aeróbias e anaeróbias do meio reacional utilizando-se FVZ na degradação do azocorante Alaranjado Ácido II. Os autores observaram que, em condições oxidantes e em meio ácido, ocorreu tanto a degradação quanto a mineralização do azocorante. O fato de ocorrer a mineralização do Alaranjado Ácido II foi atribuído a geração de peróxido de hidrogênio *in situ*, levando, assim, a ocorrência de reação tipo Fenton. Como o mesmo comportamento foi observado no presente trabalho, avaliou-se a formação de H₂O₂ no sistema FVZ/O₂/H₃O⁺. O resultado obtido (Figura IV.9) mostrou que houve a formação de peróxido de hidrogênio *in situ*.

Figura IV.9. Geração de H_2O_2 em função do tempo de tratamento, empregando-se: $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

De acordo com os dados preliminares, buscou-se avaliar de maneira mais detalhada a influência de alguns fatores na degradação/mineralização do *p*-nitrofenol, bem como na geração de H_2O_2 *in situ*.

IV.2.2. Influência da vazão de O_2 no processo de tratamento

A quantidade de oxigênio presente no meio reacional pode levar ao aumento ou à diminuição da eficiência da degradação da substância alvo, pois se por um lado o aumento da concentração de O_2 pode levar ao aumento da geração de H_2O_2 por outro pode acelerar o processo de passivação da superfície do FVZ. Assim, buscou-se avaliar o efeito da vazão do gás na eficiência da oxidação do *p*-nitrofenol. Para tanto, foram realizados seis baterias de experimentos, sendo uma delas sem borbulhamento de O_2 na solução e cinco envolvendo diferentes vazões deste gás: 1,8; 3,6; 10,8; 18,0; 25,2 L h^{-1} . Para as menores vazões de O_2 , obtiveram-se os melhores resultados de degradação da substância alvo (Figura IV.10).

Figura IV.10. Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: -■- sem borbulhamento de O₂; vazão de O₂ = -▲- 1,8; -▼- 3,6; -◆- 10,8; -●- 18,0; -★- 25,2 L h⁻¹; partícula_{FVZ} < 53 μm; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; [p-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Em 15 minutos de reação, observou-se que, para o sistema sem borbulhamento e para as vazões de O₂ de 1,8; 3,6; e 10,8 L h⁻¹, atingiram-se níveis superiores a 90% de degradação do *p*-nitrofenol; sendo que, as duas vazões mais altas (18,0 e 25,2 L h⁻¹) não atingiram níveis de degradação superiores a 90% em 60 minutos de reação (88 e 83%, respectivamente). Através das medidas de oxigênio dissolvido (OD), observou-se que, a partir de uma vazão igual ou superior a 10,8 L h⁻¹, atingiu-se uma concentração de O₂ de 42 mg L⁻¹ (limite de saturação de O₂ em água a 22 °C, com oxigênio puro), sendo que, para as vazões mais baixas, este valor ficou próximo ao limite de saturação (OD_{1,8 L h⁻¹} = 36 mg L⁻¹; OD_{3,6 L h⁻¹} = 39 mg L⁻¹) e para o sistema no qual utilizou-se apenas agitação mecânica o teor de OD ficou em torno de 8 mg L⁻¹.

Como houve pouca diferença na taxa de degradação da substância alvo, os experimentos realizados apenas com agitação mecânica (sem borbulhamento de O₂) e com vazões iguais a 1,8 L h⁻¹ e 3,6 L h⁻¹ tiveram remoção de *p*-nitrofenol e

constante aparente de degradação muito próximas, a taxa de mineralização (Figura IV.11) foi utilizada para melhor avaliar a influência da vazão de O_2 no processo de oxidação do *p*-nitrofenol.

Figura IV.11. Mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: -■- sem borbulhamento de O_2 ; vazão de O_2 = -▲- 1,8; -▼- 3,6; -◆- 10,8; -●- 18,0; -★- 25,2 L h⁻¹; partícula_{FVZ} < 53 μm; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Analisando-se os resultados obtidos, notou-se que o aumento da vazão de O_2 , levou a diminuição tanto da degradação quanto da mineralização da substância alvo, indicando que o excesso de oxigênio na solução estaria levando a formação de camadas de óxidos sobre a superfície do FVZ, ocasionando a passivação do metal. Siatar *et al.*⁷⁵ observaram este mesmo comportamento na degradação de 1,2-dibromo-3-cloropropane (DBCP) por FVZ, sendo a desativação da superfície metálica, causada pela formação de camadas de óxido, apontada como uma das principais causas da diminuição da taxa de remoção de DBCP.

A passivação da superfície metálica influencia de forma mais acentuada a mineralização do *p*-nitrofenol, uma vez que esta é a etapa mais lenta do processo de

tratamento. Através da comparação das constantes aparentes de degradação e de mineralização, observou-se que a primeira é cerca de 20 vezes maior do que a segunda ($k_{\text{obs}} = 0,240 \pm 0,029 \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{exp}} = 0,011 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$, para uma vazão de O_2 de $3,6 \text{ L h}^{-1}$). Feitz *et al.*⁵² justificam esta grande influência na constante aparente também através da formação de uma camada de óxido (possivelmente Fe_2O_3 e Fe_3O_4 ⁷⁶) sobre a superfície metálica, resultante da oxidação do Fe^0 pelo O_2 e subsequente oxidação do Fe(II) pelo H_2O_2 e pelo próprio O_2 .

A geração de H_2O_2 *in situ* (Figura IV.12), bem como o seu consumo, estão intimamente relacionados com a disponibilidade de sítios ativos presentes na superfície do metal, ou seja, de regiões metálicas não oxidadas.

Figura IV.12. Geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: - ■- sem borbulhamento de O_2 ; vazão de O_2 = -▲- 1,8; -▼- 3,6; -◆- 10,8; -●- 18,0; -★- 25,2 L h^{-1} ; partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L^{-1} ; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L^{-1} ; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Como era esperado, o aumento de oxigênio na solução levou a uma maior produção de peróxido de hidrogênio no meio reacional, porém este aumento não foi refletido na mineralização do *p*-nitrofenol. Além disso, observou-se que, para todas as vazões de O_2 utilizadas, a concentração de H_2O_2 atingiu um patamar, indicando

que tanto o consumo quando a geração de peróxido de hidrogênio tornaram-se muito lentas e/ou deixaram de ocorrer. Esta hipótese é reforçada analisando-se simultaneamente os gráficos de mineralização e geração de H_2O_2 *in situ*, uma vez que, em 30 minutos de reação, ambos atingem um patamar. Dessa forma, pode-se inferir que a geração de radical hidroxila, através da reação de Fenton, praticamente cessou em todas as vazões estudadas, indicando que a formação de uma camada de óxido e/ou hidróxidos na superfície do FVZ funciona como uma barreira entre o metal e o O_2 , impedindo a geração constante de H_2O_2 *in situ*⁷⁷. Estes oxihidróxidos formados também impedem a sua regeneração dos íons ferrosos, uma vez o ciclo $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ é interrompido (Capítulo I, item I.3.2)⁵⁰.

Além disso, o aumento da quantidade de O_2 na solução contribui de forma direta tanto para a passivação da superfície do metal, como previamente discutido, quanto para diminuição da geração do radical hidroxila, uma vez que esta substância compete com o H_2O_2 pelos íons Fe^{2+} ⁷⁷. Esta hipótese justifica o fato de, apesar de haver maior produção de peróxido de hidrogênio quando se trabalhou com valores mais altos de vazão de O_2 , não houve aumento na taxa de mineralização obtida.

Dessa forma, como o melhor resultado obtido, considerando-se o conjunto das análises, foi o que se utilizou uma vazão de O_2 de $3,6 \text{ L h}^{-1}$, esta foi a vazão escolhida para ser empregada nos experimentos subseqüentes.

IV.2.3. Influência da granulometria do pó de ferro no processo de tratamento

Assim como para o processo redutivo, o tamanho de partícula de FVZ também influencia diretamente a eficiência do processo oxidativo. Dessa forma, buscou-se avaliar este efeito na degradação/mineralização do *p*-nitrofenol. As faixas

granulométricas de FVZ utilizadas foram: $250 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 150 \mu\text{m}$; $150 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 105 \mu\text{m}$; $105 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 75 \mu\text{m}$; $75 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 53 \mu\text{m}$; $53 \mu\text{m} > \text{partícula}_{\text{FVZ}}$. Observou-se que a menor granulometria propiciou tanto a melhor taxa de degradação quanto a melhor taxa de mineralização da substância alvo (Figura IV.13).

Figura IV.13. (a) Degradação e (b) mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: faixa granulométrica de FVZ = -■- $250 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 150 \mu\text{m}$; -▲- $150 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 105 \mu\text{m}$; -▼- $105 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 75 \mu\text{m}$; -◆- $75 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 53 \mu\text{m}$; -●- $53 \mu\text{m} > \text{partícula}_{\text{FVZ}}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

É possível afirmar que a diminuição do tamanho de partícula do pó de ferro exerceu um efeito positivo tanto na degradação quanto na oxidação do *p*-nitrofenol. Em apenas 30 minutos de reação obteve-se uma degradação de 42%; 64%; 78%; 91% e 98% da substância alvo e uma mineralização de 6%, 12%, 16%, 18% e 21%, para as faixas granulométricas $250 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 150 \mu\text{m}$; $150 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 105 \mu\text{m}$; $105 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 75 \mu\text{m}$; $75 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 53 \mu\text{m}$ e $53 \mu\text{m} > \text{partícula}_{\text{FVZ}}$, respectivamente. Este mesmo efeito foi observado na constante aparente de degradação do *p*-nitrofenol (Tabela IV.3).

Tabela IV.3. Efeito da variação do tamanho de partícula de FVZ na constante aparente de degradação do *p*-nitrofenol.

Faixa granulométrica de FVZ/ μm	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$
250 > partícula _{FVZ} > 150	0,039 $\pm$ 0,012
150 > partícula _{FVZ} > 105	0,055 $\pm$ 0,008
105 > partícula _{FVZ} > 75	0,070 $\pm$ 0,015
75 > partícula _{FVZ} > 53	0,132 $\pm$ 0,009
53 > partícula _{FVZ}	0,240 $\pm$ 0,029

Siatar *et al.*⁷⁵, estudando a degradação de DBCP, verificaram também que a diminuição do tamanho de partícula de FVZ aumentou o valor da constante aparente de degradação do DBCP, sendo que uma diminuição de cerca de 3 vezes na granulometria do metal fez com que o valor de k_{obs} dobrasse. O aumento da área efetiva do metal, uma vez mantida constante a concentração do mesmo no sistema, foi apontada como o principal fator que proporciona este efeito inversamente proporcional entre o tamanho da partícula de FVZ e a eficiência do tratamento empregado.

A faixa de menor granulometria utilizada neste estudo levou a geração da maior concentração de H_2O_2 *in situ* (Figura IV.14). Em 30 minutos de tratamento, foram produzidos 0,025 mmol L^{-1} de peróxido de hidrogênio para a faixa de menor granulometria estudada. Este resultado corrobora com o obtido para a mineralização do *p*-nitrofenol, uma vez que o patamar de oxidação foi obtido no mesmo tempo reacional.

Figura IV.14. Geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: faixa granulométrica de FVZ = -■- $250 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 150 \mu\text{m}$; -▲- $150 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 105 \mu\text{m}$; -▼- $105 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 75 \mu\text{m}$; -◆- $75 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 53 \mu\text{m}$; -●- $53 \mu\text{m} > \text{partícula}_{\text{FVZ}}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

O uso de FVZ com menor tamanho de partícula propiciou quase 100% de degradação do *p*-nitrofenol, em 15 minutos de tratamento, bem como gerou a maior concentração de H_2O_2 e, conseqüentemente, proporcionou uma boa taxa de mineralização. Assim, mais uma vez, optou-se por utilizar o pó de ferro com granulometria inferior a $53 \mu\text{m}$ para os estudos subseqüentes.

IV.2.4. Influência do pH da solução a ser tratada no processo de tratamento

Como discutido anteriormente (itens I.3.1 e IV.1.3) a reação com FVZ, sob condições anóxicas, leva ao aumento do pH do meio. O mesmo ocorre quando se trabalha em condições oxidantes (Equação 42), sendo que neste caso a molécula de O_2 atua como acceptor de elétrons.

Este aumento do pH pode levar a passivação da superfície do FVZ, devido a deposição de óxido e/ou hidróxido de ferro. Além disso, o pH está diretamente relacionado com a geração de peróxido de hidrogênio *in situ* e, conseqüentemente, com a ocorrência da reação de Fenton (Equações 43 e 44)^{51,55}.

Assim, o pH é um parâmetro de grande importância para se avaliar a eficiência do FVZ, sob condições oxidantes, a fim de se promover a degradação/mineralização do *p*-nitrofenol. Para tanto, foram realizados experimentos em cinco valores de pH: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0. Em apenas 15 minutos de reação, obteve-se uma degradação de 94%; 98%; 22%; 15% e 11% da substância alvo quando se empregou os valores de pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0, respectivamente (Figura IV.15).

Figura IV.15. Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: pH = ■- 2,0; ▲- 3,0; ▼- 4,0; ◆- 5,0; ●- 6,0; partícula_{FVZ} < 53 μm; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 3,6 L h⁻¹; [p-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; velocidade de agitação = 600 rpm.

Em 30 minutos de tratamento verificou-se que, para valores de pH acima de pH 4,0, a degradação obtida foi inferior a 32%, indicando que a alteração do pH da solução leva a uma redução na taxa de degradação mais pronunciada quando o meio reacional é oxidante e não redutor. A comparação da estequiometria das reações envolvidas nos dois meios reacionais comprova que há um maior consumo de íons H^+ quando se utiliza o sistema oxidativo, Equações 38 (item IV.1.3) e 42 (neste item). Os resultados de degradação obtidos para os valores de pH 2,0 e 3,0 foram muito próximos, cerca de 98%, em 60 minutos de tratamento. A constante aparente de degradação também foi muito próxima para estes dois valores de pH ($k_{obs\ 2,0} = 0,251 \pm 0,073\ min^{-1}$; $k_{obs\ 3,0} = 0,240 \pm 0,029\ min^{-1}$). Porém, entre os valores de pH 2,0 e 3,0, o segundo proporcionou a melhor taxa de mineralização (Figura IV.16).

Figura IV.16. Mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: pH = -■- 2,0; -▲- 3,0; -▼- 4,0; -◆- 5,0; -●- 6,0; partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L⁻¹; vazão de O₂ = 3,6 L h⁻¹; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; velocidade de agitação = 600 rpm.

Verificou-se que em pH 3,0 a taxa de mineralização obtida foi o dobro daquelas obtidas para os demais valores de pH. Feng *et al.*⁷⁸, estudando a

degradação/mineralização do corante Laranja II através de reação de foto-Fenton heterogênea, encontraram que o melhor pH tanto para a degradação quanto para a mineralização do corante foi o 3,0, sendo que a eficiência da degradação decresceu a medida em que se aumentou o pH da solução. A formação de peróxido de hidrogênio é condizente com os resultados de mineralização obtidos (Figura IV.17).

Figura IV.17. Geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: pH = -■- 2,0; -▲- 3,0; -▼- 4,0; -◆- 5,0; -●- 6,0; partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 4,00 g L^{-1} ; vazão de O_2 = 3,6 L h^{-1} ; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 mg L^{-1} ; volume de solução = 400 mL; velocidade de agitação = 600 rpm.

Este acompanhamento da formação de H_2O_2 demonstrou esta geração *in situ* foi mais evidente quando se utilizou meio mais ácido, cerca de 0,025 mmol L^{-1} , em 30 minutos de tratamento. Para os valores de pH 5,0 e 6,0 observou-se que a concentração máxima de H_2O_2 não ultrapassou 0,025 mmol L^{-1} . O decréscimo na produção de peróxido de hidrogênio na medida em que se aumentou o pH, provavelmente está diretamente relacionada tanto com o aumento da afinidade entre a superfície do ferro metálico (e oxihidróxidos de ferro) e os íons Fe^{2+} em soluções com valores de pH mais altos, fazendo com que ocorra a passivação da superfície do metal de forma mais acelerada, impedindo a geração de H_2O_2 ⁷⁷.

Os resultados obtidos demonstraram que o melhor pH para se trabalhar com este tipo de degradação é o 3,0. Esta conclusão corrobora com a encontrada por Rima *et al.*⁷⁹ no estudo da degradação do fenol através de uma reação de Fenton heterogênea. Os autores encontraram que em pH 3,0 houve tanto a degradação quanto a mineralização do composto modelo indicando que houve a formação de peróxido de hidrogênio *in situ* e a conseqüente geração de radical hidroxila. Assim sendo, os estudos subseqüentes foram realizados em pH 3,0.

IV.2.5. Influência da massa de pó de ferro no processo de tratamento

Uma maneira de elevar o número de regiões superficiais potencialmente reativas do FVZ ocorre através do aumento da quantidade do metal adicionada à solução a ser tratada, desde que o tamanho de partícula permaneça constante. Dessa forma, buscou-se a relação entre massa de FVZ por volume de solução que proporcionasse a melhor eficiência na degradação/mineralização do *p*-nitrofenol. Para tanto se escolheu cinco diferentes concentrações do metal: 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00 g L⁻¹. Em 30 minutos de reação, obteve-se uma degradação de 51%; 82%; 98%; 99% e 99% da substância alvo quando se empregou as concentrações em massa de: 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 e 6,00 g L⁻¹ de FVZ, respectivamente (Figura IV.18).

Figura IV.18. Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: $[massa_{FVZ}] = \blacksquare - 2,00; \blacktriangle - 3,00; \blacktriangledown - 4,00; \blacklozenge - 5,00; \bullet - 6,00 \text{ g L}^{-1}$; $part\acute{c}ula_{FVZ} < 53 \mu\text{m}$; vazão de $O_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[p\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Em 60 minutos de tratamento obteve-se, em todos os casos, degradação superior a 50%, sendo que, acima de $4,00 \text{ g L}^{-1}$ de FVZ, esta degradação foi superior a 98%. Além disso, foi possível observar que a partir de uma concentração em massa superior a $4,00 \text{ g L}^{-1}$ de FVZ atingiu-se um patamar na taxa de degradação. Analisando-se os resultados obtidos foi possível inferir que o aumento da massa do pó de ferro utilizado influencia não só a taxa de degradação, mas também a constante aparente de degradação, uma vez que a taxa de degradação aumentou cerca de 3 vezes e a k_{obs} cerca de 18 vezes (Tabela IV.4) comparando-se $2,00$ e $5,00 \text{ g L}^{-1}$ de FVZ, nos primeiros 15 minutos de tratamento.

Tabela IV.4. Efeito da variação da massa de FVZ na constante aparente de degradação do *p*-nitrofenol.

[massa _{FVZ}] / g L ⁻¹	k _{obs} / min ⁻¹
2,00	0,026 ± 0,003
3,00	0,053 ± 0,002
4,00	0,240 ± 0,029
5,00	0,457 ± 0,019
6,00	0,523 ± 0,009

Noradoun e Cheng⁸⁰, estudando a degradação de EDTA via reação de Fenton heterogênea, encontraram que a constante aparente de degradação do fenol apresenta uma correlação linear com a massa de FVZ utilizada. A fim de verificar esta dependência, os resultados obtidos foram linearizados (Figura IV.19), obtendo-se a Equação 45 como resposta. Foi possível observar que existe uma relação de dependência de primeira ordem entre k_{obs} e a concentração em massa de FVZ.

$$k_{\text{obs}} = (-0,299 \pm 0,080) + (0,140 \pm 0,019) \times [\text{massa}_{\text{FVZ}}] \quad [45]$$

Figura IV.19. Efeito da variação da concentração em massa de FVZ na reação de pseudo-primeira ordem para a oxidação do *p*-nitrofenol, empregando-se: partícula_{FVZ} < 53 μm; vazão de O₂ = 3,6 L h⁻¹; [p-nitrofenol]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm; t_{tratamento} = 15 minutos. A regressão linear corresponde à Equação 45 (r² = 0,974; n = 5).

A quantidade de FVZ disponível para que as reações de óxido-redução ocorram influencia também a taxa de mineralização e a geração de peróxido de hidrogênio no meio reacional (Figura IV.20).

Figura IV.20. (a) Mineralização do *p*-nitrofenol e (b) geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: $[massa_{FVZ}] = \blacksquare - 2,00; \blacktriangle - 3,00; \blacktriangledown - 4,00; \blacklozenge - 5,00; \bullet - 6,00$ g L⁻¹; $partícula_{FVZ} < 53$ μm ; vazão de $O_2 = 3,6$ L h⁻¹; $[p\text{-nitrofenol}]_0 = 100$ mg L⁻¹; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Observou-se que, embora a geração de H_2O_2 *in situ* tenha sido maior quando se utilizou uma concentração em massa de 6,00 g L⁻¹ de FVZ, a melhor mineralização ocorreu para a concentração de 4,00 g L⁻¹. A adição de um grande excesso do metal na solução a ser tratada pode favorecer a reação do FVZ com o O_2 , conseqüente ocorre um aumento da concentração de íons Fe^{2+} na região de interface (ou seja, entre a superfície e o seio da solução). Estes íons podem reagir tanto com o H_2O_2 formado e, assim, gerar o radical hidroxila (Equação 44, item IV.2.4) quanto com o próprio radical (Equação 46). Dessa forma, o radical gerado seria consumido muito rapidamente, não havendo a possibilidade do mesmo oxidar o *p*-nitrofenol e/ou os subprodutos orgânicos das reações de óxido-redução⁷⁷.

Esta hipótese justifica o resultado encontrado neste trabalho, pois, em relação à mineralização da substância alvo, a melhor eficiência foi obtida quando a concentração em massa de FVZ utilizada foi de 4,00 g L⁻¹, e não para as concentrações mais elevadas (5,00 e 6,00 g L⁻¹). Este mesmo efeito é observado na constante aparente de mineralização ($k_{\text{exp } 4,00 \text{ g L}^{-1}} = 0,012 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{exp } 5,00 \text{ g L}^{-1}} = 0,010 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$). Dessa forma, pode-se inferir que a taxa de mineralização aumenta à medida que o número de regiões superficiais potencialmente reativas do FVZ torna-se maior, porém isto ocorre até uma determinada concentração do metal, pois os íons Fe²⁺ gerados a partir da oxidação do metal podem agir como seqüestrante do radical hidroxila.

Assim, para os estudos posteriores utilizou-se uma concentração em massa de 4,00 g L⁻¹ de FVZ, uma vez que nesta concentração o pó de ferro não atua como um fator limitante à eficiência do processo de tratamento proposto.

IV.2.6. Influência da velocidade de agitação do sistema no processo de tratamento

Assim como para o sistema redutivo, a dispersão do metal no meio reacional é um ponto de grande relevância para a obtenção de um sistema eficaz de tratamento, pois, em se tratando de um sistema heterogêneo, a dispersão está diretamente relacionada com a taxa de transferência de massa. Dessa forma, realizou-se também a avaliação da influência da velocidade de agitação do sistema reacional. Para tanto foram utilizados experimentos com cinco diferentes velocidades de agitação: 300; 400; 500; 600; 700 rpm. Foi possível observar que, em 15 minutos de tratamento, obteve-se uma taxa de degradação superior a 80%

quando a velocidade de agitação utilizada foi maior ou igual a 400 rpm (Figura IV.21).

Figura IV.21. Degradação do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: velocidade de agitação = -■- 300; -▲- 400; -▼- 500; -◆- 600; -●- 700 rpm; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0.

Analisando-se os resultados obtidos, foi possível observar que, em 30 minutos de reação, obteve-se uma degradação de 15%; 89%; 92%; 99% e 93% da substância alvo quando as velocidades de agitação utilizadas foram 300, 400, 500, 600 e 700 rpm, respectivamente. Apenas quando se empregou 300 rpm, a taxa de degradação obtida após 60 minutos de tratamento não foi superior a 90%. Além disso, apenas nesta velocidade de agitação observou-se a deposição de FVZ no fundo do reator. Dessa forma, pode-se afirmar que a eficiência do processo de degradação proposto está intimamente relacionada com a dispersão das partículas de FVZ no meio reacional. Este efeito também foi observado tanto na taxa de mineralização do *p*-nitrofenol quanto na geração de H_2O_2 *in situ* (Figura IV.22).

Figura IV.22. (a) Mineralização do *p*-nitrofenol e (b) geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: velocidade de agitação = -■- 300; -▲- 400; -▼- 500; -◆- 600; -●- 700 rpm; partícula_{FVZ} < 53 μm ; [massa_{FVZ}] = 4,00 $g L^{-1}$; vazão de O_2 = 3,6 $L h^{-1}$; [*p*-nitrofenol]₀ = 100 $mg L^{-1}$; volume de solução = 400 mL; pH = 3,0.

Ao final do tratamento (60 minutos), apesar da produção de H_2O_2 *in situ* ter sido maior quando a velocidade de agitação empregada foi de 700 rpm ($[H_2O_2]_{60 \text{ min } 600 \text{ rpm}} = 0,029 \text{ mmol } L^{-1}$; $[H_2O_2]_{60 \text{ min } 700 \text{ rpm}} = 0,033 \text{ mmol } L^{-1}$), a taxa de mineralização obtida para estas velocidades foi muito próxima, sendo de 19% para a primeira e 18% para a segunda. Comparando-se a menor velocidade utilizada (300 rpm) e 600 rpm, houve um ganho de cerca de 5 vezes na taxa de mineralização e de 11 vezes na constante aparente de mineralização ($k_{\text{exp } 300 \text{ rpm}} = 0,001 \pm 0,00005 \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{exp } 600 \text{ rpm}} = 0,011 \pm 0,0007 \text{ min}^{-1}$), em 60 minutos de tratamento.

Dessa forma é possível afirmar que, nas condições estudadas, a velocidade de agitação do sistema e, conseqüentemente, a taxa de transferência de massa estão diretamente relacionadas com a eficiência do processo oxidativo. Assim, pode-se concluir que a degradação da substância alvo via sistema Fenton heterogêneo é limitada pela transferência de massa. Para estudos posteriores, optou-se por utilizar sistemas com velocidade de agitação igual a 600 rpm, a fim de garantir uma dispersão adequada do FVZ na solução de *p*-nitrofenol.

IV.2.7. Quantificação dos íons de ferro liberados durante o tratamento oxidativo

Como dito anteriormente (item IV.1.6) a legislação brasileira, através do CONAMA⁷³, limita o valor máximo de ferro dissolvido (15 mg L^{-1}) que pode ser lançado nos corpos d'água. Dessa forma, nesta etapa do trabalho também se realizou a determinação de ferro dissolvido na solução antes e após o tratamento oxidativo.

No início do processo, ou seja, antes da adição do FVZ, a concentração de ferro dissolvido era de $0,0846 \pm 0,0001 \text{ mg L}^{-1}$. Após o tratamento, esta concentração aumentou para $167,2 \pm 1,148 \text{ mg L}^{-1}$, estando novamente acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira. Como era de se esperar, a concentração de ferro liberada após o tratamento foi superior à obtida quando se utilizou o sistema redutivo, uma vez que a quantidade de elétrons trocados no processo redox é maior, pois existem um número maior de reações de óxido-redução ocorrendo no sistema. No início do processo sob condições ótimas, ou seja, antes da adição do FVZ, a concentração de ferro dissolvido era de $0,0674 \pm 0,0055 \text{ mg L}^{-1}$. Após o tratamento, esta concentração aumentou para $67,7 \pm 0,2535 \text{ mg L}^{-1}$; apesar de ser uma quantidade de ferro relativamente baixa, é superior ao limite máximo permitido pela legislação brasileira, neste caso, uma avaliação mais aprimorada também seria necessária, a fim de proporcionar a adequação do tratamento proposto às normas de controle de qualidade de água.

Porém, os resultados obtidos na degradação do *p*-nitrofenol demonstram que o sistema oxidativo pode vir a ser uma nova alternativa para o tratamento de substâncias recalcitrantes aos processo de tratamento convencionais. Nas condições ótimas encontradas ($\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \text{ }\mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}] = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão

de $O_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $\text{pH} = 3,0$; velocidade de agitação = 600 rpm) atingiu-se de cerca de 100% de degradação, em apenas 15 minutos de tratamento, e cerca de 20% de mineralização, em 60 minutos de reação. Zhou e Lei⁸¹ estudando a degradação do *p*-nitrofenol por UV/Fe^{3+} . Os autores não observaram mineralização quando se utilizou apenas UV/Fe^{3+} . Quando se combinou este processo com eletrocatalise, foi possível alcançar cerca de 100% de degradação, em 60 minutos de tratamento, ou seja, foi necessário 4 vezes mais tempo reacional do que no sistema oxidativo apresentado neste trabalho, além do gasto adicional com reagentes e energia. Considerando-se a taxa de mineralização, o sistema apresentado pelos pesquisadores alcançou cerca de 60% de oxidação da matéria orgânica, em 150 minutos de reação. Dessa forma, mais estudos devem ser realizados para que o sistema $\text{FVZ/O}_2/\text{H}_3\text{O}^+$ seja consolidado como uma alternativa viável para a degradação/mineralização de substâncias orgânicas poluentes.

IV.3. Sistema Integrado

Nesta etapa do trabalho, realizou-se a integração dos sistemas previamente estudados, sendo utilizadas as condições ótimas obtidas ($\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \text{ }\mu\text{m}$; $\text{pH} = 3,0$; velocidade de agitação = 600 rpm). Primeiramente, realizou-se o processo redutivo, como descrito no Capítulo III (item III.5). Após 30 minutos de reação, o meio reacional foi mudado de redutivo para oxidativo, alterando-se o gás borbulhado ($\text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2$). Como para o estudo dos sistemas de forma individual, a massa de FVZ utilizada era diferente ($2,00 \text{ g L}^{-1}$ para o sistema redutivo e $4,00 \text{ g L}^{-1}$ para o oxidativo), a adição da massa de FVZ que faltava para completar a concentração necessária do metal quando se alterou o meio reacional de anaeróbio para aeróbio, ocorreu após o cinco minutos iniciais de borbulhamento de O_2 . O tempo total de

tratamento foi de 95 minutos, sendo 30 minutos para o processo redutivo, 5 minutos para a alteração do meio reacional e 60 minutos para o processo oxidativo.

Além da integração dos sistemas redutivo e oxidativo, também se avaliou o uso de 2 diferentes tipos de FVZ: o ferro metálico previamente utilizado nos estudos anteriores, e o ferro metálico sintetizado de acordo com a metodologia descrita no item III.3 (Capítulo III).

IV.3.1. Utilização do pó de ferro beneficiado

Como discutido anteriormente (item I.3.2), a degradação de substâncias que possuem grupos desativadores ligados ao anel aromático pode ser muito mais eficiente quando as etapas iniciais do processo de degradação são redutivas e não oxidativas. Oh *et al.*¹⁹ estudaram o efeito do pré-tratamento redutivo com FVZ na taxa de mineralização do 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e do hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX) através da reação de Fenton. Os autores sugeriram que o pré-tratamento com FVZ levou a formação de produtos mais facilmente oxidáveis, pois observaram um aumento na taxa de mineralização tanto para o TNT quanto para o RDX (aproximadamente 20% e 60%, respectivamente).

Dessa forma, realizou-se a integração dos sistemas oxidativo e redutivo nas melhores condições obtidas nos estudos anteriores. A Figura IV.23 demonstra os resultados obtidos para a redução do *p*-nitrofenol e para a mineralização da amina correspondente e também dos possíveis subprodutos gerados no processo de oxidação.

Figura IV.23. (-■-) Degradação e (-●-) mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: FVZ beneficiado; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}]_{\text{red}} = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}]_{\text{oxid}} = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 500 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Como era esperada, a redução do *p*-nitrofenol ocorreu em menos de 15 minutos, uma vez que esta etapa do tratamento envolveu a redução do grupamento nitro. Em relação à taxa de mineralização, houve um ganho de cerca de 100% quando se comparou o tratamento apenas com o sistema oxidativo e o tratamento com a degradação redutiva como um pré-tratamento. Em 60 minutos de reação oxidativa obteve-se cerca de 20% de mineralização quando se utilizou apenas o sistema oxidativo e cerca de 40% quando os processos foram associados. Já a constante aparente de mineralização aumentou em cerca de 8 vezes quando se utilizou o sistema integrado (sistema oxidativo $\rightarrow k_{\text{exp}} = 0,011 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$; sistema integrado $\rightarrow k_{\text{exp}} = 0,078 \pm 0,008 \text{ min}^{-1}$). O acompanhamento da formação de H_2O_2 também foi realizado (Figura IV.24).

Figura IV.24. Geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: FVZ beneficiado; $\text{partícula}_{\text{FVZ}} < 53 \mu\text{m}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}]_{\text{red}} = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}]_{\text{oxid}} = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 500 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Através do monitoramento da geração de H_2O_2 *in situ* foi possível verificar que, em 30 minutos de reação oxidativa (65 minutos considerando-se o tempo total de tratamento), atingiu-se um patamar, sendo $0,030 \text{ mmol L}^{-1}$ a concentração máxima de peróxido de hidrogênio, sendo uma concentração muito próxima a obtida quando se trabalhou com o sistema oxidativo ($0,026 \text{ mmol L}^{-1}$). Assim, pode-se inferir que o uso do sistema redutivo como etapa inicial do processo de tratamento levou a formação de substâncias mais facilmente oxidáveis do que a substância alvo, uma vez que houve uma melhora na eficiência da taxa de mineralização.

O resultado aqui obtido demonstra que é possível associar as possibilidades de tratamento utilizando-se FVZ. Apenas alterando-se o meio reacional (anaeróbio e aeróbio) pode-se direcionar o tipo de reação que se deseja obter. O meio anaeróbio permite que a reação preferencial seja a redução do grupo nitro, podendo se utilizado como um pré-tratamento de substâncias que sejam recalcitrantes aos tratamentos oxidativos. Já o meio aeróbio conduz a reações de oxidação, uma vez

que ocorre a geração do radical hidroxila, levando a mineralização das espécies presentes no meio. Assim o sistema integrado surge como uma alternativa promissora no tratamento de substâncias cuja oxidação seja lenta e/ou pouco efetiva. Além disso, possui a versatilidade de ser um tratamento seqüencial eficiente e viável, uma vez que as diferentes etapas envolvidas (redutiva e oxidativa) não demandam de condições reacionais e/ou adição de vários reagentes distintos.

IV.3.2. Utilização do pó de ferro sintetizado

A fonte de FVZ pode influenciar diretamente na degradação/mineralização de substâncias recalcitrantes aos processos de tratamento convencionais, pois a forma como o metal é obtido (resíduo industrial, comercial ou sintetizado) leva a alterações tanto do tamanho de partícula do FVZ quanto das suas propriedades superfícies. Neste sentido, alguns trabalhos têm demonstrado o aumento da eficiência na remoção de compostos poluentes através do FVZ sintetizado, podendo ser utilizado de forma pura⁴³, em ligas⁴² ou suportado⁸².

Wang e Zhang⁴³, estudaram a redução de tricloroeteno (TCE) através de FVZ comercial ($10\ \mu\text{m} > \text{partícula}_{\text{FVZ}}$) e sintetizado ($100 > \text{partícula}_{\text{FVZ}} > 1\ \text{nm}$). Os resultados obtidos pelos autores demonstram que o metal sintetizado removeu totalmente o TCE em 1,7 horas de reação, enquanto que o metal comercial reduziu menos de 10% da substância em 3 h de tratamento. Os autores concluíram que o aumento da área superficial foi o principal motivo para o aumento da eficiência do processo de degradação.

Assim, nesta etapa do trabalho buscou-se avaliar o uso do FVZ sintetizado como uma fonte alternativa de ferro, a qual pode proporcionar uma melhora na eficiência da degradação/mineralização de substâncias poluentes. Na Figura IV.25

pode-se observar os resultados obtidos para degradação/mineralização do *p*-nitrofenol.

Figura IV.25. (-■-) Degradação e (-●-) mineralização do *p*-nitrofenol em função do tempo de tratamento, empregando-se: FVZ sintetizado; $[massa_{FVZ}]_{red} = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; $[massa_{FVZ}]_{oxid} = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $N_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; vazão de $O_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[p\text{-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 500 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Em 15 minutos de reação, praticamente todo o *p*-nitrofenol havia sido convertido na respectiva amina, mais uma vez sendo o resultado similar ao obtido quando se utilizou apenas a degradação redutiva. Em relação à etapa oxidativa do sistema, houve um aumento de cerca de 20% na taxa de mineralização e de 27% na constante aparente de mineralização quando se comparou os 2 tipos de ferro metálico (FVZ beneficiado $\rightarrow k_{exp} = 0,078 \pm 0,008 \text{ min}^{-1}$; FVZ sintetizado $\rightarrow k_{exp} = 0,099 \pm 0,009 \text{ min}^{-1}$), em 60 minutos de reação. A formação de H_2O_2 *in situ* também foi acompanhada (Figura IV.26).

Figura IV.26. Geração de H_2O_2 *in situ* em função do tempo de tratamento, empregando-se: FVZ sintetizado; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}]_{\text{red}} = 2,00 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{massa}_{\text{FVZ}}]_{\text{oxid}} = 4,00 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 18,0 \text{ L h}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 3,6 \text{ L h}^{-1}$; $[\text{p-nitrofenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 1000 mL; pH = 3,0; velocidade de agitação = 600 rpm.

Em 30 minutos de reação, foi possível observar um aumento de cerca de 15% na quantidade total de H_2O_2 formado quando se utilizou o FVZ sintetizado, sendo que neste mesmo tempo atingiu-se um patamar de concentração máxima de peróxido de hidrogênio. Este aumento na produção de H_2O_2 se deve, provavelmente, ao aumento da superfície de contato do FVZ sintetizado em relação ao FVZ beneficiado, como discutido no Capítulo I (item I.3.1.1). O resultado aqui obtido corrobora com o aumento na taxa de mineralização, pois uma maior concentração de peróxido de hidrogênio pode ter contribuído de forma direta para o aumento da geração do radical hidroxila, levando a uma maior taxa de mineralização.

Assim sendo, os resultados preliminares obtidos com neste estudo demonstram que o uso do FVZ sintetizado contribui de forma positiva para a degradação/mineralização de substâncias orgânicas aromáticas contendo grupos

retiradores de elétrons, podendo ser uma alternativa viável para estudos que envolvam degradações mediadas por este metal.

V. CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que o processo utilizando FVZ, tanto para a degradação quanto para a mineralização de substâncias recalcitrantes aos processos de tratamento convencionais, tais como espécies orgânicas contendo um grupo desativador ligado ao anel aromático, demonstrou-se como uma alternativa eficiente e viável de tratamento.

Em relação a superfície metálica, pode-se inferir que um pré-tratamento ácido do pó de ferro levou a um incremento na taxa de degradação da substância alvo, uma vez que este processo retira eventuais impurezas que possam estar enobrecendo a superfície do FVZ e, conseqüentemente, impedindo a transferência de elétrons entre o metal e o *p*-nitrofenol.

O estudo da influência de alguns parâmetros, tanto no sistema redutivo quanto no oxidativo, permitiu chegar às condições ótimas experimentais para a obtenção do máximo de eficiência dos sistemas estudados. E, posteriormente, contribuíram para a integração de ambos os sistemas.

O sistema integrado demonstrou-se como um tratamento que possui um grande potencial de aplicabilidade, uma vez que associa o principal benefício do sistema redutivo com a possibilidade de associação a um sistema oxidativo eficiente, levando não só a redução da substância alvo, como também a mineralização de seu produto de redução, bem como a oxidação dos sub-produtos gerados na segunda etapa do tratamento.

VI. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados apresentados neste trabalho proporcionam subsídios para novos estudos, os quais possam levar a melhorias nos sistemas aqui propostos, bem como a aplicação destes tratamentos em outras substâncias orgânicas poluentes, tais como, nitroaromáticos e organoclorados.

Bem como, a avaliação de outros parâmetros que podem influenciar os sistemas de degradação estudados neste trabalho, tais como: influência temperatura da solução; uso de FVZ proveniente de diferentes fontes (comercial, reaproveitado e sintetizado); bem como uma comparação mais detalhada entre micro e nanopartículas de ferro metálico.

Também pode-se realizar uma avaliação da influência do processo de síntese do FVZ nos resultados de degradação/mineralização de substâncias poluentes. Outra vertente no estudo de nanopartículas de ferro, seria a síntese de ligas metálicas, as quais podem levar a melhora no processo de transferência de elétrons e a diminuição da passivação da superfície metálica, proporcionando melhores resultados de degradação/mineralização da substância alvo.

Estudos envolvendo o desenvolvimento de reatores também são interessantes, uma vez que são necessários para que o sistema de tratamento envolvendo o FVZ (redutivo e/ou oxidativo) seja aplicado no tratamento de efluentes industriais, bem como na recuperação de sítios contaminados.

Além disto, novos estudos são necessários a fim de elucidar mecanismos que estão envolvidos na degradação/mineralização da substância estudada, bem como de outras substâncias passíveis de um processo redutivo de pré-tratamento.

VII. REFERÊNCIAS

1. W. S. Pereira, R. S. Freire; *Quim. Nova* 28 (2005) 130-136.
2. M. T. Grassi; *Quim. Nova Escola*, Cadernos Temáticos, 1 (2001) 31-40.
3. A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S. G. Moraes, N. Duran; *Quim. Nova* 25 (2002) 78-82.
4. J. F. Soares; *Brasil: riqueza em água e em Leis de Recursos Hídricos*. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br>. Acessado em abr./2005.
5. M. R. L. Tocchetto, L. C. Pereira; *Água: esgotabilidade, responsabilidade e sustentabilidade*. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br>. Acessado em abr./2005.
6. J. Harden, F. P. Donaldson, M. C. Nyman; *Chemosphere* 58 (2005) 767-777.
7. S. Corsolinia, N. Ademolloa, T. Romeob, S. Grecob, S. Focardi; *Microchem. J.* 79 (2005) 115-123.
8. J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. J. Rodríguez; *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9295-9302.
9. C. Holliger, S. Gaspard, G. Glod, C. Heijman, W. Schumacher, R. P. Schwarzenbach, F. Vazquez; *FEMS Microbiol. Rev.* 20 (1997) 514-523.
10. Z. Rappoport; *The Chemistry of Phenols*. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2003.
11. M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas; *Appl. Catal., B* 47 (2004) 219-256.
12. EEC - Comunidade Econômina Européia; *Council Regulation*, Nº 793/93, 23 de março de 1993. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/consleg/1993/R/01993R0793-20031120-en.pdf>. Acessado em: 14/09/2007.
13. EPA - Agência de Proteção Ambiental norte-americana; *4-Nitrophenol*. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/nitrophe.html#ref3>. Acessado em set./2007.
14. EPA - Agência de Proteção Ambiental norte-americana; *Current National Recommended Water Quality Criteria*. Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqcriteria.html>. Acessado em set./2007.
15. EPA - Agência de Proteção Ambiental norte-americana; *List of Hazardous Air Pollutants*. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/orig189.html>. Acessado em set./2007.
16. M. A. Oturan, J. Peirotten, P. Chartrin, A. J. Acher; *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3474-3479.
17. M. A. J. Harrison, S. Barra, D. Borghesi, D. Vione, C. Arsene, R. I. Olariu; *Atmos. Environ.* 39 (2005) 231-248.
18. E. B. Azevedo; *Quim. Nova Escola* 10 (1999) 21-25.
19. S.-Y. Oh, P. C. Chiu, B. J. Kim, D. K. Cha; *Water Res.* 37 (2003) 4275-4283.
20. W.-X. Zhang; *J. Nanopart. Res.* 5 (2003) 232-332.
21. K. H. Sweeny, J. R. Fischer; *US Patent* 3,640,821 (1972).
22. R. Hernandez, M. Zappi, C. H. Kuo; *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5157-5163.
23. A. Agrawal, P. G. Tratnyek; *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 153-160.

24. W. S. Orth, R. W. Gillham; *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 66-71.
25. J. D. Lee; *Química Inorgânica não tão Concisa*. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.
26. P. G. Tratnyek, T. Johnson, A. Schattauer; *Interfacial phenomena affecting contaminant remediation with zero-valent iron metal*. Disponível em: <http://cgr.ese.ogi.edu/ironrefs/>. Acessado em set./2007.
27. T. L. Johnson, P. G. Tratnyek; *Dechlorination of carbon tetrachloride by iron metal: the role of competing corrosion reactions*. Disponível em: <http://cgr.ese.ogi.edu/ironrefs/>. Acessado em set./2007.
28. L. J. Mathenson, P. G. Tratnyek; *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 2045-2053.
29. M. M. Scherer, S. Richter, R. L. Valentine, P. J. J. Alvarez; *Crit. Rev. Microbiol.* 26 (2000) 221-264.
30. A. Ghauch; *Chemosphere* 43 (2001) 1109-1117.
31. S.-Y. Oh, D. K. Cha, B. J. Kim, P. C. Chiu; *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3723-3730.
32. R. W. Gillham; S. F. O'Hannesin; *Ground Water* 32 (1994) 958-967.
33. S. Choe, S.-H. Lee, Y.-Y. Chang, K.-Y. Hwang, J. Khim; *Chemosphere* 42 (2001) 367-372.
34. R. Miehr, P. G. Tratnyek, J. Z. Bandstra, M. M. Scherer, M. J. Alowitz, E. J. Bylaska; *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 139-147.
35. B. K. Lavine, G. Auslander, J. Ritter; *Microchem. J.* 70 (2001) 69-83.
36. S. Nam, P. G. Tratnyek; *Water Res.* 34 (2000) 1837-1845.
37. L. Li, M. Fan, R. C. Brown, J. H. V. Leeuwen, J. Wang, W. Wang, Y. Song, P. Zhang; *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 36 (2006) 405-431.
38. W. X. Zhang, C. B. Wang, H. L. Lien; *Catal. Today* 40 (1998) 387-397.
39. J. T. Nurmi, P. G. Tratnyek, V. Sarathy, D. R. Baer, J. E. Amonette, K. Pecher, C. Wang, J. C. Linehan, D. W. Matson, R. L. Penn, M. D. Driessen; *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1221-1230.
40. Y.-P. Sun, X.-Q. Li, J. Cao, W.-X. Zhang, H. P. Wang; *Adv. Colloid Interface Sci.* 120 (2006) 47-56.
41. S. M. Ponder, J. G. Darab, T. E. Mallouk; *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2564-2569.
42. K. Mondal, G. Jegadeesan, S. B. Lalvani; *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 4922-4934.
43. C.-B. Wang, W.-X. Zhang; *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2154-2156.
44. G. V. Lowry, K. M. Johnson; *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5208-5216.
45. J. Bandstra, R. Miehr, R. L. Johnson, P. G. Tratnyek; *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 230-238.
46. H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899-910.
47. D. F. Laine, I. F. Cheng; *Microchem. J.* 85 (2007) 183-193.

48. M. E. Lindsey, M. A. Tarr; *Chemosphere* 41 (2000) 409-417.
49. O. Legrine, E. Oliveiros, A. M. Braun; *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
50. S. H. Joo, A. J. Feitz, T. D. Waite; *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2242-2247.
51. G. Roy, P. Donato, T. Görner, O. Barres; *Water Res.* 37 (2003) 4954-4964.
52. A. J. Feitz, S. H. Joo, J. Guan, Q. Sun, D. L. Sedlak, T. D. Waite; *Colloids Surf., A* 265 (2005) 88-94.
53. M. A. Oturan, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 475-482.
54. P. Raja, A. Bozzi, W. F. Jardim, G. Mascolo, R. Renganathan, J. Kiwi; *Appl. Catal., B* 59 (2005) 249-257.
55. W. S. Pereira, R. S. Freire; *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 832-838.
56. M. L. Rodriguez, V. I. Timokhin, S. Contreras, E. Chamarro, S. Espulgas; *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 583-595.
57. J. Laat, H. Gallard; *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2726-2732.
58. S.-S. Lin, M. D. Gurol; *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1417-1423.
59. The MERCK Index, 12th ed. London: Chapman and Hill, 1996.
60. L. A. Zanolli F°, G. A. Micke, L. S. Soeira, R. S. Freire, M. F. M. Tavares; *Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de espécies resultantes da redução do 4-nitrofenol por Fe⁰*. In: 13º ENQA e 1º CIAQA, 2005. Niterói - RJ - Brasil.
61. V. A. Pedrosa, L. Codognoto, S. A. S. Machado, L. A. Avaca; *J. Electroanal. Chem.* 573 (2004) 11-18.
62. T. Oppenländer; *Photochemical Purification of Water and Air*. Alemanha: Wiley-VCH, 2002.
63. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. CDIS: CD-ROM, 2003.
64. M. C. Oliveira, R. F. P. Nogueira, J. A. Gomes Neto, W. F. Jardim, J. J. R. Rohwedder; *Quim. Nova* 24 (2001) 188-190.
65. L. H. Terra; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química/USP, 1998.
66. C. Su, R. W. Puls; *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 163-168.
67. C. J. Lin, S.-L. Lo; *Wat. Res.* 39 (2005) 1037-1046.
68. T. Dombek, E. Dolan, J. Schultz, D. Klarup; *Environ. Pol.* 111 (2001) 21-27.
69. L. J. Chen, S. R. Al-Abed, J. A. Ryan, Z. Li, Z.; *J. Hazard. Mat.* 83 (2001) 243-254.
70. M. M. Scherer, K. M. Johnson, J. C. Westall, P. G. Tratnyek; *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2804-2811.
71. X. Yu, C. Amrhein, Y. Zhang, M. R. Matsumoto; *J. Environ. Eng.* 132 (2006) 1459-1469.
72. S. Nam, P. G. Tratnyek; *Wat. Res.* 34 (2000) 1837-1845.

73. Ministério do Meio Ambiente – CONAMA, resolução nº 357. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acessado em set./2005.
74. J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer; *Appl. Cat., B* 3 (1994) 335-350.
75. D. P. Siatar, C. G. Schreier, C.-S. Chou, M. Reinhard; *Wat. Res.* 30 (1996) 2315-2322.
76. A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, M. F. Toney; *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2162-2173.
77. S. H Joo, A. J. Feitz, D. L. Sedlak, T. D. Waite; *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1263-1268.
78. J. Feng, X. Hu, P. L. Yue; *Wat. Res.* 40 (2006) 641-646.
79. J. Rima; E. Aoun, K. Hanna, Q. X. Li; *J. Phys. IV France* 124 (2005) 81-89.
80. C. E. Noradoun, I. F. Cheng; *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7158-7163.
81. M. Zhou, L. Lei; *Chemosphere* 63 (2006) 1032-1040.
82. L. Chirchi, A. Ghorbel; *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 271-276.

ANEXO

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

LUCIANA SERRA SOEIRA

Data de nascimento: 08/11/1980

Naturalidade: Osasco/SP - Brasil

e-mail: luaserra@iq.usp.br

EDUCAÇÃO

Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2005-2007.

Mestrando em Química Analítica.

Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR, 2001-2004.

Bacharel e Licenciamento em Química.

Fundação Bradesco, Osasco/SP, 1996-1999.

Técnico em Processamento de Dados.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Biorremediação ambiental.

Servmar Consultoria em Meio Ambiente, São Paulo/SP, 2005.

Bioensaios de bancada.

XXVII Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador/BA, 2004.

Química Medicinal.

27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG, 2003.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, Capes, 2005-2007.

Iniciação científica, 2004.

Atividades Práticas de Química para o Ensino Médio Utilizando Resíduos Sólidos Passíveis de Reciclagem: Uma Abordagem sobre Polímeros.

Iniciação científica, 2002-2004.

Isolamento dos constituintes químicos das raízes de *Aspidosperma polyneuron*.

PUBLICAÇÕES

Artigos Completos

A. M. Pomini, L. A. Zanolli F^o, L. S. Soeira, R. Braz F^o, D. T. Ferreira, M. Faccione; *Synthesis and cytotoxicity of n-benzoyl-s-phenylalaninol against artemia salina and eight human tumor cell lines*. Revista Latinoamericana de Química, v. 32, p. 87-94, 2004.

Resumos em Congressos

L. S. Soeira, R. S. Freire; *Avaliação da taxa de transferência de massa na cinética de degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero*. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP, 2007.

L. S. Soeira, R. S. Freire; *Degradação de fenol empregando-se o sistema $Fe^0/O_2/H_3O^+$: geração "in situ" do reagente de Fenton*. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP, 2006.

L. S. Soeira, T. L. R. Hower, R. S. Freire; *Emprego dos processos de ferro de valência zero e fotocatalise heterogênea na degradação do azocorante Preto Remazol*. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP, 2006.

L. S. Soeira, R. S. Freire; *Estudo da degradação de fenol através da reação de Fenton "in situ" gerada a partir de Fe^0* . III Encontro Nacional de Química Ambiental, Cabo Frio/RJ, 2006. Trabalho com menção-honrosa.

L. S. Soeira, L. A. Zanolli F^o, G. A. Micke, M. F. M. Tavares, R. S. Freire; *Kinetics evaluation of nitrophenol degradation by zero-valent iron using Capillary Electrophoresis analysis*. 11^o Congresso Latino Americano de Eletroforese Capilar, Guarujá/SP, 2005.

L. A. Zanolli F^o, G. A. Micke, L. S. Soeira, R. S. Freire, M. F. M. Tavares; *Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de espécies resultantes da redução do 4-nitrofenol por Fe⁰*. 13^o Encontro Nacional de Química Analítica e 1^o Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, Niterói/RJ, 2005.

D. T. Ferreira, J. P. Pinto, T. A. Santos, L. A. Zanolli F^o, L. S. Soeira, R. Braz-Filho; *Constituintes farmacologicamente ativos isolados das raízes e das folhas de Aspidosperma polyneuron*. 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG, 2005.

D. T. Ferreira, J. P. Pinto, L. S. Soeira, L. A. Zanolli F^o; *Avaliação Tóxica e Fitoquímica de Aspidosperma polyneuron*. XXVII Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador/BA, 2004.

F. A. S. Almeida, S. R. G. Barreto, E. A. S. Bueno, E. Lenardao, N. R. S. Araujo, A. Lone, A. Oriani, H. G. Oliveira, J. Barion, L. S. SOEIRA, L. A. Zanolli F^o, W. E. RIZZO; *Estudo da seqüenciação das atividades experimentais na aprendizagem de conceitos químicos*. XII Encontro de Química da Região Sul, Guarapuava/PR, 2004.

D. T. Ferreira, L. S. Soeira, L. A. Zanolli F^o; *Investigação química das raízes de Aspidosperma polyneuron*. XIII Encontro Nacional de Iniciação Científica, Londrina/PR, 2004.

D. T. Ferreira, L. A. Zanolli F^o, L. S. Soeira; *Investigação química das folhas e dos caules de Aspidosperma polyneuron*. XIII Encontro Nacional de Iniciação Científica, Londrina/PR, 2004.

D. T. Ferreira, J. V. Silva Jr., L. S. Soeira, L. A. Zanolli F^o, N. K. Ishikawa, A. M. Barbosa, L. Yassumoto; *Avaliação da atividade antifúngica dos extratos etanólicos de raiz, caule e folhas de Aspidosperma polyneuron*. XI Encontro de Química da Região Sul, Pelotas/RS, 2003.