

**ALEXSANDRO ANTÔNIO MATIAS**

**COMPORTAMENTO REDOX DE METAIS DE VALÊNCIA ZERO ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  
 $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  E  $Zn^0$ ) NA REDUÇÃO DE NITRATO E p-NITROFENOL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Antônio Augusto Neves

Coorientadores: André Fernando de Oliveira

Maria Eliana L. R. de Queiroz

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

**2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

M433d  
2021      Matias, Alexsandro Antônio, 1983-  
            Comportamento redox de metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  
             $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ ) na redução de nitrato e p-nitrofenol /  
            Alexsandro Antônio Matias. – Viçosa, MG, 2021.  
            202 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Antonio Augusto Neves.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 191-202.

1. Análise eletroquímica. 2. Potencial elétrico. 3. Nitratos.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.  
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 543.4

**ALEXSANDRO ANTÔNIO MATIAS**

**COMPORTAMENTO REDOX DE METAIS DE VALÊNCIA ZERO ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  
 $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  E  $Zn^0$ ) NA REDUÇÃO DE NITRATO E p-NITROFENOL**

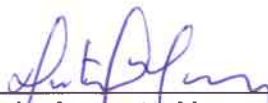
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 12 de fevereiro de 2021

Assentimento:



Alexsandro Antônio Matias  
Autor



Antônio Augusto Neves  
Orientador

*À minha esposa Íris pelo amor, dedicação e paciência e pelo apoio incondicional,*

*Aos meus filhos Lavinia e Théo, pelo amor, compreensão e pelo apoio emocional,*

*À minha mãe, por estar sempre ao meu lado, me dando força, apoio e acima de tudo amor,*

*Dedico*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos Professores Dr. Antônio Augusto Neves, Dr. André Fernando de Oliveira e Dr<sup>a</sup> Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz pela orientação, apoio e confiança na realização do projeto.

Aos Professores Dr. Carlos Roberto Bellato, Dr. José Humberto de Queiroz e Dr. Sergio Antônio Fernandes, pela ajuda fornecida, disponibilizando equipamentos essenciais para a continuidade de meu trabalho.

Aos meus amigos do LAQUA, Lorryne, Sthefania, Aryane, Cristiane, Carol, Jéssica, Liany, Mariane, Vitor, Luisa, Aline, Camila, Mariana, Rafael e Thais pela amizade e aconselhamentos.

A todos os colegas do Departamento de Veterinária, pelo apoio dado durante esta jornada.

Aos funcionários do Departamento de Química: José Oliveira Neto pela amizade, pela ajuda e atenção nas análises de absorção atômica, a Hamy Canelós Pedrosa e Gabriel Tavares Ribeiro pela atenção e profissionalismo.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, por contribuírem para minha formação acadêmica.

Ao Departamento de Veterinária pela liberação parcial, que contribuiu muito para o seguimento do meu trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## **AGRADECIMENTOS ESPECIAIS**

Agradeço a Deus, por estar sempre ao meu lado.

A minha esposa Iris que durante todo o meu doutorado não mediu esforços para me ajudar, sem ela a conclusão deste trabalho não seria possível.

Aos meus filhos Lavínia e Théo por compreenderem a falta de disponibilidade de tempo para dar a atenção merecida a eles.

A minha mãe que desde a pré-escola me incentivou a estudar e fez que eu chegasse até esse momento.

Aos amigos do grupo de infância (Os Xuxos) pelas horas de descontração que ajudaram a aliviar as tensões.

Aos amigos Fernanda Pereira e Thiago Toledo pelas conversas e aconselhamentos nas horas difíceis.

## **BIOGRAFIA**

Alexsandro Antônio Matias, filho de Ana Teixeira Matias e Carlos Matias Neto, nasceu no dia 22 de Janeiro de 1983 em Ubá (MG). Casado com Iris Ferreira de Sousa e pai de Lavínia Ferreira Matias e Théo Ferreira Matias.

Iniciou o ensino básico na Escola Estadual Professor Biolkino de Andrade em Divinésia (MG), e no Colégio Raul Soares, em Ubá, completou o ensino médio. Em 2003 iniciou no curso de graduação em Agronomia, posteriormente em 2005 mudou-se para o curso de Graduação em Química, diplomando-se em Bacharel e Licenciado em Química pela Universidade Federal de Viçosa no ano de 2008.

Em julho de 2008 ingressou no curso de Pós-Graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, em nível de mestrado, e defendeu sua dissertação em 31 de março de 2010.

Em janeiro de 2010 após aprovação em concurso, tomou posse como servidor público federal, ocupando o cargo de técnico de laboratório em Química da Universidade Federal de São João Del Rei – UFSJ. Em 2015, veio redistribuído para a Universidade Federal de Viçosa, indo trabalhar no laboratório de Biologia Molecular (Biomol) do Departamento de Veterinária.

Em agosto de 2016 ingressou no curso de Pós-Graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, em nível de doutorado, e submetendo-se a defesa de tese no dia 12 de fevereiro de 2021.

## RESUMO

MATIAS, Alexsandro Antônio, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2021. **Comportamento redox de metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ ) na redução de nitrato e p-nitrofenol.** Orientador: Antônio Augusto Neves. Coorientadores: André Fernando de Oliveira e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

O presente trabalho descreve o comportamento redox dos metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ ) na redução de nitrato e p-nitrofenol e na ausência dessas espécies. Foram avaliados o pH, a diferença de potencial redox ( $E_H$ ) na solução e nos metais de valência zero. O comportamento do pH durante os processos foram explicados pela função tamponante, assim como a formação de hidróxidos nas superfícies, passivando-as. Apenas no sistema envolvendo  $Mg^0$  não houve passivação e houve uma elevação mais acentuada do pH, uma vez que esse metal não tem característica tamponantes em valores de pH menores que 10. O  $Ni^0$  e  $Cu^0$  não sofreram oxidação em nenhuma das condições estudadas. Entre os demais metais somente  $Mg^0$ ,  $Zn^0$  e  $Al^0$ , foram eficientes na redução do ânion  $NO_3^-$  a  $NO_2^-$ . Um método analítico para determinação de nitrato foi desenvolvido utilizando alumínio como agente redutor, e cobre como mediador redox. A presença do filme de cobre à superfície do  $Al^0$  permitiu um aumento na eficiência de redução de nitrato a nitrito de 2,5% para 16%. A redução do nitrato foi mais eficiente em valor de pH 12,00, sendo utilizado no desenvolvimento do método. O método de análise apresentou uma faixa analítica de 2,0 a 100  $\mu mol L^{-1}$ , com um coeficiente de determinação de 0,9996 e um desvio padrão dos resíduos ( $s_{res}$ ) de  $7,59 \cdot 10^{-4} \mu mol L^{-1}$ . Os limites de detecção e quantificação foram de 0,59 e 2,0  $\mu mol L^{-1}$ , respectivamente. Este método permite a substituição do cádmio coperizado como redutor do nitrato, com vantagens ambientais, em custo, e em frequência analítica, uma vez que várias amostras podem ser processadas em paralelo.. A degradação da molécula modelo de p-nitrofenol foi estudada com esse metais. Observou-se a grande influência do pH e as alterações nos potenciais dos metais de valência zero e da solução. O monitoramento da concentração dos íons metálicos em solução permitiu discernir entre os efeitos de redução da água e oxigênio daqueles associados aos processos de degradação do p-nitrofenol. Os

potenciais padrões de redução dos metais não foram suficientes para explicar a degradação do p-nitrofenol sobre as superfícies metálicas. As áreas de exposição dos metais somente foram limitantes ao processo envolvendo o Fe<sup>0</sup> e Zn<sup>0</sup>, que também apresentaram os melhores resultados de degradação (61,3% e 68,3% de degradação, respectivamente), quando o pH foi mantido em 3,0. O presente trabalho permitiu uma melhor compreensão dos processos envolvidos na degradação de compostos por metais de valência zero e será importante na comparação e explicação de processos em escala nanométrica. O monitoramento da diferença de potencial elétrico da superfície metálica de dimensões macroscópicas em relação a um eletrodo de referência de Ag/AgCl, assim como da solução, com um eletrodo de platina combinado, aliado ao monitoramento do pH, da concentração dos compostos de interesse e do íon metálico de interesse. Este estudo permitirá, a posteriori, modelar e explicar os comportamentos de todas as variáveis observadas a partir de uma visão holística envolvendo a cinética química, química das soluções, eletroquímica e eletroquímica termodinâmica.

**Palavras-chave:** Diferença de potencial elétrico. Nitrato. p-Nitrofenol.

## ABSTRACT

MATIAS, Aleksandro Antônio, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2021. **Redox behavior of zero valence metals (Mg<sup>0</sup>, Al<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup> and Zn<sup>0</sup>) in the reduction of nitrate and p-nitrophenol.** Advisor: Antônio Augusto Neves. Co-advisors: André Fernando de Oliveira and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

The present work describes the redox behavior of zero valence metals (Mg<sup>0</sup>, Al<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup> and Zn<sup>0</sup>) in the reduction of nitrate and p-nitrophenol and in the absence of these species. The pH, the difference in redox potential (EH) in the solution and in the zero valence metals were evaluated. The behavior of pH during the processes was explained by the buffering function and the formation of hydroxides on the surfaces, passivating them. In the system involving Mg<sup>0</sup> there was not passivation and there was a more pronounced increase in pH, since this metal does not have buffering characteristics at pH values below 10.0. Ni<sup>0</sup> and Cu<sup>0</sup> did not undergo oxidation under any of the studied conditions. Among the other metals, Mg<sup>0</sup>, Zn<sup>0</sup> and Al<sup>0</sup> were efficient in the reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anion to NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. An analytical method for nitrate determination was developed using aluminum as a reducing agent and copper as a redox mediator. The presence of the copper film on the surface of Al<sup>0</sup> allowed an increase in the efficiency of reduction of nitrate to nitrite from 2.5% to 16%. The nitrate reduction was more efficient at pH 12.00, being used in the development of the method. The analysis method presented an analytical range of 2.0 to 100 μmol L<sup>-1</sup>, with a coefficient of determination of 0.9999 and a standard deviation of the residues (s<sub>res</sub>) of 7.59 10<sup>-4</sup> μmol L<sup>-1</sup>. The limits of detection and quantification were 0.59 and 2.0 μmol L<sup>-1</sup>, respectively. This method allows the replacement of copperized cadmium as a nitrate reducer, with environmental advantages, in cost, and in analytical frequency, since several samples can be processed in parallel. The degradation of the p-nitrophenol model molecule was studied with these metals. The great influence of pH and changes in the potentials of zero valence metals and the solution were observed. The monitoring of the concentration of metal ions in solution allowed to discern between the effects of water and oxygen reduction of those associated with the degradation processes of p-nitrophenol. The standard potentials of metal reduction were not sufficient to explain the degradation of p-

nitrophenol on metal surfaces. The metal exposure areas were only limiting to the process involving  $\text{Fe}^{\circ}$  and  $\text{Zn}^{\circ}$ , which showed the best degradation results (61.3% and 68.3%, respectively), when the pH was maintained at 3.0. The present work allowed a better understanding of the processes involved in the degradation of compounds by zero valence metals and will be important in the comparison and explanation of processes on a nanometric scale. The monitoring of the difference in electrical potential of the metallic surface of macroscopic dimensions in relation to an Ag/AgCl reference electrode and of the solution with a combined platinum electrode, together with the monitoring of pH, concentration of the compounds of interest and of the metal ion of interest. This study will allow, a posteriori, to model and explain the behaviors of all observed variables from a holistic view involving chemical kinetics, solution chemistry, electrode and thermodynamic electrochemistry.

**Keywords:** Difference in electrical potential. Nitrate. p-Nitrophenol.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Modelo conceitual proposto para a degradação de MTBE por alumínio bifuncional .....	37
<b>Figura 2</b> – Mecanismo proposto para redução de nitrato em água por partículas de ligas de Al-Fe catalisadas por cobre .....	39
<b>Figura 3</b> – Representação esquemática da reação de Griess-Ilosvay (O autor) .....	42
<b>Figura 4</b> – Equilíbrio ácido-base de Bronsted para o p-nitrofenol .....	43
<b>Figura 5</b> – Fotografia do reator com placa/cilindro dos metais de valência zero ( $Mg^0$ , $Al^0$ , $Fe^0$ , $Ni^0$ , $Cu^0$ e $Zn^0$ ) em água. Inseto: vista superior do reator com os eletrodos (pH, redox e o de referência da placa metálica) utilizados durante os ensaios .....	51
<b>Figura 6</b> – Fotografia do reator com placa/cilindro dos metais de valência zero ( $Mg^0$ , $Al^0$ , $Fe^0$ , $Ni^0$ , $Cu^0$ e $Zn^0$ ) em soluções de nitrato. Inseto: vista superior do reator com os eletrodos (pH e redox) utilizados durante os ensaios .....	52
<b>Figura 7</b> – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de $Zn^0$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	58
<b>Figura 8</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da solução em contato com a placa metálica de $Zn^0$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2. Inseto: Gráfico de correlação entre as duas repetições .....	63
<b>Figura 9</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de $Zn^0$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	63
<b>Figura 10</b> – Variação do valor de pH da solução em contato com o cilindro metálico de $Mg^0$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	64
<b>Figura 11</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com o cilindro metálico de $Mg^0$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	65

<b>Figura 12</b> – Carga efetiva ( $q_{ef}$ ) do íon $Mg^{2+}$ em relação ao pH da solução .....	66
<b>Figura 13</b> – Variação da diferença de potencial elétrico do cilindro metálico de $Mg^{\circ}$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	66
<b>Figura 14</b> – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de $Al^{\circ}$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	67
<b>Figura 15</b> – Curva de solubilidade e simulação da Equação 60 com o sistema carbonato no meio para cálculo de pH considerando diferentes concentrações analíticas de íon $Al^{3+}$ . E os valores experimentais obtidos para os ensaios de zinco metálico em água .....	68
<b>Figura 16</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com a placa metálica de $Al^{\circ}$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	69
<b>Figura 17</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de $Al^{\circ}$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	70
<b>Figura 18</b> – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de $Fe^{\circ}$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	71
<b>Figura 19</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com a placa metálica de $Fe^{\circ}$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	73
<b>Figura 20</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de $Fe^{\circ}$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	73
<b>Figura 21</b> – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de $Ni^{\circ}$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	74
<b>Figura 22</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com a placa metálica de $Ni^{\circ}$ com área de exposição de $20,25\text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	75

<b>Figura 23</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de Ni° com área de exposição de 20,25 cm <sup>2</sup> em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	76
<b>Figura 24</b> – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de Cu° com área de exposição de 20,25 cm <sup>2</sup> . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	77
<b>Figura 25</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com a placa metálica de Cu° com área de exposição de 20,25 cm <sup>2</sup> . (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	78
<b>Figura 26</b> – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de Cu° com área de exposição de 20,25 cm <sup>2</sup> em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	79
<b>Figura 27</b> – Variação do valor de pH da solução em contato com placas/cilindro dos metais de valência zero com área de exposição de 20,25 cm <sup>2</sup> . (A) Mg°, (B) Al°, (C) Fe°, (D) Ni°, (E) Cu° e (F) Zn°. (■) repetição 1 e (□) repetição 2 .....	81
<b>Figura 28</b> – Variação da diferença de potencial elétrico das placas metálicas com área de exposição de 20,25 cm <sup>2</sup> em contato com a água. (▲) Mg°, (■) Al°, (○) Fe°, (□) Ni°, (△) Cu°, (●) Zn° ) .....	82
<b>Figura 29</b> – Correlação entre o potencial elétrico dos metais com valência zero em contato com água, na condição de equilíbrio em função do potencial padrão (E°).....	83
<b>Figura 30</b> – Relação entre a diferença de potencial(E <sub>H</sub> ) e o pH da solução em contato com metais de valência zero com área de exposição de 20,25 cm <sup>2</sup> . (A) Mg°, (B) Al°, (C) Fe°, (D) Ni°, (E) Cu° e (F) Zn°. (-■-) repetição 1 e (-□-) repetição 2 .....	85
<b>Figura 31</b> – Diagrama de Pourbaix contendo o comportamento teórico das semirreações do oxigênio e dos valores experimentais dos potenciais (E <sub>H</sub> solução) versus o pH da solução em contato com metais de valência zero com área de exposição de 20,25 cm <sup>2</sup> . (▲) Mg°, (■) Al°, (○) Fe°, (□) Ni°, (△) Cu°, (●) Zn° . Linha 1 representa a redução do peróxido de hidrogênio, linha 2 representa a redução do oxigênio a peróxido de hidrogênio, linha 3 representa a redução do oxigênio à água, linha 4 representa a redução do próton a hidrogênio gasoso	87

**Figura 32** – Diagrama de Pourbaix contendo o comportamento teórico das semirreações de equilíbrio da água e dos valores experimentais dos potenciais elétricos da placa ( $E_{H\text{ placa}}$ ) versus o pH da água. (▲)  $Mg^0$ , (■)  $Al^0$ , (○)  $Fe^0$ , (□)  $Ni^0$ , (△)  $Cu^0$ , (●)  $Zn^0$ . Linha 3 representa a redução do oxigênio à água, linha 4 representa a redução do próton a hidrogênio gasoso .....88

**Figura 33** – Diagrama de Pourbaix contendo o comportamento teórico dos potenciais elétricos de redução dos metais e o comportamento experimental dos potenciais elétricos obtidos da placa metálica ( $E_{H\text{ placa}}$ ) versus o pH da água. (▲)  $Mg^0$  Experimental, (△)  $Mg^0$  Teórico, (■)  $Al^0$  Experimental, (□)  $Al^0$  Teórico, (●)  $Zn^0$  Experimental, (○)  $Zn^0$  Teórico.....89

**Figura 34** – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de  $Mg^0$ . (■) solução de nitrato a  $100\text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxido, (□) solução de nitrato a  $10\text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxido (▲) solução de nitrato a  $100\text{ mmol L}^{-1}$  em meio anódico, (△) solução de nitrato a  $10\text{ mmol L}^{-1}$  em meio anódico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas .....91

**Figura 35** – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de  $Al^0$ . (■) solução de nitrato a  $100\text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxido, (□) solução de nitrato a  $10\text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxido (▲) solução de nitrato a  $100\text{ mmol L}^{-1}$  em meio anódico, (△) solução de nitrato a  $10\text{ mmol L}^{-1}$  em meio anódico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas.....92

**Figura 36** – Curva de Solubilidade do íon alumínio na presença do precipitado de hidróxido de alumínio a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e força iônica zero. As linhas verticais simbolizam o pH em que as frações de equilíbrio das espécies apresentadas são iguais .....93

**Figura 37** – Diagrama de distribuição de espécies (em solução) do sistema alumínio (a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e força iônica zero) .....94

**Figura 38** – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de  $Fe^0$ . (■) solução de nitrato a  $100\text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxido, (□) solução de nitrato a  $10\text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxido (▲) solução de nitrato a  $100\text{ mmol L}^{-1}$  em meio anódico, (△) solução de nitrato a  $10\text{ mmol L}^{-1}$

<sup>1</sup> em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas.....95

**Figura 39** – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de Ni°. (■) solução de nitrato a 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (□) solução de nitrato a 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido (▲) solução de nitrato a 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico, (△) solução de nitrato a 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas.....96

**Figura 40** – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de Cu°. (■) solução de nitrato a 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (□) solução de nitrato a 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido (▲) solução de nitrato a 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico, (△) solução de nitrato a 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas.....97

**Figura 41** – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de Zn°. (■) solução de nitrato a 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (□) solução de nitrato a 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido (▲) solução de nitrato a 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico, (△) solução de nitrato a 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas.....98

**Figura 42** – Cinética de formação de nitrito a partir do nitrato em solução em contato com a placa de alumínio metálico com área de exposição de 49,6 cm<sup>2</sup>. (A) Concentrações de nitrito formado (B) Eficiência da redução soluções de nitrato. (■) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (□) 10 mmol L<sup>-1</sup> meios anóxico, (▲) 100 mmol L<sup>-1</sup> meios anóxico, (△) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido. Curvas (a) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico, início até 90 min; (b) 10 mmol L<sup>-1</sup> meios anóxico, início até 90 minutos; (c) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, a partir de 60 minutos ..... 102

**Figura 43** – Ajustes dos modelos cinéticos para redução de nitrato a nitrito utilizando Al° (com área de exposição de 49,6 cm<sup>2</sup>) nas seguintes soluções de nitrato: (A) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico, (B) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico, (C) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (D) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido ..... 103

**Figura 44** – Cinética de formação de nitrito a partir do nitrato em solução em contato com cilindro de magnésio metálico com área de exposição de 22,8 cm<sup>2</sup>. (A) Concentrações de nitrito formado (B) Eficiência da redução soluções de nitrato. (■) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (□) 10 mmol L<sup>-1</sup> meios anódico, (▲) 100 mmol L<sup>-1</sup> meios anódico, (△) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido..... 105

**Figura 45** – Ajustes dos modelos cinéticos para redução de nitrato a nitrito utilizando Mg<sup>0</sup> (com área de exposição de 22,9 cm<sup>2</sup>) nas seguintes soluções de nitrato: (A) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio anódico, (B) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio anódico, (C) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (D) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido ..... 106

**Figura 46** – Cinética de formação de nitrito a partir do nitrato em solução em contato com placa de zinco metálico com área de exposição de 63,4 cm<sup>2</sup>. (A) Concentrações de nitrito formado (B) Eficiência da redução soluções de nitrato. (■) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (□) 10 mmol L<sup>-1</sup> meios anódico, (▲) 100 mmol L<sup>-1</sup> meios anódico, (△) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido ..... 108

**Figura 47** – Ajustes do modelo cinético de pseudo segunda ordem para a redução de nitrato a nitrito utilizando Zn<sup>0</sup> (com área de exposição de 63,4 cm<sup>2</sup>) nas seguintes soluções de nitrato: (A) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio anódico, (B) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio anódico, (C) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (D) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido ..... 109

**Figura 48** – Comportamento da razão da constante cinética de pseudo segunda ordem e da área de exposição do metal em função da concentração inicial de nitrato ((▲) Mg<sup>0</sup> em meio anódico, (■) Al<sup>0</sup> em meio anódico, (●) Zn<sup>0</sup> em meio anódico, (△) Mg<sup>0</sup> em meio óxido, (□) Al<sup>0</sup> em meio óxido, (○) Zn<sup>0</sup> em meio óxido)..... 111

**Figura 49** – Gráfico da porcentagem de redução de nitrato a nitrito utilizando Al<sup>0</sup> nas seguintes soluções: (○) pH=9,01, (△) pH=9,99, (■) pH=11,58. As linhas tracejadas foram adicionadas apenas para facilitar a visualização do comportamento observado ..... 112

**Figura 50** – Valores de absorvância do diazocomposto, produto da reação do reagente de Griess com o nitrito nas seguintes condições: (■) Branco, sem presença da placa de Al<sup>0</sup>, (▲) Presença da placa de Al<sup>0</sup> após 30 minutos do início da reação de Griess, (●) Presença da placa de Al<sup>0</sup> logo após início da reação de Griess ..... 113

<b>Figura 51</b> – Efeito do tempo e da temperatura de deposição de cobre na superfície de Al <sup>o</sup> utilizando solução de Cu <sup>2+</sup> a 0,1 mol L <sup>-1</sup> em EDTA 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 12,5) e posterior utilização da placa de Al <sup>o</sup> com filme de Cu na redução de nitrato a nitrito. (■) cerca 25°C, (●) cerca de 95°C (ebulição) .....	115
<b>Figura 52</b> – Correlação entre a sensibilidade e o log c(Cu <sup>2+</sup> ), obtidos na matriz de Doehlert.....	127
<b>Figura 53</b> – Correlação entre os valores de rA (resolução analítica) e os de log c(Cu <sup>2+</sup> ), obtidos nos experimentos da matriz de Doehlert usando várias esferas diferentes.....	129
<b>Figura 54</b> – Curvas analíticas obtidas usando esferas com filme de cobre depositado nas seguintes condições: c(Cu <sup>2+</sup> ) = 1 mmolL <sup>-1</sup> ; c(EDTA) = 1,5 mmolL <sup>-1</sup> ; pH = 9,0; tempos de deposição de 15(■), 25(●) e 40(▲) min. Tempo de reação das esferas de Al-Cu com nitrato foi 90 min. Cada solução tinha uma esfera diferente .....	130
<b>Figura 55</b> – Comportamento cinético da formação de nitrito por meio da redução de nitrato em 10 mL de solução de nitrato 400 μmol L <sup>-1</sup> em NaOH 10 mmol L <sup>-1</sup> , usando diferentes números de esferas: 1 (■), 2 (●), 3 (▲), 4 (▼), 5 (◆).....	131
<b>Figura 56</b> – Comportamento do desvio padrão relativo na cinética de formação de nitrito por redução de nitrato em 10 mL de solução de nitrato 400 μmol L <sup>-1</sup> em NaOH 10 mmol L <sup>-1</sup> , em função do número de esferas de alumínio: 1 (■), 2 (●), 3 (▲), 4 (▼), 5 (◆).....	132
<b>Figura 57</b> – A curva analítica para a determinação de nitrato utilizando esferas de Al-Cu. Condições para a deposição do filme de Cu: solução de cobre(II) 1 mmol L <sup>-1</sup> em EDTA 1,5 mmol L <sup>-1</sup> , em pH 9,0, com tempo de deposição de 25 min. Condições para a redução do nitrato: uma esfera de Al-Cu em 10 mL de solução de nitrato em NaOH 10 mmol L <sup>-1</sup> , agitação de 100 rpm e tempo de reação de 90 min. A equação linear é mostrada na Equação 121 .....	133
<b>Figura 58</b> – Heterocedasticidade dos desvios padrões para cada ponto da curva analítica. Condições para deposição do filme de Cu: solução de cobre(II) 1 mmol L <sup>-1</sup> em EDTA 1,5 mmol L <sup>-1</sup> , em pH 9,0, com tempo de deposição de 25 min. Condições para a redução do nitrato: uma esfera de Al-Cu em 10 mL de	

solução de nitrato em NaOH 10 mmol L<sup>-1</sup>, agitação de 100 rpm e tempo de reação de 90 min ..... 134

**Figura 59** – Espectros de absorção do p-nitrofenol em diferentes tempos de degradação por Mg<sup>0</sup> obtidos sem ajuste de pH (A) e com ajuste de pH (B) (pH ≥ 11) da solução de p-nitrofenol. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, Tempo de reação: 120 min, pH<sub>inicial</sub> = 7 e área do cilindro de Mg<sup>0</sup> igual a A2 = 20,25 cm<sup>2</sup> ..... 146

**Figura 60** – Gráfico da cinética de degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do cilindro de Mg<sup>0</sup>. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup> ..... 147

**Figura 61** – Gráfico da cinética da liberação de íons Mg<sup>2+</sup> durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por Mg<sup>0</sup>. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2.. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais ..... 148

**Figura 62** – Imagem do cilindro de Mg<sup>0</sup> após o final da reação com solução de p-nitrofenol, com produtos de precipitação adsorvidos. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> ..... 149

**Figura 63** – Diagrama esquemático do reator para degradação de p-NP. Cada número representa uma etapa do processo de diluição. 1 - Placa (ou cilindro metálico) antes de ser colocada no reator; 2 - Placa após ser colocada no reator e no tempo t; 3 - meio reacional no tempo t; 4 - filme de hidróxido ou óxido do metal, eventualmente presente, no tempo t. 5 - Alíquota retirada .... 150

**Figura 64** – Cálculo do número de mols de magnésio produzido devido à redução do gás oxigênio ou da descarga de hidrogênio em solução em função do tempo de reação. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, área A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. As letras a e b representam replicatas ..... 151

**Figura 65** – Comportamento do potencial redox do cilindro de Mg<sup>0</sup> em função do pH da solução. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2.

Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , Tempo de reação: 120 min,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ ..... 152

**Figura 66** – Cinética da variação do pH das soluções de p-nitrofenol na presença de  $\text{Mg}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A1$ , ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ ,  $A1$ , ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e  $A1$ , ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A2$ , ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e  $A2$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e  $A2$ . Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ ..... 154

**Figura 67** – Variação da diferença de potencial elétrico do cilindro de  $\text{Mg}^\circ$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução de p-nitrofenol  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Áreas: ( $\square$ )  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$ , ( $\blacksquare$ )  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . pH inicial: (A) 3,0; (B) 7,0 e (C) 11,0. Letras 'a' e 'b' significam replicatas..... 155

**Figura 68** – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do  $\text{Mg}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A1$ , ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ ,  $A1$ , ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e  $A1$ , ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A2$ , ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e  $A2$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e  $A2$ . Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais e a seta, o valor superior da janela de tempo utilizada no ajuste dos modelos experimentais ..... 156

**Figura 69** – Espectros de absorção do p-nitrofenol em diferentes tempos de degradação por  $\text{Al}^\circ$  obtidos sem ajuste de pH e com ajuste de pH da solução de p-nitrofenol. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  ..... 157

**Figura 70** – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do  $\text{Al}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A1$ , ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ ,  $A1$ , ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e  $A1$ , ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A2$ , ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e  $A2$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e  $A2$ . Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais..... 158

**Figura 71** – Absorbância em 300 nm em função do tempo. Condições de degradação:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$ ..... 159

**Figura 72** – Cinética da liberação de íons  $\text{Al}^{3+}$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por  $\text{Al}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A1$ , ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ ,  $A1$ , ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e  $A1$ , ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A2$ , ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e  $A2$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$

e A2. Condições:  $c(p\text{-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$   
.....160

**Figura 73** – Comportamento do potencial elétrico da placa de  $\text{Al}^\circ$  em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(p\text{-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , Tempo de reação: 120 min,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . As setas indicam o sentido do comportamento 161

**Figura 74** – Função tamponante para o sistema alumínio ( $\circ$ ) e contribuição desse sistema ( $\blacksquare$ ) na concentração de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ .....162

**Figura 75** – Cinética da variação do potencial elétrico da placa  $\text{Al}^\circ$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa. ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(p\text{-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$   
.....163

**Figura 76** – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do  $\text{Al}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(p\text{-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ .....164

**Figura 77** – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do  $\text{Fe}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(p\text{-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais.....165

**Figura 78** – Gráfico da cinética da liberação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por  $\text{Fe}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(p\text{-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais.....166

**Figura 79** – Comportamento do potencial elétrico da placa de  $\text{Fe}^\circ$  em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} =$

11 e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , Tempo de reação: 120 min,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ .....167

**Figura 80** – Imagem da placa de  $\text{Fe}^\circ$  após o final da reação (no tempo de 120 min) com solução de p-nitrofenol. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ .....168

**Figura 81** – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do  $\text{Fe}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ .....168

**Figura 82** – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do  $\text{Ni}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ .....169

**Figura 83** – Espectros de absorção do p-nitrofenol em diferentes tempos de degradação por  $\text{Ni}^\circ$  obtidos sem ajuste de pH e com ajuste de pH da solução de p-nitrofenol. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$ .....170

**Figura 84** – Gráfico da cinética da liberação de íons  $\text{Ni}^{2+}$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por  $\text{Ni}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . As letras *a* e *b* representam replicatas .....171

**Figura 85** – Comportamento do potencial elétrico da placa de  $\text{Ni}^\circ$  em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , Tempo de reação: 120 min,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ .....172

**Figura 86** – Cinética da variação do potencial elétrico da placa  $\text{Ni}^\circ$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa. ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$  .....173

**Figura 87** – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do Ni°. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. ..... 174

**Figura 88** – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do Cu°. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais. .... 175

**Figura 89** – Cinética da liberação de íons Cu<sup>2+</sup> durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por Cu°. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup> ..... 176

**Figura 90** – Comportamento do potencial elétrico da placa de Cu° em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup> ..... 177

**Figura 91** – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do Cu°. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. ..... 178

**Figura 92** – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do Zn°. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. A curva se refere a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a condição experimental. .... 178

**Figura 93** – Gráfico da cinética da liberação de íons Cu<sup>2+</sup> durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por Ni°. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e

A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais.....179

**Figura 95** – Comportamento do potencial elétrico da placa de  $\text{Zn}^\circ$  em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$  .....180

**Figura 96** – Cinética da variação do potencial elétrico da placa de  $\text{Zn}^\circ$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução de p-nitrofenol  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Áreas: ( $\square$ )  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$ , ( $\blacksquare$ )  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . pH inicial: (A) 3,0; (B) 7,0 e (C) 11,0 .....181

**Figura 97** – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do  $\text{Zn}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ .....182

**Figura 98** – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa em pH 3 com controle de pH por metais de valência zero. ( $\square$ )  $\text{Mg}^\circ$  e A1, ( $\star$ )  $\text{Al}^\circ$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{Fe}^\circ$  e A1, ( $\triangle$ )  $\text{Zn}^\circ$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{Mg}^\circ$  e A2, ( $\star$ )  $\text{Al}^\circ$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{Fe}^\circ$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{Zn}^\circ$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$  .....184

**Figura 99** – Gráfico do comportamento da porcentagem de degradação do p-nitrofenol em relação aos potenciais padrão de redução dos metais de valência zero. ( $\square$ )  $\text{Mg}^\circ$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{Mg}^\circ$  e A2, ( $\circ$ )  $\text{Al}^\circ$  e A1, ( $\bullet$ )  $\text{Al}^\circ$  e A2, ( $\triangle$ )  $\text{Fe}^\circ$  e A1, ( $\blacktriangle$ )  $\text{Fe}^\circ$  e A2, ( $\nabla$ )  $\text{Ni}^\circ$  e A1, ( $\blacktriangledown$ )  $\text{Ni}^\circ$  e A2, ( $\diamond$ )  $\text{Cu}^\circ$  e A1, ( $\blacklozenge$ )  $\text{Cu}^\circ$  e A2, ( $\star$ )  $\text{Zn}^\circ$  e A1, ( $\star$ )  $\text{Zn}^\circ$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , tempo de reação: 120 min, pH 3,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . A linha tracejada foi adicionada apenas para facilitar a visualização do comportamento observado.....186

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Quantidades dos volumes dos ácidos gastos na digestão das amostras das placas/cilindro dos metais de valência zero ( $Mg^0$ , $Al^0$ , $Fe^0$ , $Ni^0$ , $Cu^0$ e $Zn^0$ ), bem como a massa dos metais pesadas .....	53
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica com chama durante as leituras dos metais .....	54
<b>Tabela 3</b> – Valores médios de pH iniciais e os valores médios alcançados após estabilização do sistema, para os metais estudados em água.....	80
<b>Tabela 4</b> – Potenciais padrões de redução ( $E^0$ ) segundo Handbook of Chemistry and Physics (2016) .....	83
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo 1° e 2° ordem para redução de nitrato a nitrito utilizando $Al^0$ .....	104
<b>Tabela 6</b> – Parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo 1° e 2° ordem para redução de nitrato a nitrito utilizando $Mg^0$ .....	107
<b>Tabela 7</b> – Parâmetros obtidos pelos ajustes do modelo cinéticos de pseudo 2° ordem.....	110
<b>Tabela 8</b> – Valores Experimentais e codificados para o planejamento experimental matriz de Doehlert para a otimização da deposição de cobre sobre esferas de alumínio.....	123
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros das curvas analíticas obtidas nos ensaios do planejamento experimental .....	126
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem ajustados para os dados da Figura 55 .....	131
<b>Tabela 11</b> – Porcentagens de recuperação obtidas para análises de nitrato em amostras de água mineral.....	135
<b>Tabela 12</b> – Determinação de nitrato em amostras fortificadas com concentração final de nitrato de $40 \mu mol L^{-1}$ ( $n=3$ ), utilizando o método proposto e o método de referência. ....	136
<b>Tabela 13</b> – Determinação de nitrato em amostras de água mineral utilizando o método proposto .....	136
<b>Tabela 14</b> – Resumo dos resultados de degradação do p-nitrofenol pelas placas/cilindro metálicos dos metais de valência zero $Mg^0$ , $Al^0$ , $Fe^0$ , $Ni^0$ , $Cu^0$ e	

Zn°, nas diferentes condições estudadas. Condições:  $c(p\text{-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  
Tempo de reação: 120 min,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$  .....183

## SUMÁRIO

JUSTIFICATIVA .....	29
Capítulo 1: Aspectos teóricos e revisão bibliográfica .....	30
1.1. Sistema redox.....	31
1.1.1. Fatores que influenciam o Potencial Elétrico .....	33
1.2. Metais de valência zero na degradação de compostos .....	35
1.3. Nitrato .....	41
1.4. p-nitrofenol.....	43
Capítulo 2: Comportamento redox de soluções de nitrato na presença de metais de valência zero (Mg <sup>0</sup> , Al <sup>0</sup> , Fe <sup>0</sup> , Ni <sup>0</sup> , Cu <sup>0</sup> e Zn <sup>0</sup> ). .....	46
2.1. Introdução.....	47
2.2. Objetivos.....	49
2.2.1. Objetivos Gerais .....	49
2.2.2. Objetivos específicos .....	49
2.3. Parte Experimental .....	50
2.3.1. Reagentes e Soluções.....	50
2.3.2. Reator utilizado durante os ensaios com água .....	50
2.3.3. Placas metálicas utilizadas nos ensaios em água e em soluções de nitrato. ....	53
2.3.4. Diferença de potencial (E <sub>H</sub> ) e do pH das soluções de nitrato na presença de metais de valência zero. ....	54
2.3.5. Método para determinação de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	55
2.3.6. Estudo da utilização de cobre como catalisador na reação de redução nitrato a nitrito.....	56
2.3.7. Tratamento dos dados experimentais e simulações teóricas.....	56
2.4. Resultados e Discussão .....	57

2.4.1. Metais de valência zero em água .....	57
2.4.2. Ensaio com o ânion nitrato.....	90
2.4.3. Placas metálicas utilizadas nos ensaios em água e em soluções de nitrato. ....	99
2.4.4. Considerações da influência dos metais em soluções de nitrato.....	99
2.4.5. Uso dos metais, Mg <sup>0</sup> , Zn <sup>0</sup> ou Al <sup>0</sup> para redução de nitrato..	101
2.4.6. Comparação entre Magnésio, Alumínio e Zinco como redutores de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	111
2.4.7. Influência do valor de pH no uso de Al <sup>0</sup> para redução de nitrato a nitrito.....	112
2.4.8. Degradação do diazocomposto formado na reação de Griess utilizando Al <sup>0</sup> .....	113
2.4.9. Estudo da utilização de cobre como catalisador na reação de redução de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	114
2.5. Conclusões .....	116
Capítulo 3: Determinação espectrofotométrica de nitrato em água com o método Griess-Ilosvay usando um método verde de redução .....	118
3.1. Introdução.....	119
3.2. Parte experimental.....	122
3.2.1. Reagentes e Soluções.....	122
3.2.2. Procedimentos.....	122
3.3. Resultados e discussão.....	126
3.3.1. Deposição de filme de cobre sobre as esferas de alumínio.....	126
3.3.2. Influência do tempo de deposição de cobre nas esferas de alumínio.....	129
3.3.3. Influência do número de esferas de alumínio .....	130
3.3.4. Validação e aplicação do método .....	133

3.4.	Conclusões .....	137
Capitulo 4. Degradação do p-nitrofenol por placas/cilindro de metais de valência zero Mg°, Al°, Fe°, Ni°, Cu° e Zn°.....		
4.1.	Introdução .....	139
4.2.	Objetivos.....	141
4.2.1.	Objetivos Gerais .....	141
4.2.2.	Objetivos específicos.....	141
4.3.	Parte Experimental .....	142
4.3.1.	Soluções e reagentes.....	142
4.3.2.	Reator utilizado durante os ensaios.....	142
4.3.3.	Placas metálicas utilizadas nos ensaios de degradação de p-nitrofenol.....	142
4.3.4.	Influência do pH do meio e da área de exposição dos metais de valência zero na degradação do p-nitrofenol.....	142
4.4.	Resultados e discussão .....	145
4.4.1.	Degradação do p-nitrofenol pelo Mg° .....	146
4.4.2.	Degradação do p-nitrofenol pelo Al° .....	157
4.4.3.	Degradação do p-nitrofenol pelo Fe° .....	165
4.4.4.	Degradação do p-nitrofenol pelo Ni° .....	169
4.4.5.	Degradação do p-nitrofenol pelo Cu°.....	174
4.4.6.	Degradação do p-nitrofenol pelo Zn° .....	178
4.4.7.	Comparação dos metais na degradação do p-nitrofenol ...	183
4.5.	Conclusões .....	187
Conclusões Gerais .....		
Etapas Futuras .....		
Referências .....		

## JUSTIFICATIVA

Embora atualmente um grande número de métodos que descrevem a degradação de poluentes em água usando processos redutivos avançados com nanopartículas, existe ainda um elevado grau de empirismo em sua descrição. Isto é observado principalmente em relação à seletividade das superfícies metálicas em relação aos compostos poluentes.

Neste trabalho são discutidos os primeiros resultados de um estudo para compreender os processos redox que ocorrem em superfícies metálicas, fatores que favorecem ou que inibem a degradação de compostos de interesse, assim como explicar a seletividade ou reatividade observada empiricamente entre os compostos e as superfícies metálicas.

Para compreender esses processos no contexto de interesse, foi elaborado um aparato experimental simples, mas que permitiu compreender o comportamento de várias superfícies metálicas escolhidas de acordo com suas propriedades periódicas ( $Mg^{\circ}$ ,  $Al^{\circ}$ ,  $Fe^{\circ}$ ,  $Ni^{\circ}$ ,  $Cu^{\circ}$  e  $Zn^{\circ}$ ), assim como dos compostos de interesse, neste caso, o nitrato e a molécula-modelo p-nitrofenol.

## **Capítulo 1: Aspectos teóricos e revisão bibliográfica**

### 1.1. Sistema redox

Os sistemas redox são aqueles nos quais ocorrem reações de oxidação-redução e, portanto, envolvem transferência de elétrons de uma espécie química para outra e, conseqüentemente, variação no estado de oxidação (Nox) das espécies químicas envolvidas (BROWN *et al.*, 2016; GENTIL, 1996).

Essas reações redox estão presentes no dia a dia, seja em processos de combustão, de corrosão, processos industriais, na fotossíntese, na obtenção de energia nas células do nosso corpo, etc.

Um exemplo típico é a corrosão do ferro de valência zero ( $Fe^{\circ}$ ) na presença de oxigênio em meio aquoso, onde as principais semirreações redox são apresentadas nas Equações 1 e 2. A convenção para a escrita de semirreações é sempre na forma de redução, e o potencial padrão ( $E^{\circ}$ ) apresentado é sempre de redução.



Sob o ponto de vista de condições de equilíbrio, as semirreações podem ser escritas a partir da Lei da Ação das Massas, onde a atividade do elétron ( $\{e\}$ ) pode ser definida. Assim, para uma semirreação genérica (Eq. 3), onde as fases não são apresentadas.



os termos *Ox* e *Red* se referem às espécies químicas que tiveram átomos com seus números de oxidação (Nox) maior e menor, respectivamente. *A* e *B* são reagentes e produtos que não tiveram alteração nos números de oxidação e garantem o balanço de matéria da equação.

A equação da constante de equilíbrio é definida na Equação 4.

$$K = \frac{a(\text{Red})^d a(B)^g}{\{e^{-}\}^n a(\text{Ox})^b a(A)^f} \quad (4)$$

Usualmente, é utilizado o Quociente de atividades  $Q'$  (Eq. 5),

$$Q' = \frac{a(\text{Red})^d a(\text{B})^g}{a(\text{Ox})^b a(\text{A})^f} \quad (5)$$

que pode ser definido de maneira similar à constante de equilíbrio, sem, porém, considerar a atividade do elétron. Seu significado será discutido *a posteriori*. Substituindo a equação 5 na equação 4, tem-se a equação 6.

$$K = \frac{Q'}{\{e^-\}^n} \quad (6)$$

A atividade do elétron tem sido bastante discutida, tendo sido associada ao elétron solvatado no solvente, estimulado pela similaridade do termo logarítmico (pe) com o pH (Eq. 7). (INCZEDY, 1969; STUMM; MORGAN, 1996; THORSTENSON, 1984).

$$pe = -\log \{e^-\} \quad (7)$$

Em uma abordagem menos formal, ela pode estar associada ao ambiente onde o elétron se encontra, seja na superfície do metal ou na nuvem eletrônica da espécie química solvatada. A partir dessa abordagem, a Equação de Nernst-Peters pode ser obtida assumindo a formação do potencial elétrico devido a essa atividade. Na forma logarítmica da Equação 6.

$$n \log\{e\} = -\log K + \log Q' \quad (8)$$

$$\log\{e\} = -\frac{1}{n} \log K + \frac{1}{n} \log Q' \quad (9)$$

E como a atividade do elétron pode ser relacionada com o potencial elétrico através da expressão (Eq. 10),

$$E = -2,303 \frac{RT}{F} \log\{e^-\} \quad (10)$$

Assim, obtém-se a Equação de Nernst-Peters (Eq. 11).

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log Q' \quad (11)$$

Onde,  $R$  é constante universal dos gases,  $T$ , a temperatura absoluta e  $F$  a constante de Faraday. O termo  $E^0$  está associado à constante de equilíbrio da

semirreação e é chamado de Potencial Elétrico Padrão (ou apenas potencial padrão). Por uma necessidade experimental, o Potencial Elétrico Padrão é um parâmetro relativo, sendo o valor zero atribuído ao eletrodo normal de hidrogênio (*normal hydrogen electrode*, NHE).

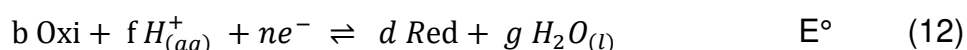
Estratégias semelhantes para obter a Equação de Nernst-Peters podem ser obtidas a partir do potencial químico e do potencial eletroquímico proposto por Guggenheim (DAMASKIN; PETRI, 1985).

O termo  $pe$  é relacionado à intensidade redox, ou seja, mostra a tendência relativa de uma solução em aceitar ou transferir elétrons, ou seja, valores de  $pe$  altos indicam que a solução tem uma baixa atividade de elétrons, tendo uma tendência em aceitar elétrons, e a solução tende a ser oxidante. Quando essa atividade de elétrons é alta, a solução tende a ser redutora (STUMM; MORGAN, 1996).

### 1.1.1. Fatores que influenciam o Potencial Elétrico

A Equação de Nernst-Peters permite avaliar a influência de alguns fatores sobre o potencial elétrico de uma semirreação.

Utilizando uma semirreação menos genérica que aquela apresentada na Equação 3, usual em soluções aquosas,



A equação de Nernst-Peters para a Equação 12 é mostrada na Equação 13

$$E = E^\circ - \frac{S}{n} \log Q' \quad (13)$$

Onde o termo  $S$  é a inclinação Nernstiana, idealmente igual a 59,16 mV/década a 25°C,

$$S = 2,303 \frac{RT}{F} \quad (14)$$

E, considerando os coeficientes de atividade  $\gamma$  dos íons, obtêm-se a Equação 15

$$Q' = \left( \frac{\gamma_{red}^d}{\gamma_{oxi}^b \gamma_{H^+}^f} \right) \left( \frac{[Red]^d}{[Oxi]^b [H^+]^f} \right) = \left( \frac{\gamma_{red}^d}{\gamma_{oxi}^b \gamma_{H^+}^f} \right) \left( \frac{1}{[H^+]^f} \right) Q'' \quad (15)$$

Sendo o termo  $Q''$  dado pela Equação 16,

$$Q'' = \left( \frac{[Red]^d}{[Oxi]^b} \right) \quad (16)$$

Substituindo-se a Equação 15 na Equação 13, têm-se

$$E = \left( E^\circ - \frac{S}{n} \log \left( \frac{\gamma_{red}^d}{\gamma_{oxi}^b \gamma_{H^+}^f} \right) \right) - \frac{S}{n} \log \frac{Q''}{[H^+]^f} \quad (17)$$

A Equação 17 pode ser reescrita considerando a Equação 18,

$$E^{o'} = \left( E^\circ - \frac{S}{n} \log \left( \frac{\gamma_{red}^d}{\gamma_{oxi}^b \gamma_{H^+}^f} \right) \right) \quad (18)$$

Onde  $E^{o'}$  é um tipo de potencial elétrico padrão condicional, pois compreende o termo envolvendo os coeficientes de atividade, que pelo princípio da Força Iônica Constante, é constante em meio de força iônica constante. Assim, obtêm-se a Equação 19.

$$E = E^{o'} - \frac{S}{n} \log \frac{Q''}{[H^+]^f} \quad (19)$$

Rearranjando esta equação é possível observar de forma explícita o efeito direto do pH sobre o potencial redox (Eq. 20) (Oliveira, 2009).

$$E = E^{o'} + \frac{f}{n} \text{SpH} - \frac{S}{n} \log Q'' \quad (20)$$

O efeito implícito do pH sobre o potencial redox, por sua vez, ocorre se as espécies *Red* e *Oxi* participam de sistemas ácido-base de Bronsted, onde o efeito do pH está associado à fração de equilíbrio de cada espécie (Eq. 21 e 22) (LIBERATO et al., 2020).

$$[Oxi] = \alpha_{Oxi} c(Oxi) \quad (21)$$

$$[Red] = \alpha_{Red} c(Red) \quad (22)$$

Onde  $\alpha$  é a fração de equilíbrio da espécie em um determinado valor de pH. Assim, em sistemas com pH constante, tem-se que levar em consideração os equilíbrios envolvidos nesse sistema (Eq. 23),

$$E = E^{o'} + \frac{f}{n} S pH - \frac{S}{n} \log \frac{(\alpha_{Red})^d}{(\alpha_{Oxi})^b} - \frac{S}{n} \log \left( \frac{c(Red)^d}{c(Oxi)^b} \right) \quad (23)$$

Onde  $Q$  é o quociente envolvendo as concentrações analíticas das espécies *Red* e *Ox*.

Quando o valor de pH do meio é mantido constante, por exemplo utilizando-se de meio tamponado, e a temperatura também for constante, podem também ser englobados ao potencial padrão, formando um novo potencial padrão condicional ( $E^{o''}$ ) (Eq. 24) (OLIVEIRA, 2021a).

$$E^{o''} = E^{o'} + \frac{f}{n} S pH - \frac{S}{n} \log \frac{(\alpha_{Red})^d}{(\alpha_{Oxi})^b} \quad (24)$$

Substituindo a Equação 24 na Equação 23, obtêm-se a Equação 25.

$$E = E^{o''} - \frac{S}{n} \log \frac{(c(Red))^d}{(c(Oxi))^b} \quad (25)$$

A diferença entre o potencial em um dado instante ( $E$ ) com o potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ) se dá o nome de sobrepotencial ( $\eta$ ) (Eq. 26) e se diz que esse eletrodo está polarizado. Quando esse sobrepotencial é positivo, é chamado de anódico e o potencial está acima do potencial de equilíbrio. Quando negativo, é chamado de catódico e o potencial do eletrodo ou do sistema redox está abaixo do potencial de equilíbrio. (BARD; FAULKNER, 2001).

$$\eta = E - E_{eq} \quad (26)$$

## 1.2. Metais de valência zero na degradação de compostos

Os metais de valência zero (*zero valence metals*, ZVM) tem sido utilizados como uma das alternativas aos processos de degradação aplicado em

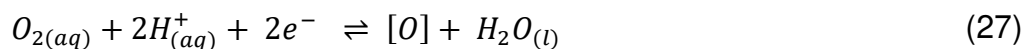
diversos. Em geral, são materiais de fácil obtenção, com preço relativamente baixo, possuem baixa toxicidade e o processo de degradação é de fácil operação, por exemplo, o ferro de valência zero ( $\text{Fe}^0$ ) e o alumínio de valência zero ( $\text{Al}^0$ ). Esses metais atuam como agentes redutores de contaminantes que apresentam grupos oxidados, transformando-os em compostos não tóxicos ou menos tóxicos (FU; DIONYSIOU; LIU, 2014).

Warren *et al.* (1995), estudaram o efeito redutivo de desalogenação utilizando partículas de metais de valência zero ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Zn}^0$ ,  $\text{Sn}^0$  e  $\text{Al}^0$ ) e óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ ). Inicialmente, testaram o bromofórmio como modelo e constataram que entre os metais, o  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Zn}^0$  eram os mais eficientes. Enquanto, os óxidos não apresentavam nenhum efeito de desalogenação. Posteriormente realizaram estudos de cinética da reação de desalogenação do tetracloreto de carbono tendo como redutor o  $\text{Zn}^0$  e a partir de um gráfico de constantes cinéticas de primeira ordem, constataram que ela é dependente da massa de zinco utilizada ou da área superficial do zinco e do valor de pH do meio reacional.

Ponder, Darab e Mallouk (2000), utilizaram nanopartículas (10-30 nm) de ferro de valência zero suportado numa resina Polyflo, que é uma resina não porosa, hidrofóbica, inerte em relação aos reagentes e aos íons metálicos, além de possuir área superficial grande para a deposição das nanopartículas de ferro. Esse material foi utilizado para a remediação separada de Cr (VI) e Pb (II) em solução aquosa, sendo estes reduzidos a Cr (III) e  $\text{Pb}^0$ . Os resultados obtidos pelos autores mostraram que 1,00g do material (4,05 mmol Fe) foi capaz de remover separadamente 0,12 mmol de Cr (VI) e 0,18 mmol de Pb (II) após um período de 8 dias.

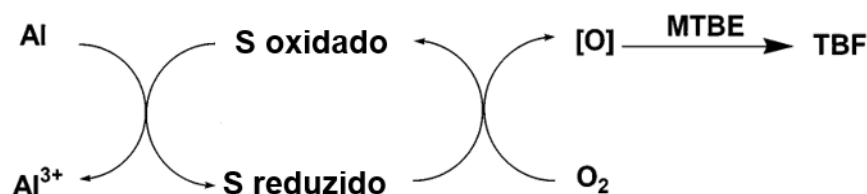
Apesar de a maioria dos estudos com ZVM abordarem a degradação redutiva, alguns autores como Lien e Wilkin (2002), descrevem um processo de degradação oxidativa utilizando alumínio de valência zero 'sulfatado' ("alumínio bifuncional"). Neste caso, os grupos sulfurados, sendo o sulfato o grupo dominante, foram adicionados a superfície metálica do alumínio. Eles mostraram que a presença desses grupos aumentou consideravelmente a degradação oxidativa do éter metil terc-butílico (MTBE) que foi degradado a acetona, acetato de metila, formiato de terc-butila (TBF) e álcool terc-butílico, por meio de radicais

de oxigênio ([O]) que são produzidos a partir da redução do oxigênio molecular ( $O_2$ ), Eq. 27.



Para que a reação ocorra é necessário o uso de mediadores redox, que evitem que o oxigênio seja prontamente reduzido a água, e segundo os autores o alumínio bifuncional funciona como um mediador redox para essa reação. Vale ressaltar que, em ambos os processos o  $Al^0$  é oxidado a  $Al^{3+}$ , sendo que no caso do alumínio bifuncional os elétrons vão para o  $O_2$ , que são convertidos em radicais que oxidam o composto de interesse. Na Figura 1 é mostrado um esquema proposto pelos autores de como ocorre a degradação do MTBE utilizando o alumínio bifuncional como mediador redox.

Figura 1 – Modelo conceitual proposto para a degradação de MTBE por alumínio bifuncional



Fonte: Adaptado de Lien e Wilkin (2002)

Outro trabalho que também aborda a degradação oxidativa dos ZVM foi realizado por Bokare e Choi (2009). O uso de alumínio de valência zero ( $Al^0$ ), em meio ácido, na presença de oxigênio dissolvido ( $O_2$ ) propiciou a formação de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), que em sequência foi reduzido, produzindo radicais hidroxilas ( $OH^\bullet$ ), que segundo os autores eram responsáveis pela degradação do 4-clorofenol, alcançando resultados acima de 95% de degradação em  $pH=2,5$ . As reações propostas pelos autores para a formação dos radicais foram (Eq. 28 a 31):



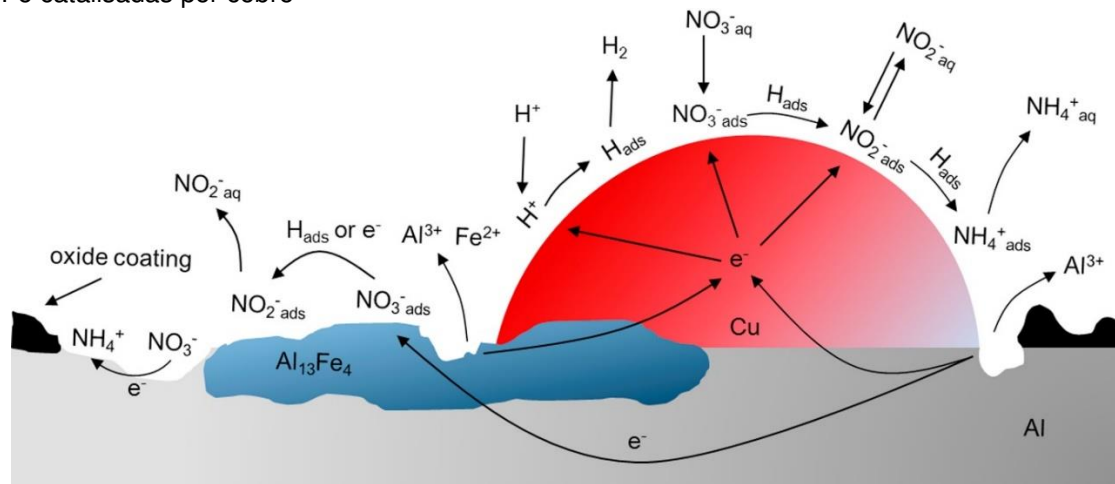
Lee, Park e Harvey (2013) estudaram a degradação redutiva de Cr(VI) a Cr(III) utilizando Mg<sup>0</sup> em forma granular, sob condições anóxicas e óxicas, e constataram que para este estudo não havia diferenças entre essas duas condições. Além disto concluíram que a redução do Cr(VI) ocorria de maneira indireta e que o Mg<sup>0</sup> reagia com a água formando intermediários, tais como e<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> e H•, que reagem com o Cr(VI) reduzindo-o a Cr(III).

Alguns estudos utilizam da combinação de diferentes metais de valência zero, na tentativa de melhorar a eficiência de degradação destes metais. Como no estudo de Liou *et al.* (2009) sobre a degradação redutiva de nitrato utilizando Fe<sup>0</sup> com 0,3% de Pd e 0,5 % Cu, sendo o Pd e Cu utilizados como catalisadores. Eles quase 100% de redução do nitrato presente em 65 mL de uma solução de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a 40 mg N/L dos quais 60% foram reduzidos a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e 30% reduzidos N<sub>2</sub>, utilizando 0,5 g das partículas metálicas, sendo a reação realizada em pH igual a 8,0 e com tempo de reação de 6 horas.

Outro autor que também estudou metais de valência zero catalisados por outros metais, foi Hou *et al.* (2015), que verificaram o efeito catalítico do cobre na redução de nitrato utilizando uma liga de Al<sup>0</sup>(90%)Fe<sup>0</sup>(10%), com diâmetros que variavam de 177 a 255 µm. O Cu<sup>2+</sup> era reduzido na superfície desses metais, sendo utilizada uma solução de CuCl<sub>2</sub>. Os íons Cl<sup>-</sup> teriam a função de ajudar a remover a camada passivadora dos metais, neste caso os íons Cl<sup>-</sup> são adsorvidos e penetram sob a interface óxido e metal, e em conjunto com água fornecem um suporte eletrolítico para o processo de dissolução do óxido (MCCAFFERTY, 2003; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999) e o cobre tinha função catalisadora na redução de nitrato.

O melhor resultado obtido por Hou *et al.* (2015) foi no uso da liga Al<sup>0</sup>(90%)Fe<sup>0</sup>(10%) com cobre a 3% m/m, conseguindo-se uma redução de 97% do nitrato à amônio em 30 minutos, utilizando-se 6 g de partículas em 300 mL de uma solução de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a 10 mg N/L. Na Figura 2 está representado pelos autores um possível esquema dessa reação.

Figura 2 – Mecanismo proposto para redução de nitrato em água por partículas de ligas de Al-Fe catalisadas por cobre



Fonte: Hou *et al.* (2015)

Um estudo com nanopartículas de ferro de valência zero na degradação de 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDT) presente em solos foi realizado por Han *et al.* (2016), no qual concluíram que a presença de ferro de valência zero acelera a degradação do DDT presente no solo.

O trabalho de Xiang *et al.* (2018), utilizou nanopartículas bimetálicas de Al<sup>0</sup> e Fe<sup>0</sup>, sendo o primeiro metal a parte interna da partícula e o segundo metal a parte externa. Essas nanopartículas bimetálicas foram utilizadas para remoção de urânio VI (U(VI)) de águas contaminadas, reduzindo-o a U(IV) e precipitando-o na forma de UO<sub>2(s)</sub>, e conseguiram uma remoção de 575 mg de U(VI) para cada 1 g de nanopartículas bimetálicas.

Nanopartículas de ferro de valência zero (*zero valence iron nanoparticles*, nZVI) foram utilizadas por Ferrari *et al.* (2019) na degradação dos corantes alaranjado de metila e violeta de metila, e obtiveram um modelo que prevê a quantidade de nZVI (de lotes diferentes) necessária para degradar uma quantidade de corante, obtendo-se a mesma eficiência de degradação do lote padrão.

Leles *et al.* (2019) utilizaram nanopartículas de cobalto zero na degradação redutiva de Cr(VI) a Cr(III) em solução aquosa. Neste trabalho conseguiram atingir remoção de 100% do Cr(VI) (20 mL a 40 mg L<sup>-1</sup>) em pH 2 usando 1,0 g L<sup>-1</sup> da nanopartícula. Foi observado também que essa eficiência diminuiu para 90% quando o pH da solução não foi ajustado (pH 8,5). Ambos processos tiveram um tempo de 10 h de reação.

Os metais valência zero também funcionam como ativadores em reações que geram radicais livres altamente oxidantes. Zhou *et al.* (2019) utilizaram nanopartículas de tungstênio (que sofrem vários processos de oxidação até W(VI)) como ativador do peroxilmonossulfato ( $\text{HSO}_5^-$ ) na degradação do ftalato de dimetila. Neste estudo a ativação ocorria por meio de reações heterogêneas (envolvendo a oxidação do metal zero) e por reações homogêneas (envolvendo os íons de menor valência do tungstênio).

Os estudos do uso de metais de valência zero na degradação de poluentes continua em foco na literatura, e a maioria utiliza nanopartículas, que pelo tamanho, quando utilizadas são de difícil reutilização e acabam se incorporando ao meio reacional. Para evitar esse tipo de problema trabalhos estão sendo realizados utilizando nanopartículas de metais de valência zero imobilizadas sobre algum tipo de suporte. Como exemplo, o trabalho de Puiatti *et al.* (2020) que utilizaram de nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni suportadas em gotas de quitosana na degradação do corante Direct Red 80. O uso do suporte de quitosana proporcionou menor lixiviação do metal e também possibilitou a sua reutilização.

Outros autores também tem estudado a imobilização de nanopartículas metálicas em diferentes tipos de materiais, como no trabalho de Pereira *et al.* (2021) que utilizaram esferas de alginato de cálcio como suporte para nanopartículas de ferro zero, e as utilizou na degradação do corante Reactive Red 195.

Um trabalho mais recente de Fang *et al.* (2021) estudou o efeito sinérgico de ligas bimetálicas, que no estudo agiam como catalisadoras na decomposição do persulfato à radicais sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), utilizado na degradação de 2,4-diclorofenol. Os autores observaram que um aumento na concentração de cobre na liga aumentava a degradação do 2,4-diclorofenol, sendo o valor ideal encontrado por eles uma liga de Fe/Cu(0,75). E que neste caso o Fe presente era o fornecedor de elétrons para a camada externa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e reduzia a barreira energética para a ativação do persulfato, ou seja, dentro da liga o ferro tinha uma função catalítica em relação ao cobre.

### 1.3. Nitrato

O ânion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) está presente nos alimentos, na água, no solo, em fertilizantes e é utilizado como indicador ambiental de poluição antrópica (SAH, 1994; SINGH *et al.*, 2019).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), o limite máximo de nitrato estabelecido em água potável é de 50 mg/L ( $\text{NO}_3^-$ ), enquanto que a legislação brasileira estabelece na portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde, um limite máximo de nitrato em água potável igual a de 10 mg/L (N) (44,4 mg/L ( $\text{NO}_3^-$ )) (BRASIL, 2017; WHO, 2016).

Valores acima dos limites estabelecidos causam riscos à saúde humana, como por exemplo, a meta-hemoglobinemia, que é quando o nitrato é reduzido a nitrito dentro do organismo. O nitrito formado reage com o ferro presente na molécula de hemoglobina passando-o do estado de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  tornando a hemoglobina incapaz de se ligar ao oxigênio. Em crianças essa doença é conhecida como síndrome do bebê azul (BEZERRA *et al.*, 2017).

A OMS também alerta que a ingestão de nitrato acima deste limite pode estar relacionado ao aparecimento de câncer, apesar de não se ter estudos comprovando (WORLD HEALTH ORGANIZATION; WHO, 2016).

Alimohammadi *et al.* (2018), realizou análise de nitrato por cromatografia de íons em 71 amostras de água potável engarrafada no Irã e obteve resultados com concentrações de nitrato que variaram de 0,146 a 50,1 mg/L ( $\text{NO}_3^-$ ) (média 10,55 mg/L ( $\text{NO}_3^-$ )).

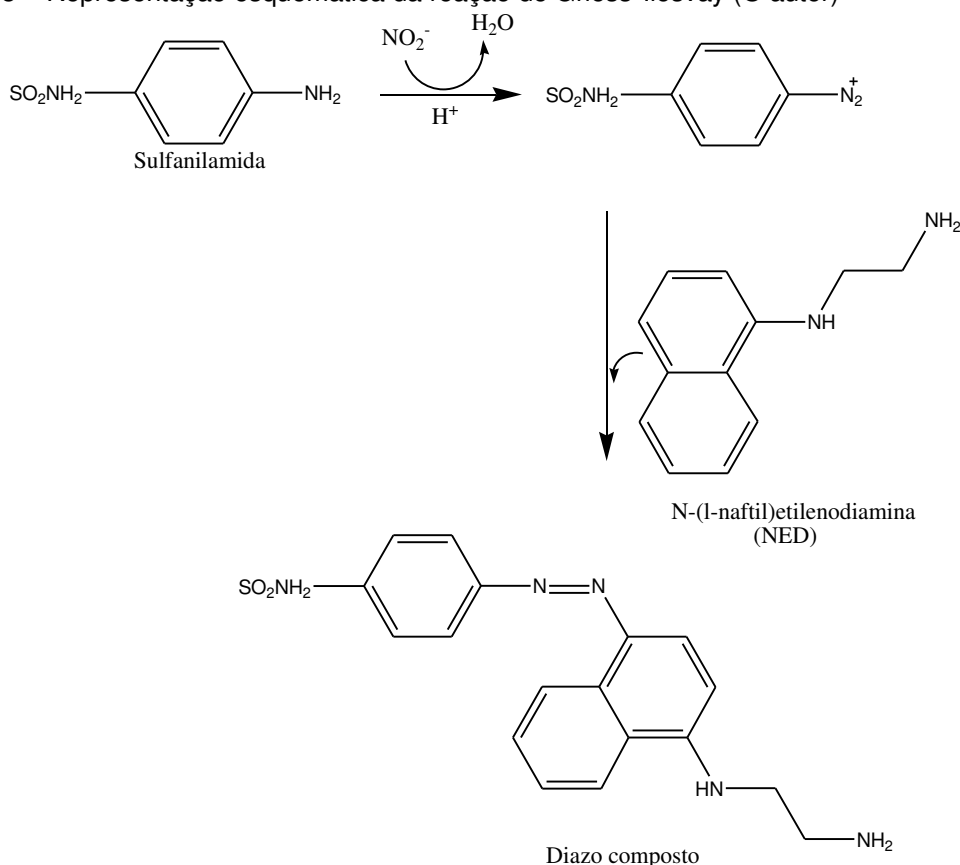
Estudos realizados em diferentes regiões do Brasil, como no sudoeste do Paraná, em Porto Velho-RO e em Parnamirim-RN, identificaram nitrato em concentração acima da permitida pela legislação brasileira em águas subterrâneas de poços artesianos (BIGUELINI; GUMY, 2012; CUNHA, 2012; LIMA, 2008).

Bezerra *et al.* (2017), em seus estudos em águas subterrâneas na região metropolitana de Fortaleza-Ceará detectou nitrato, utilizando método de redução do nitrato por cádmio com posterior detecção por espectrofotometria na região do visível. Observaram que em torno de 38% das amostras estavam acima do permitido pela legislação brasileira.

O método utilizado por Bezerra *et al.* (2017) é um dos métodos mais utilizados e conhecidos para determinação de nitrato, no qual inicialmente se reduz quantitativamente o nitrato a nitrito em uma coluna de Cd-Cu (cádmio coperizado). O nitrito produzido é determinado por meio de uma reação de diazotização, no qual o diazocomposto formado possui uma coloração púrpura e pode ser quantificado por espectrofotometria Uv-visível, sendo esse um dos métodos para determinação de nitrato, recomendado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup> (APHA-AWWA-WEF, 1998).

A reação utilizada nesta técnica foi proposta por Griess (1879) e ao longo dos anos foi sendo otimizada e modificada por diversos autores. Esse método pode alcançar limite de detecção da ordem de  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ . Na Figura 3 é representado o mecanismo desta reação.

Figura 3 – Representação esquemática da reação de Griess-Ilosvay (O autor)



Fonte: O autor

Entretanto, um problema deste método utilizando a coluna de cádmio é a toxicidade deste, visto que é um metal bioacumulativo que pode trazer diversos

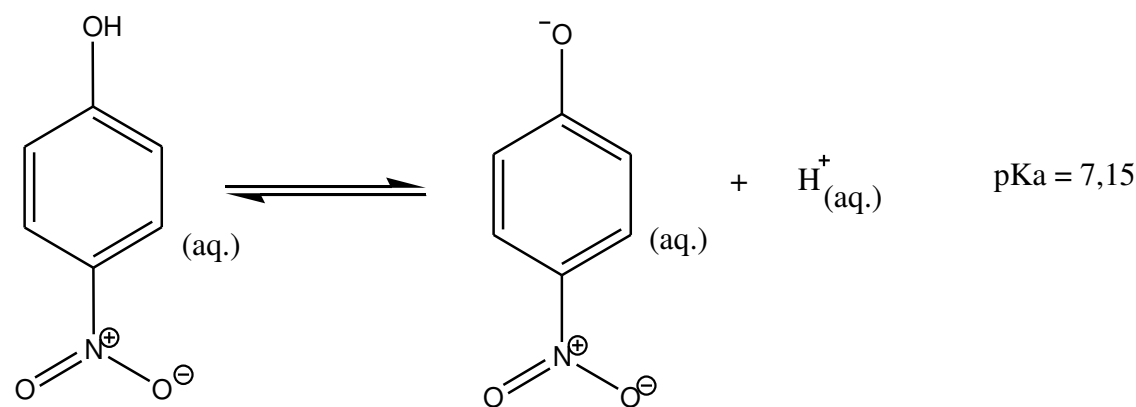
danos à saúde humana, tais como problemas renais, ósseos e até câncer (JÄRUP; ÅKESSON, 2009).

#### 1.4. p-nitrofenol

O p-nitrofenol ou 4-nitrofenol (*p-nitrophenol*, p-NP) é uma molécula orgânica, que faz parte de um sistema ácido-base de Brønsted ( $pK_a = 7,15$ , (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2016)). Esse sistema é apresentado na Figura 4, onde o equilíbrio químico apresenta a forma protonada da molécula que em solução aquosa apresenta uma cor amarelada e na sua forma desprotonada apresenta-se incolor.

Devido a esse equilíbrio essa molécula pode ser utilizada como indicador de titulação ácido-base, sendo mais utilizada em processos industriais, por exemplo, em indústrias de corantes, agroquímicos, farmacêuticas, petroquímica, explosivos (LI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019, 2015). Contudo, é uma molécula tóxica, bioacumulativa, carcinogênica e de difícil degradação no meio ambiente, considerada um poluente biorrefratário (LI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019).

Figura 4 – Equilíbrio ácido-base de Bronsted para o p-nitrofenol



Fonte: O autor

A legislação brasileira não cita diretamente o p-nitrofenol e sim generaliza os fenóis colocando o limite máximo de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis totais em efluentes (BRASIL, 2011). Já nos Estados Unidos da América (USA) existe uma legislação e em águas naturais é necessário ter menos de  $10 \text{ ng L}^{-1}$  de p-nitrofenol em águas naturais (LI *et al.*, 2017; SARKAR; DEY, 2020).

Devido à característica de difícil degradação, o p-nitrofenol é muito utilizado em estudos de novos processos de degradação. Em um desses estudos utilizou-se radiação gama em conjunto com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0, 20, 40 e 80  $\text{mg L}^{-1}$ ) em uma solução de p-nitrofenol de 50  $\text{mg L}^{-1}$  (100 mL) e nota-se que o aumento de peróxido faz com que seja necessária uma menor quantidade de doses de irradiação gama. Foram obtidos, pelos autores uma remoção média do p-nitrofenol de cerca de 90 % (YU; HU; WANG, 2010).

Outro estudo com nano partículas de ferro impregnadas em sílica mesoporosa (nZVI/SBA-15) conduzido por Tang *et al.* (2015), também utilizou o p-nitrofenol como molécula modelo, conseguindo uma degradação de até 96,7% do p-nitrofenol de uma solução a 200  $\text{mg L}^{-1}$  (10 mL, pH=3) utilizando 0,05g de nZVI/SBA-15.

Li *et al.* (2017b) utilizou o p-nitrofenol para estudar a combinação de  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  na degradação deste composto orgânico, e conseqüentemente, possível uso no tratamento de águas residuais industriais de difícil tratamento. Os autores constataram que a combinação destes 3 reagentes ( $\text{Fe}^0$  a 1,3  $\text{g L}^{-1}$  (em pó),  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 24,8  $\text{mmol L}^{-1}$  e  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a 6,7  $\text{mmol L}^{-1}$ ) aumentam consideravelmente a degradação do p-nitrofenol chegando a níveis de 99,9% de degradação de 500  $\text{mg L}^{-1}$  de p-nitrofenol (300 mL, pH inicial igual a 5,1) em 6 min, confirmando um efeito sinérgico dos reagentes na degradação de p-nitrofenol (LI *et al.*, 2017).

Recentemente Feng *et al.* (2020) estudou o uso de biocarvão para remoção e degradação de p-nitrofenol, e conseguiram resultados acima de 90% em 5 horas de processo, utilizando 450 mg de biocarvão em 15 mL de solução de p-nitrofenol a 200  $\text{mg L}^{-1}$ . MIN *et al.* (2021) também utilizou biocarvão, em conjunto com ferro de valência zero, ambos foram sintetizados juntos de forma que o biocarvão ficasse dopado com  $\text{Fe}^0$ , os resultados foram de 100% de remoção para uma solução de p-nitrofenol de 10  $\text{mg L}^{-1}$  (50 mL, pH=7) em menos de 8 min (mais de 90% foi em menos de 2 min), utilizando 1g/L de  $\text{Fe}^0$ -Biocarvão pirolisado a 600 °C.

Outros trabalhos recentes que estudam a degradação do p-nitrofenol, podem ser encontrados na literatura, como HU *et al.* (2020) que utilizou uma combinação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /Micro-ondas. ZHAO, C. *et al.* (2020) utilizou um

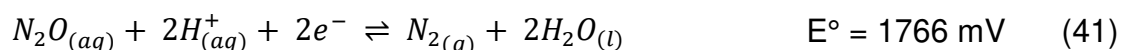
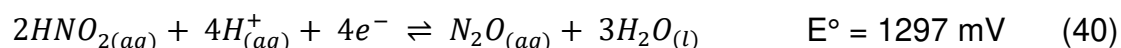
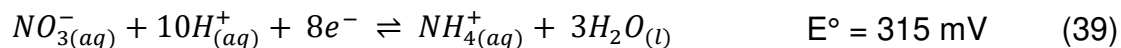
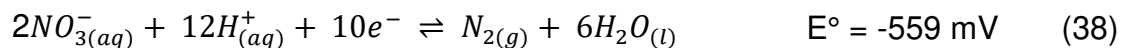
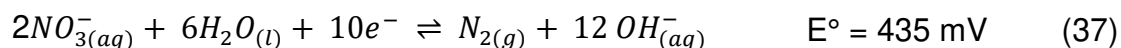
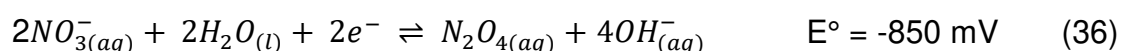
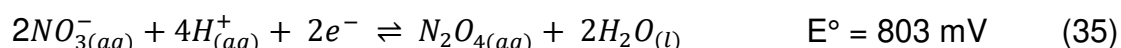
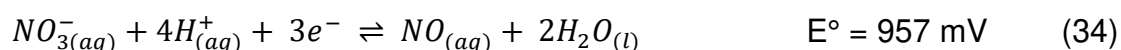
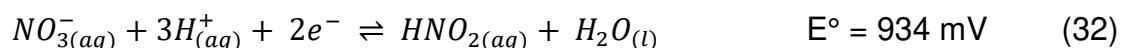
magnetron de micro-ondas comum, para formar um plasma a partir do ar atmosférico (sem utilização de eletrodos), e removeu 100% do p-nitrofenol (100 mg L<sup>-1</sup>, 50 mL) em 12 minutos. E WU *et al.* (2020) que estudou os mecanismos envolvidos no processo de degradação eletroquímica do p-nitrofenol, o efeito dos eletrólitos, efeito do pH e a formação de radicais livres.

**Capítulo 2: Comportamento redox de soluções de nitrato na presença de metais de valência zero ( $\text{Mg}^0$ ,  $\text{Al}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Zn}^0$ ).**

## 2.1. Introdução

O nitrato é um ânion essencial a vida, mas seu uso exagerado e o aumento de sua concentração nos corpos d'água, pode se tornar um problema. Neste sentido diversos estudos são realizados no intuito de degradar o nitrato em produtos menos tóxicos, como por exemplo a nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) (LIU; WANG, 2019).

Entre os trabalhos realizados, diversos utilizam de metais de valência zero na degradação redutiva do nitrato. Essa degradação pode levar a diversos produtos (Eq. 32 a 41, (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2016) dependendo das condições do meio reacional. Trabalhos como o de Suzuki *et al.* (2012) são realizados para entender a cinética e os mecanismos envolvidos nos processos de redução deste ânion.



Apesar de boa parte dos trabalhos utilizarem os metais de valência zero somente para degradação do nitrato, tais metais também podem ser utilizados para a determinação deste ânion. Neste sentido, é necessário que a redução de nitrato por esses metais tenha como produto principal o íon nitrito, que pode ser quantificado pelo método de Griess-Ilosvay. Contudo, a compreensão dos fatores que influenciam os processos redox envolvidos nessa redução seletiva do nitrato a nitrito é necessária.

Assim, este trabalho se propõe a estudar o comportamento redox e a variação do pH das soluções de nitrato durante a degradação redutiva do nitrato por placas de metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ ). Objetiva-se também avaliar redução seletiva de nitrato a nitrito.

## **2.2. Objetivos**

### **2.2.1. Objetivos Gerais**

Avaliar o comportamento redox de uma série de metais de valência zero na presença de nitrato visando compreender a formação de espécies químicas, alteração de pH e potencial redox ao longo do tempo.

### **2.2.2. Objetivos específicos**

Avaliar a influência de metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ ) em solução na ausência e presença de nitrato sobre

- A diferença de potencial redox do metal zero e da solução, ambos em relação a um eletrodo de referência.
- A variação de pH durante o processo
- A capacidade desses metais em reduzir nitrato ( $NO_3^-$ ) a nitrito ( $NO_2^-$ ).
- E a influência do oxigênio dissolvido do meio sobre esses processos, ou seja, de ambientes óxicos ou anóxicos.

## **2.3. Parte Experimental**

### **2.3.1. Reagentes e Soluções**

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico e água tipo 1 obtida pelo sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

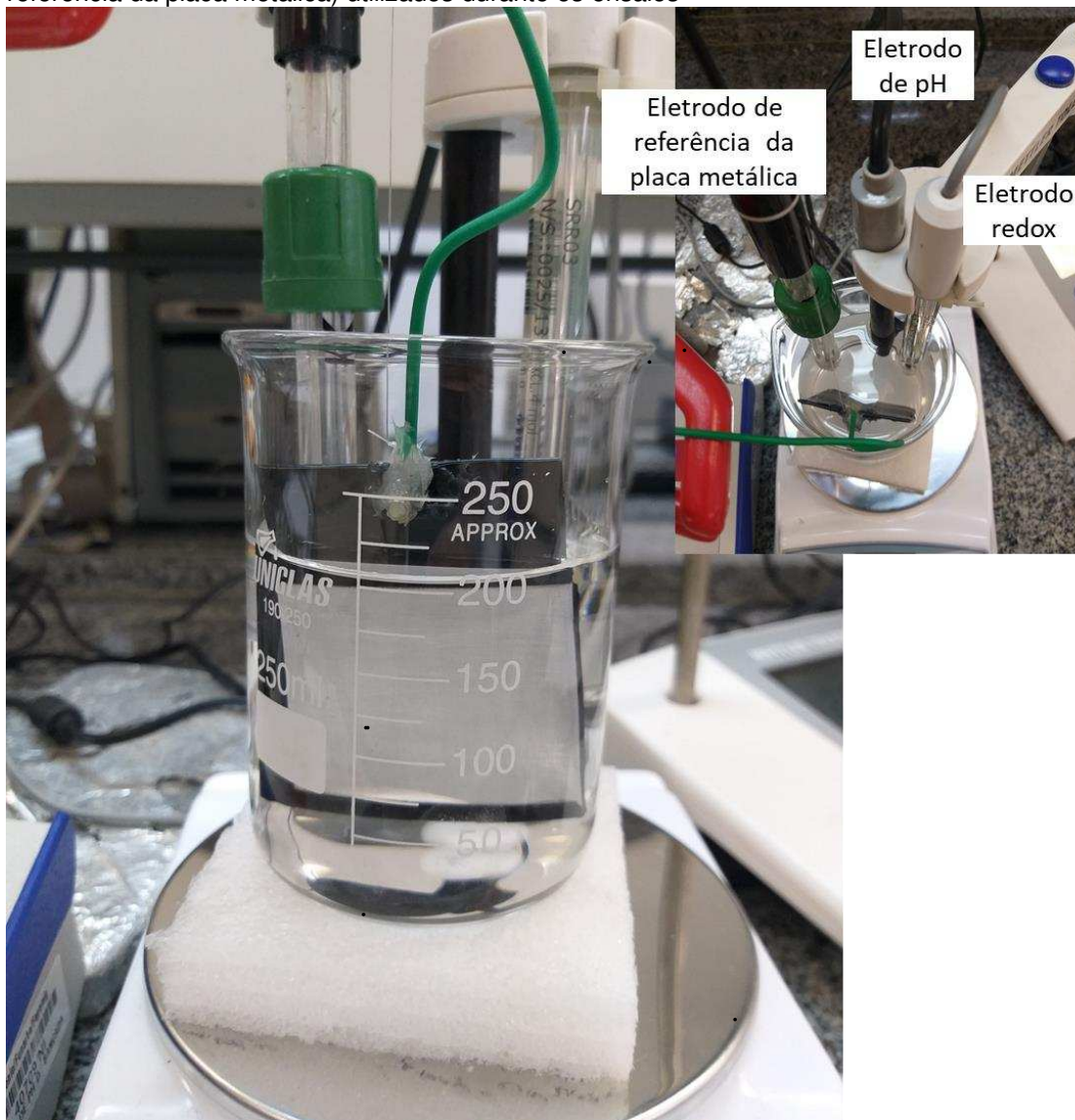
Soluções padrão de nitrato  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $\text{KNO}_3$ , Vetec, 1,0110 g/100 mL) e de nitrito  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $\text{NaNO}_2$ , Vetec, 0,690 g/100 mL) foram preparadas a partir dos seus sais previamente secos em estufa. A solução de nitrato foi armazenada em frasco de vidro âmbar e foi utilizada por no máximo 6 meses. A solução estoque de nitrito  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  foi preparada e usada no mesmo dia. As soluções padrão com outras concentrações foram obtidas pela diluição de volumes apropriados das soluções estoques.

O reagente de Griess-Ilosvay, foi preparado segundo a AWWA Standard Methods (APHA-AWWA-WEF, 1998). A 200 mL de água adicionaram-se 25,0 mL de ácido fosfórico 85% (Sigma-Aldrich) e 2,5 g de sulfanilamida (Vetec, CAS 63-74-1). Após a completa dissolução do último, foi adicionado 0,25 g de dicloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina (NNED) (Vetec, CAS 1465-25-4). A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água. Essa solução foi armazenada em frasco âmbar, em geladeira, sendo sua qualidade avaliada periodicamente pelas sensibilidades das curvas analíticas preparadas.

### **2.3.2. Reator utilizado durante os ensaios com água**

O reator utilizado durante os ensaios com metais em água foi formado por um béquer de 250 mL, no qual foram adicionados 200 mL de água tipo 1, a placa metálica e os eletrodos. A solução foi mantida sob agitação magnética (Figura 5).

Figura 5 – Fotografia do reator com placa/cilindro dos metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ ) em água. Inseto: vista superior do reator com os eletrodos (pH, redox e o de referência da placa metálica) utilizados durante os ensaios



Fonte: O autor

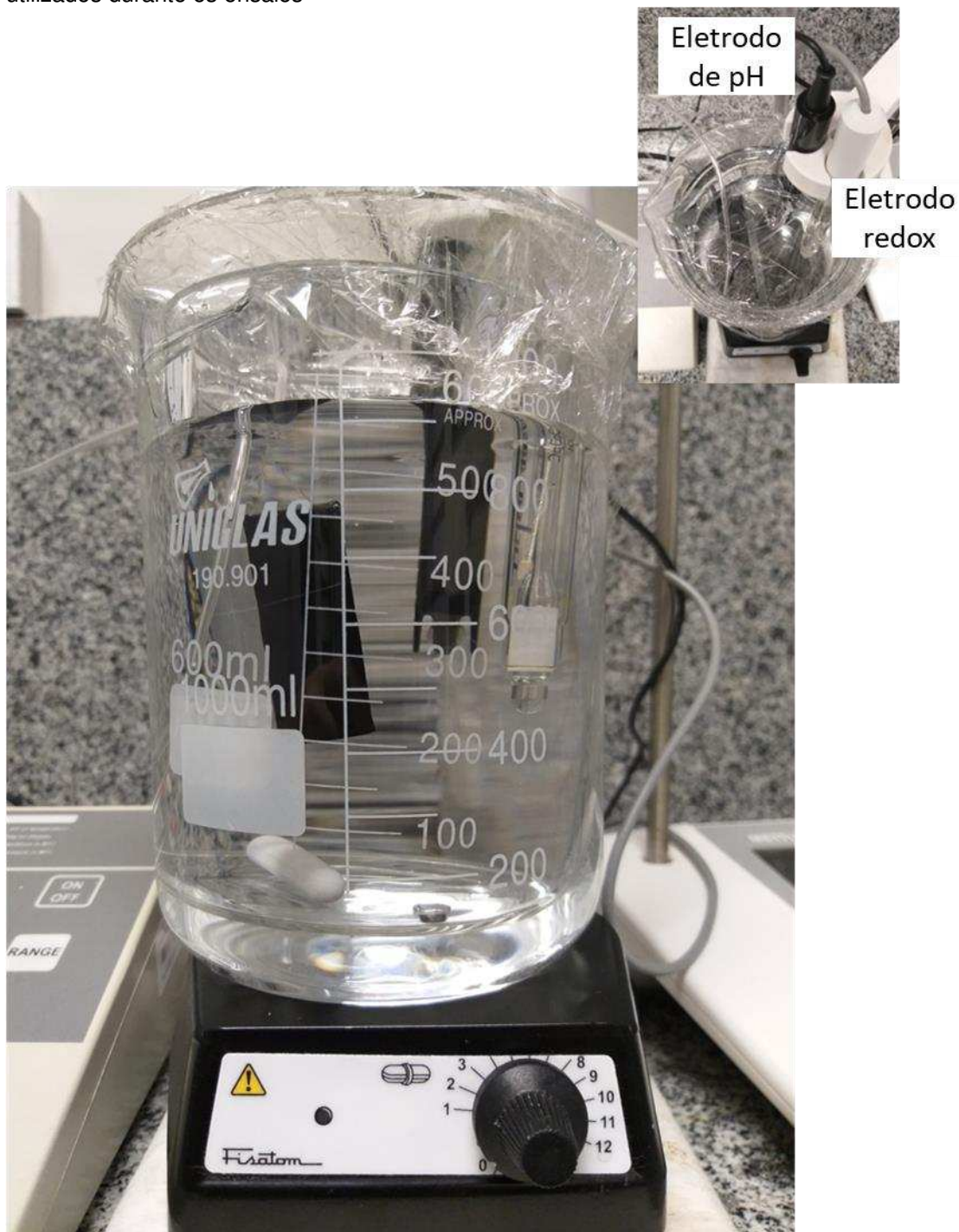
### 2.3.2.1. Reator utilizado nos ensaios com nitrato

O reator foi formado por dois béqueres, um de 1000 mL (externo) e outro de 600 mL (interno), sendo adicionada água entre eles para a formação de um isolamento térmico. Após a adição da solução de nitrato (500 mL) no béquer interno.

Passava-se um filme de PVC sobre a boca dos béqueres para evitar possíveis contaminações externas, mantendo o conteúdo sob agitação magnética. Posteriormente foram adicionados os eletrodos, a placa metálica e a

mangueira para entrada de ar ou nitrogênio (nos estudos de ambiente óxido e anódico), fazendo pequenos cortes no filme de PVC. Na Figura 6 está a imagem do reator utilizado.

Figura 6 – Fotografia do reator com placa/cilindro dos metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ ) em soluções de nitrato. Inseto: vista superior do reator com os eletrodos (pH e redox) utilizados durante os ensaios



Fonte : O autor

### 2.3.3. Placas metálicas utilizadas nos ensaios em água e em soluções de nitrato.

Utilizou-se placas dos metais Al<sup>o</sup>, Fe<sup>o</sup>, Ni<sup>o</sup>, Cu<sup>o</sup>, Zn<sup>o</sup> e um cilindro Mg<sup>o</sup>. As áreas de exposição dos metais nos ensaios com água foram iguais para todos, sendo uma área de 20,25 cm<sup>2</sup>. Nos ensaios com nitrato as áreas geométricas de exposição foram de 49,6 cm<sup>2</sup>, 88,3 cm<sup>2</sup>, 43,2 cm<sup>2</sup>, 51,1 cm<sup>2</sup>, 63,4 cm<sup>2</sup>, 22,8 cm<sup>2</sup>, respectivamente. Todas as placas/cilindro passaram por um processo de limpeza antes de serem imersas em solução, com o lixamento usando uma lixa d'água n° 360 e posterior lavagem com água tipo 1. As bordas das placas foram isoladas utilizando fita isolante.

A determinação da pureza das placas/cilindro metálicos em relação aos seus respectivos metais foi realizada por meio de abertura das amostras utilizando de HNO<sub>3</sub> e HCl concentrados, conforme apresentado na Tabela 1. A abertura foi realizada em Erlenmeyer de 50 mL, após a completa dissolução da amostra metálica o volume contido no Erlenmeyer foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL (Solução concentrada).

Tabela 1 – Quantidades dos volumes dos ácidos gastos na digestão das amostras das placas/cilindro dos metais de valência zero (Mg<sup>o</sup>, Al<sup>o</sup>, Fe<sup>o</sup>, Ni<sup>o</sup>, Cu<sup>o</sup> e Zn<sup>o</sup>), bem como a massa dos metais pesadas

Metal	$m_{metal}$ /mg	$V_{HNO_3 conc.}$ /mL	$V_{HCl conc.}$ /mL
Mg <sup>o</sup>	10,7; 11,4; 10,6	3	3
Al <sup>o</sup>	32,7; 30,3; 32,2	3	3
Fe <sup>o</sup>	30,2; 28,9; 40,9	4	3
Ni <sup>o</sup>	15,6; 18,3; 20,3	4	4
Cu <sup>o</sup>	144,7; 68,7; 68,8	3	3
Zn <sup>o</sup>	110,6; 73,0; 95,8	3	3

Os teores desses metais foram quantificados utilizando um espectrômetro de absorção atômica de chama modelo 240FS AA, Agilent. A partir da solução concentrada foram realizadas diluições para que se adequassem as respectivas curvas analíticas desses metais no espectrômetro de absorção atômica de chama.

Os parâmetros instrumentais utilizados nas análises de absorção atômica são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica com chama durante as leituras dos metais

Parâmetro	Condições					
	Mg	Al	Fe	Ni	Cu	Zn
Comprimento de onda	285,2 nm	309,3 nm	248,3 nm	232,0 nm	324,8 nm	213,9 nm
Largura da fenda	0,5 nm	0,5 nm	0,2 nm	0,2 nm	0,5 nm	1,0 nm
Corrente de lâmpada	4 mA	6 mA	5 mA	4 mA	4 mA	5 mA
Oxidante	<i>Air</i>	Óxido nitroso	<i>Air</i>	<i>Air</i>	<i>Air</i>	<i>Air</i>
Combustível	Acetileno	Acetileno	Acetileno	Acetileno	Acetileno	Acetileno
Curva analítica	0- 2,0 mg L <sup>-1</sup>	0- 20,0 mg L <sup>-1</sup>	0- 10,0 mg L <sup>-1</sup>	0- 10,0 mg L <sup>-1</sup>	0- 5,0 mg L <sup>-1</sup>	0- 2,0 mg L <sup>-1</sup>

#### 2.3.4. Diferença de potencial ( $E_H$ ) e do pH das soluções de nitrato na presença de metais de valência zero.

Estudou-se a variação da diferença de potencial redox e do pH da solução e das soluções de  $\text{NO}_3^-$  na presença dos metais  $\text{Mg}^0$ ,  $\text{Al}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Zn}^0$ . Foram realizadas medidas da diferença de potencial elétrico da solução utilizando um potenciômetro da marca HANNA modelo pH 21, com eletrodo combinado de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl 4 mol L<sup>-1</sup> (gel). O valor do pH foi medido com um potenciômetro da marca Mettler-Toledo modelo FiveEasy™ Plus FEP20 contendo um eletrodo combinado de vidro sensível ao pH, eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl 4 mol L<sup>-1</sup> e com um sensor de temperatura acoplado. Os valores de potencial elétrico medidos pelo eletrodo de platina em relação ao eletrodo de referência foram convertidos em potencial elétrico em relação ao eletrodo de hidrogênio ( $E_H$ ), considerando-se a temperatura (Eq. 42) (Nordstrom e Wilde, 2005):

$$E_H / \text{mV} = E / \text{mV} + 263,82143 - 0,73571T / ^\circ\text{C} \quad (42)$$

Sendo,  $E$  a diferença de potencial medida com eletrodo redox de platina e eletrodo de Ag/AgCl e  $T$ , a temperatura da solução.

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e a temperatura foi medida com o sensor conectado ao potenciômetro.

Realizou-se ensaios dos metais em água e em soluções de nitrato com concentrações de 10 e 100 mmolL<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Nos ensaios com água foi utilizado um volume 200 mL e nos ensaios com nitrato foi utilizado um volume de 500 mL de solução. Para monitorar o pH e a diferença de potencial, foram colocados dois eletrodos (pH e redox) dentro da solução. Nos ensaios com água também foi monitorado a diferença de potencial elétrico da placa metálica, sendo está e um eletrodo de referência conectados a um potenciômetro.

Nos ensaios com soluções de nitrato, também realizou-se o estudo da influência dos ambientes anóxico e óxido. Para o primeiro foi borbulhado gás nitrogênio (Linde, pureza 99,999%) na solução por 10 minutos antes da imersão do metal. O ambiente óxido foi obtido borbulhando ar atmosférico em solução por 10 minutos com auxílio de uma bomba de aquário. Em ambas situações anóxica e óxica o borbulhamento dos gases foi contínuo durante todo o tempo dos ensaios.

Nos ensaios com água foram retiradas alíquotas de 2,0 mL em diferentes tempos de reação para determinação da quantidade do íon metálico em solução. Essas alíquotas foram diluídas 3 vezes em meio com HNO<sub>3</sub> a 1% v/v.

Nos ensaios com nitrato foram retiradas alíquotas de 5,0 mL em diferentes tempos de reação para determinação de nitrito.

As determinações espectrofotométricas de nitrito na região do visível do espectro eletromagnético foram realizadas com um espectrômetro UB2000+ da Ocean Optics, acoplado a uma lâmpada de halogênio de tungstênio modelo HL-2000 (Ocean Optics). Utilizou-se uma cubeta de vidro de 1,0 cm de caminho óptico e o branco do equipamento foi realizado com água tipo 1.

### **2.3.5. Método para determinação de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**

O método de Griess-Ilosvay foi usado para a determinação de nitrito. O reagente de Griess-Ilosvay foi preparado pela adição de 25,0 mL de ácido fosfórico 85%, em seguida adicionavam-se 2,5 g de sulfanilamida e após sua completa dissolução foi adicionado 0,25 g de dicloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina (NED) em 200 mL de água. Após a completa dissolução, a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água. Essa solução foi armazenada em frasco

âmbar, em geladeira, sendo sua qualidade avaliada pelas curvas analíticas preparadas ao longo do uso.

O método de Griess-Islovay consistiu em adicionar 80  $\mu\text{L}$  de reagente de Griess em 2 mL das alíquotas retiradas, em seguida realizava-se uma leve agitação manual e deixava a reação acontecer por no mínimo 30 minutos (deixando-se o sistema em repouso) e somente após esse tempo realizava-se a leitura no comprimento de onda de 540 nm.

As curvas analíticas de nitrito foram obtidas com auxílio de uma solução estoque de nitrito diluída, preparada no dia, com a faixa de concentração de 0,0 a 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de nitrito.

### **2.3.6. Estudo da utilização de cobre como catalisador na reação de redução nitrato a nitrito.**

Os ensaios de deposição espontânea de cobre foram realizados sobre uma placa de alumínio. A temperatura dos ensaios foi ambiente e de em torno de 90 a 95°C, utilizando soluções de  $\text{CuSO}_4$  a 0,1 mol/L com e sem EDTA 0,1 mol/L, e pH da solução foi ajustado para 12,5. O tempo de deposição do filme de cobre variou de 30 s a 5 min.

Posteriormente, a placa de alumínio com filme de cobre era testada em 25,0 mL de uma solução de  $\text{NO}_3^-$  400  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em NaOH 0,01 mol/L, a temperatura ambiente com um tempo de reação de 10 min após esse tempo era realizado a reação de Griess e após 30 min fazia-se a medida espectrofotométrica em 540 nm.

### **2.3.7. Tratamento dos dados experimentais e simulações teóricas.**

Os dados experimentais obtidos e as simulações teóricas foram tratados e obtidas, utilizando o software Excel da Microsoft Office 2019 no qual foi instalado o suplemento alfa (OLIVEIRA, 2021b). Os gráficos foram plotados e modelos de regressão linear e não-linear utilizando o software OriginLab 2021.

## 2.4. Resultados e Discussão

### 2.4.1. Metais de valência zero em água

A variação dos valores do potencial da água e das placas metálicas, na ausência de nitrato, após a imersão das placas/cilindro dos metais de valência zero ( $Mg^{\circ}$ ,  $Al^{\circ}$ ,  $Fe^{\circ}$ ,  $Ni^{\circ}$ ,  $Cu^{\circ}$  e  $Zn^{\circ}$ ) foram avaliados ao longo de 120 minutos. Neste sentido, também foi avaliado a variação do pH da solução em que cada placa de metal foi imersa.

Neste trabalho, não foi realizado o controle de pH pela ausência de um conhecimento sólido e sistemático sobre a influência dos contraíons de ácidos fortes, tais como sulfato, cloreto, perclorato, etc., sobre a formação ou inibição de radicais livres, de formação de subprodutos, etc.

Os valores dos potenciais padrões apresentados nas equações foram compilados de Haynes, Lide e Bruno (2016). Já as constantes de acidez das hidrólises dos metais ( $pK_a$ ) foram compilados de Ekberg e Brown (2016), em temperatura de 25 °C e força iônica zero:

Bem como os valores de  $-\log s_0$  foram obtidos através da Equação 43 (OLIVEIRA, 2021a).

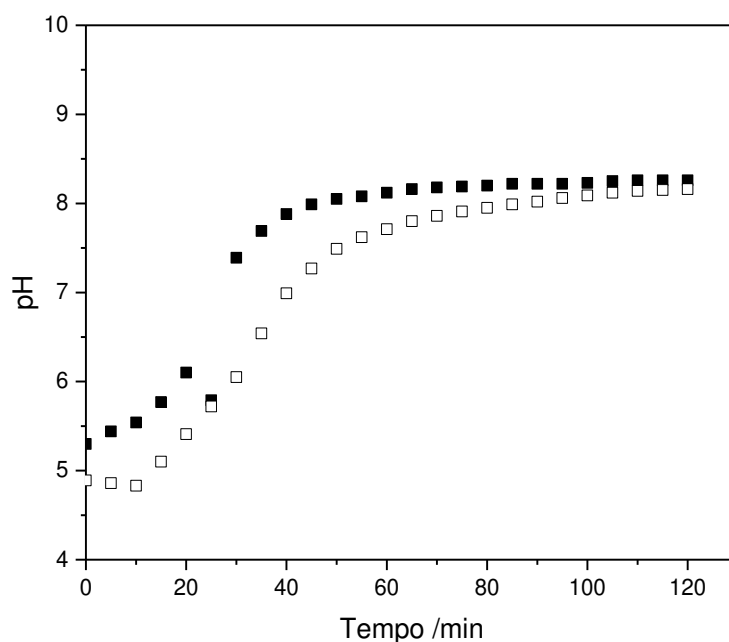
$$-\log s_0 = pK_s - n \cdot pK_w + \sum_{j=1}^n pK_{a_j} \quad (43)$$

Onde  $n$  é o número do  $pK_a$  correspondente a formação do composto neutro.

#### 2.4.1.1. Zinco

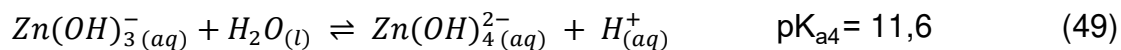
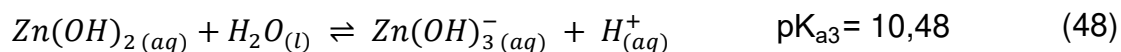
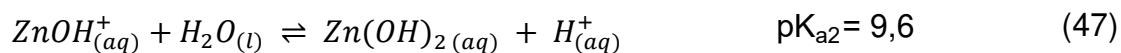
Na Figura 7 são apresentadas as variações do pH para o ensaio com a placa de zinco com área de exposição 20,25 cm<sup>2</sup>.

Figura 7 – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de Zn° com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2



Fonte: O autor

Analisando a Figura 7, observa-se que houve um aumento do pH do meio, até um estado estacionário. As equações químicas que representam os possíveis equilíbrios que estão ocorrendo entre o metal e a água são apresentados nas Equações de 45 a 50. A Equação da autoionização da água 44 é comum a todas soluções.

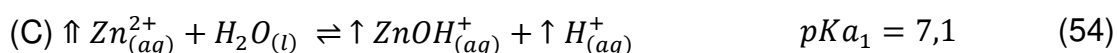


Como esperado, houve o aumento do pH com a oxidação do metal zero e a redução do próton e/ou do gás oxigênio (Figura 7). Esse fenômeno não pode ser diretamente explicado pelo método Le Chatelier. Para mostrar a inconsistência na avaliação qualitativa, considerar-se-á que o sistema em equilíbrio inicialmente sofra uma perturbação (simbolizada por  $\uparrow$ ) com a imersão do metal de valência zero em solução e gerará respostas (simbolizada por  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) para a tendência de aumento ou diminuição da quantidade ou concentração da espécie, respectivamente (OLIVEIRA, 2021a).

Como há diversos equilíbrios ocorrendo simultaneamente, usou-se de letras (A, B, C e D) para simbolizar a ordem com que as equações químicas foram analisados.

A imersão da placa de zinco (A) tende a aumentar a concentração de íons zinco e fornecer elétrons a uma semirreação de redução. Considerando o fornecimento de elétrons para semirreação de redução do próton (B), há uma tendência para a diminuição da concentração de prótons no meio e assim, a tendência para aumento do pH. Por outro lado, o aumento de íons zinco em solução tende a aumentar a concentração de hidroxocomplexos (C), com a conseqüente tendência à diminuição da concentração de prótons. A etapa C, representa a formação do primeiro hidroxocomplexos, mas a tendência se mantém para todos os outros três hidroxocomplexos existentes em solução (Equações 46 a 49).

Desta maneira, observa-se uma inconsistência nas Equações 52 e 54 onde há uma tendência para a diminuição do pH ao mesmo tempo que há a tendência para o seu aumento (Eq. 54).



Entretanto, devido à estequiometria dos elétrons trocados nas semirreações, a quantidade de íon zinco produzido e a quantidade de prótons consumidos na semirreação de redução estão diretamente relacionados (Eq.

55), considerando-se apenas uma semirreação de redução ocorrendo de maneira significativa.

$$n(e^-) = n(H^+)_{consumido} = 2n(Zn^{2+})_{produzido} \quad (55)$$

Dessa maneira, a variação de pH do meio pode ser explicada pelo balanço de carga da solução (Eq. 58) ou pela função tamponante ( $\tau$ ) (Eq. 59), proposta por Oliveira (2020). Sucintamente, a função tamponante considera apenas as espécies químicas cujas concentrações no equilíbrio sejam função direta do pH, por exemplo, pelas frações de equilíbrio ( $\alpha$ ) ou pelas cargas efetivas ( $q_e$ ). Essa função explica todo o tamponamento da solução. A fração de equilíbrio é a razão entre a concentração no equilíbrio de uma espécie química e sua concentração analítica de equilíbrio ácido-base de Bronsted (Eq. 56), enquanto que a carga efetiva de um sistema ácido-base de Bronsted é a média ponderada das frações de equilíbrio desse sistema, onde os pesos são as cargas elétricas de cada espécie (DE OLIVEIRA, 2020).

$$\alpha_i(H_{n-i}A^{z-i}) = \frac{[H_{n-i}A^{z-i}]}{c(A)} \quad (56)$$

Onde  $H_{n-i}A^{z-i}$  é espécie de um sistema ácido-base de Bronsted n-prótico, com carga máxima igual a  $z$ , podendo  $i$  variar de 0 a  $n$ .

$$q_e = \sum \alpha_i z_i \quad (57)$$

Onde  $z_i$  é a carga elétrica da  $i$ -ésima espécie química do sistema.

A quantidade consumida de prótons pode ser vista como a quantidade de base forte que tivesse sido adicionada ao meio. Essas quantidades estão associadas à força do sistema tampão.

$$Wat + 2[Zn^{2+}] + [ZnOH^+] - [Zn(OH)_3^-] - 2[Zn(OH)_4^{2-}] = 0 \quad (58)$$

$$\tau = Wat + q_{ef}(Zn^{2+}) \cdot c(Zn^{2+}) = 0 \quad (59)$$

$$\text{Onde } Wat = [H^+] - [OH^-]$$

Vale lembrar que, usualmente, nos valores de pH em que a carga efetiva do sistema do íon metálico for diferente de número inteiros, o meio estará tamponado (OLIVEIRA, 2020).

Além disso, o aumento do pH pode levar à formação do hidróxido de zinco, com a saturação do 2º hidroxocomplexo do zinco no meio (Eq. 47), formando, assim, o hidróxido de zinco.

Na Figura 8 são apresentadas simulações do pH considerando diferentes concentrações de íon zinco no meio e a curva de solubilidade do sistema zinco, em que é apresentado o logaritmo da sua concentração analítica onde ocorre a saturação do meio em cada pH.

Na Figura 8 pode se observar que o pH, desconsiderando a formação de precipitado, aumentaria até estabilizar em cerca de 9,5. A diferença observada entre o pH experimental e o calculado pela Equação 59 pode estar associada a presença do sistema carbonato (devido ao CO<sub>2</sub> atmosférico).

Foi considerado então a presença do sistema carbonato, devido à absorção de CO<sub>2</sub> até o pH 5 (e assim, sua concentração analítica teórica foi igual a 2,0.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) Dessa maneira, para a Eq. 60 obteve-se valores mais próximos do experimental.

$$\tau = Wat + q_e(Zn^{2+}).c(Zn^{2+}) + q_e(CO_3^{2-}).c(CO_3^{2-}) = 0 \quad (60)$$

A qualidade da simulação também está associada ao fato de os dados experimentais estarem entre duas condições extremas de CO<sub>2</sub> no meio. Uma alta concentração (para atingir o pH 5,0) e sua ausência. O pH em que ocorre a precipitação de hidróxido de zinco também foi próxima ao valor experimental.

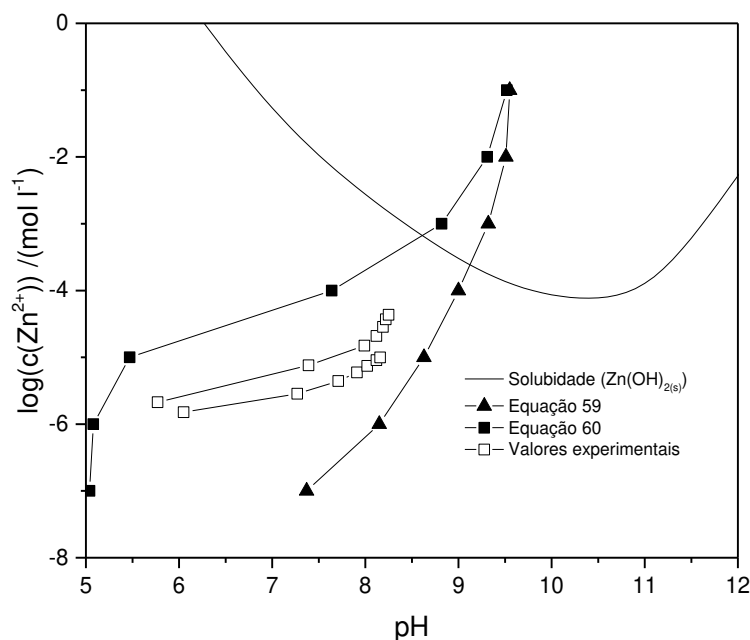
Outras fatores que afetam esse resultado são a força iônica, temperatura, potenciais de junção, etc. que não foram considerados. A precipitação do zinco pelo carbonato (pKs = 9,95) não foi considerada na simulação, pois o pKs condicional ( na faixa de pH da solução (5 a 9) foi calculado entre -5,5 e 2,20 (Eq. 63). Dessa maneira, observa-se que não haverá precipitação desse sal. Sais pouco solúveis (solubilidade menor que 0,01 mol/L) com estequiometria (1:1) apresentam pKs maior que 4,0 (OLIVEIRA, 2021A).

$$pKs^{cond} = -\log(Kps^{cond}) \quad (61)$$

$$Kps = [Zn^{2+}][CO_3^{2-}] = \alpha_o(Zn^{2+}) \cdot \alpha_2(CO_3^{2-})c(CO_3^{2-})c(Zn^{2+}) \Rightarrow \quad (62)$$

$$\Rightarrow Kps^{cond} = \frac{Kps}{\alpha_o(Zn^{2+}) \cdot \alpha_2(CO_3^{2-})} = c(CO_3^{2-})c(Zn^{2+}) \quad (63)$$

Figura 8 – Simulação do sistema zinco considerando ou não a presença do sistema carbonato e comparação com valores experimentais e com a curva de solubilidade do hidróxido de zinco

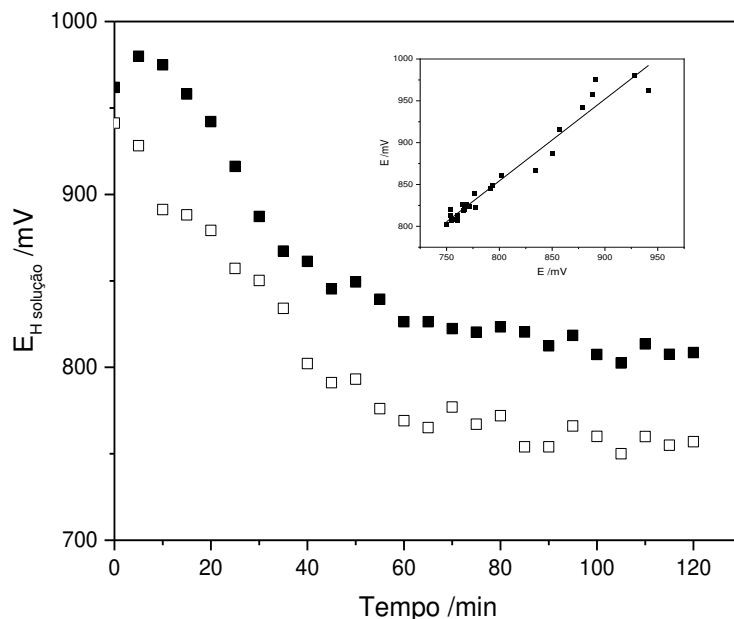


Fonte: O autor

Na Figura 9 são representadas os resultados experimentais de variações de potencial elétrico na solução em contato com a placa de Zn<sup>0</sup> em função do tempo de contato. No inserto da figura é apresentada correlação entre os dois experimentos, mostrando a similaridade entre ambos ( $R^2$  igual a 0,9858, inclinação igual a  $0,977 \pm 0,042$ ), com uma diferença de potencial entre os experimentos igual a  $(72 \pm 34)$  mV.

O potencial da solução diminuiu na presença da placa de Zn<sup>0</sup> se estabilizando entre 50 e 60 min. Esta estabilização pode estar associada ao surgimento do hidroxocomplexo neutro de zinco na superfície metálica, diminuindo a área exposta para a transferência de elétrons e cessando os processos redox em solução envolvendo o metal.

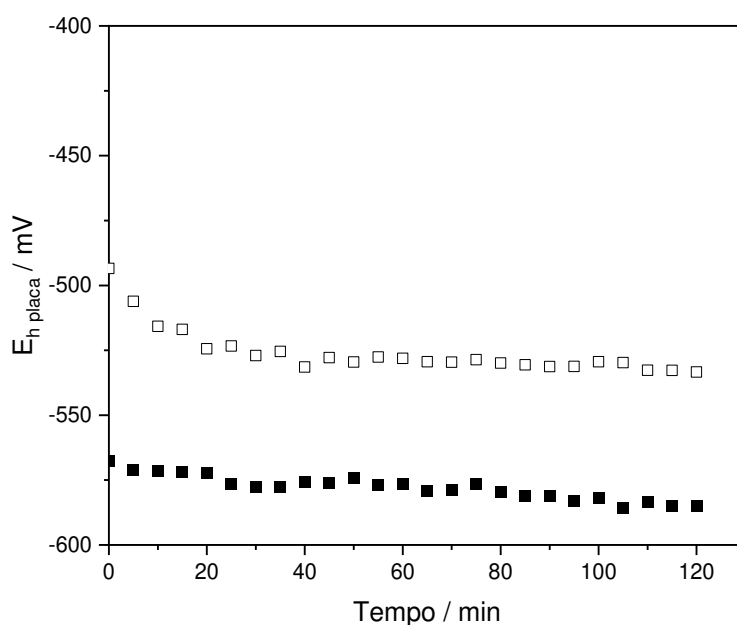
Figura 9 – Variação da diferença de potencial elétrico da solução em contato com a placa metálica de Zn<sup>o</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2. Inseto: Gráfico de correlação entre as duas repetições



Fonte: O autor

Ao analisar o potencial da placa metálica de Zn<sup>o</sup> na Figura 10, observa-se que o mesmo sofreu uma variação muito pequena, ficando relativamente estável ao longo do tempo com valores médio de  $-525,8 \pm 9,1$  mV e  $-577,8 \pm 4,8$  mV para cada repetição.

Figura 10 – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de Zn<sup>o</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup> em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2

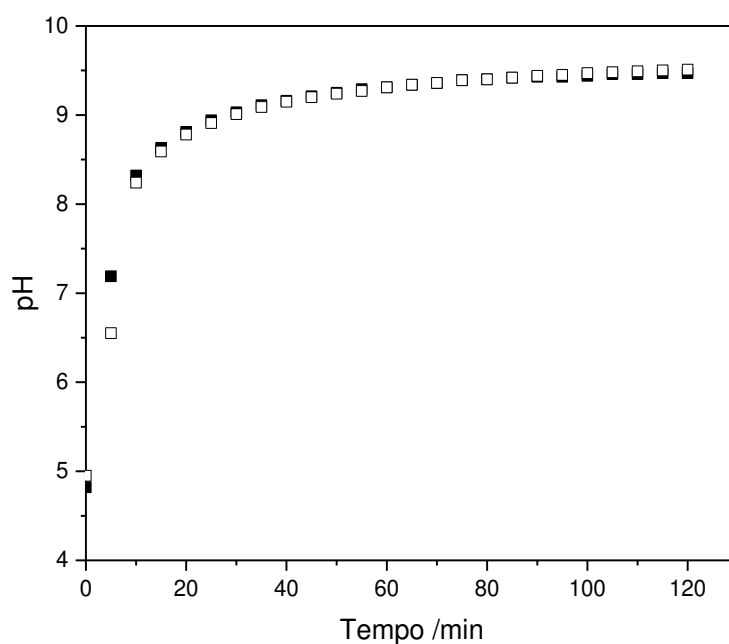


Fonte: O autor

### 2.4.1.2. Magnésio

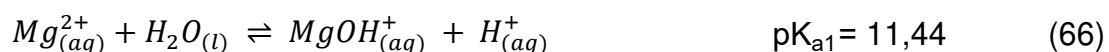
Na Figura 11 são apresentadas as variações do pH para o ensaio com cilindro de magnésio com área de exposição 20,25 cm<sup>2</sup>.

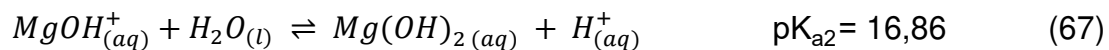
Figura 11 – Variação do valor de pH da solução em contato com o cilindro metálico de Mg<sup>o</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2



Fonte: O autor

Observa-se na Figura 11 que também houve um aumento do pH do meio na presença do Mg<sup>o</sup>, sendo este mais acentuado que o observado no Zn<sup>o</sup>, se estabilizando próximo de pH 10. As equações químicas que representam os possíveis equilíbrios que estão ocorrendo entre o Mg<sup>o</sup> e a água são apresentados nas Equações de 64 a 68.

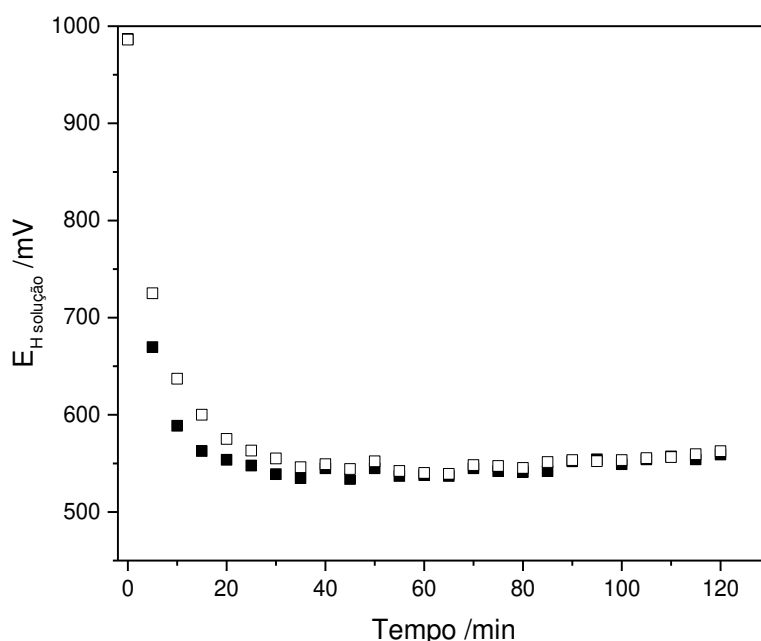




Assim como para o Zn<sup>o</sup> esse aumento de pH está associado com a oxidação do metal zero e a redução do próton e/ou do gás oxigênio. Sendo também explicado pelo balanço de carga da solução.

Na Figura 12 são representadas as variações de potencial elétrico de cada amostra de água em que foi imerso a placa de Mg<sup>o</sup> em função do tempo de contato.

Figura 12 – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com o cilindro metálico de Mg<sup>o</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2

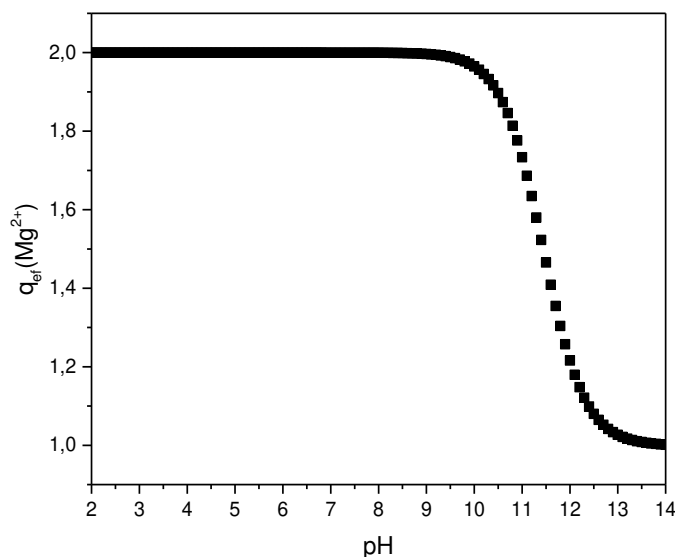


Fonte: O autor

O magnésio apresentou uma variação mais acentuada desse parâmetro ao longo do tempo (Figura 12), estabilizando também em um tempo menor (cerca de 30 minutos), em relação ao Zn<sup>o</sup>. Esta variação do potencial redox pode estar relacionada com os valores elevados de pKa desse sistema, de maneira que a solução não é tamponada pelos hidroxocomplexos (que se formarão em quantidade significativa apenas em valores de pH mais alcalinos (acima de 10). Isso também pode ser visto na Equação 59, em que a carga efetiva do íon

magnésio (Figura 13) será muito próxima de +2 (ou seja, maior que 1,90) até esses valores elevados de pH (ou seja, agindo como um eletrólito forte), e portanto, a concentração de hidroxilas no meio será diretamente relacionada com a concentração desse íon. A formação do hidróxido de magnésio deve iniciar no meio também próximo ao pH 10.

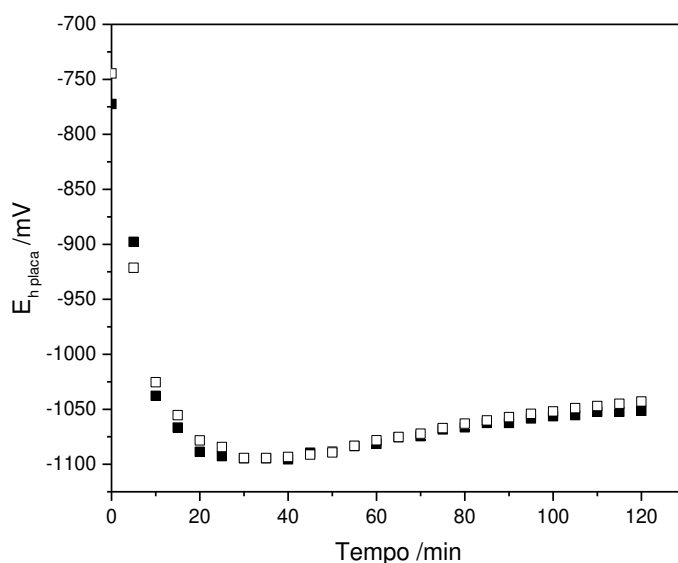
Figura 13 – Carga efetiva ( $q_{ef}$ ) do íon  $Mg^{2+}$  em relação ao pH da solução



Fonte: O autor

Ao analisar o potencial da placa metálica de  $Mg^{\circ}$  na Figura 14, observa-se que paradoxalmente este ficou mais negativo em contato com água, chegando a valores próximos de -1100 mV.

Figura 14 – Variação da diferença de potencial elétrico do cilindro metálico de  $Mg^{\circ}$  com área de exposição de 20,25  $cm^2$  em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2

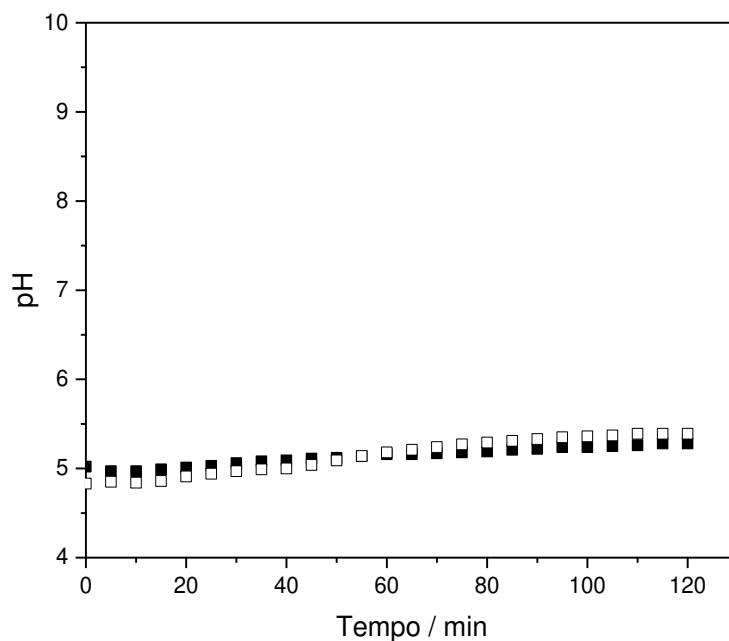


Fonte: O autor

### 2.4.1.3. Alumínio

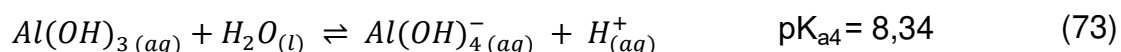
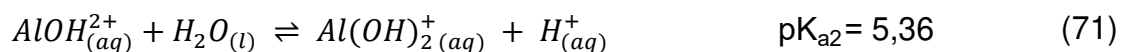
Na Figura 15 são apresentadas as variações do pH para o ensaio com a placa de alumínio com área de exposição 20,25 cm<sup>2</sup> imerso em água tipo 1.

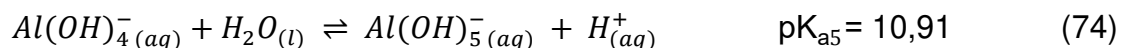
Figura 15 – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de Al<sup>o</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2



Fonte: O autor

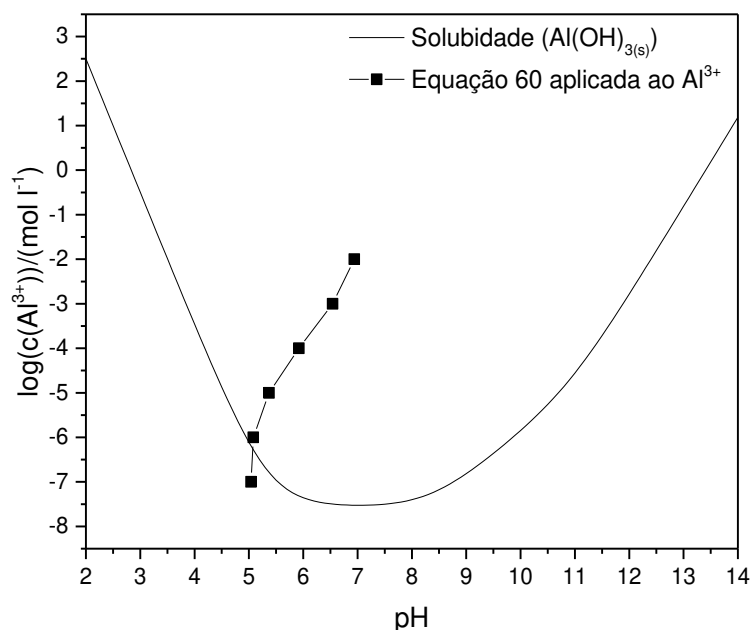
Observa-se na Figura 15 que também houve um aumento do pH, contudo bem menor que os observados para o Zn<sup>o</sup> e Mg<sup>o</sup>. As equações químicas que representam os possíveis equilíbrios que estão ocorrendo entre o Fe<sup>o</sup> e a água são apresentados nas Equações de 69 a 75.





O pequeno aumento e a estabilização do pH pode ser explicado novamente pela função tamponante do sistema, aplicando a Equação 60 (p. 61) ao sistema com  $Al^{3+}$ , obtendo-se assim a Figura 16. Na qual observa-se que a estabilização do pH está associado a formação do hidroxocomplexo neutro de  $Al^{3+}$ , considerando que o valor de pH da solução chegou a valores próximos a  $pK_{a3}$ , ocasionando a passivação da superfície metálica, diminuindo a oxidação do metal zero e consequentemente a redução do próton e/ou do gás oxigênio.

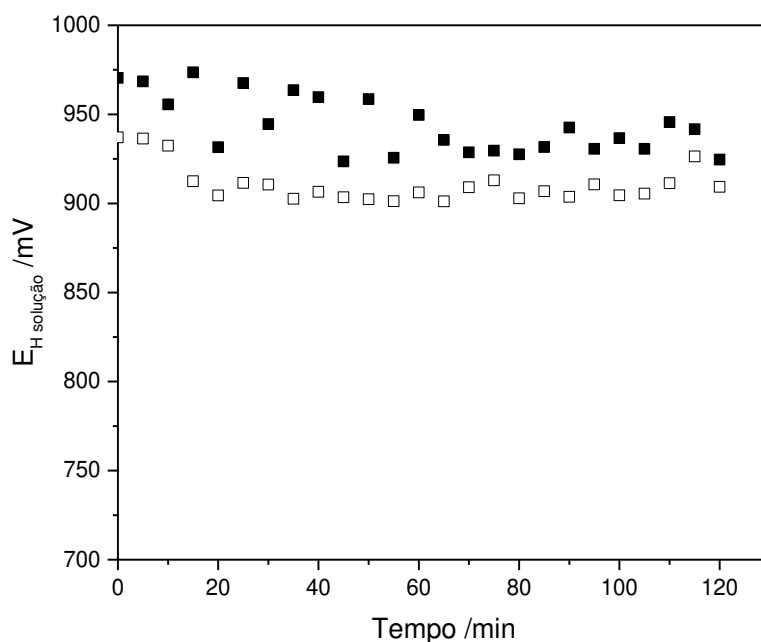
Figura 16 – Curva de solubilidade e simulação da Equação 60 com o sistema carbonato no meio para cálculo de pH considerando diferentes concentrações analíticas de íon  $Al^{3+}$ . E os valores experimentais obtidos para os ensaios de zinco metálico em água



Fonte: O autor

Na Figura 17 são representadas as variações de potencial elétrico de cada amostra de água em que foi imerso a placa de  $Al^0$  em função do tempo de contato.

Figura 17 – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com a placa metálica de Al<sup>0</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2

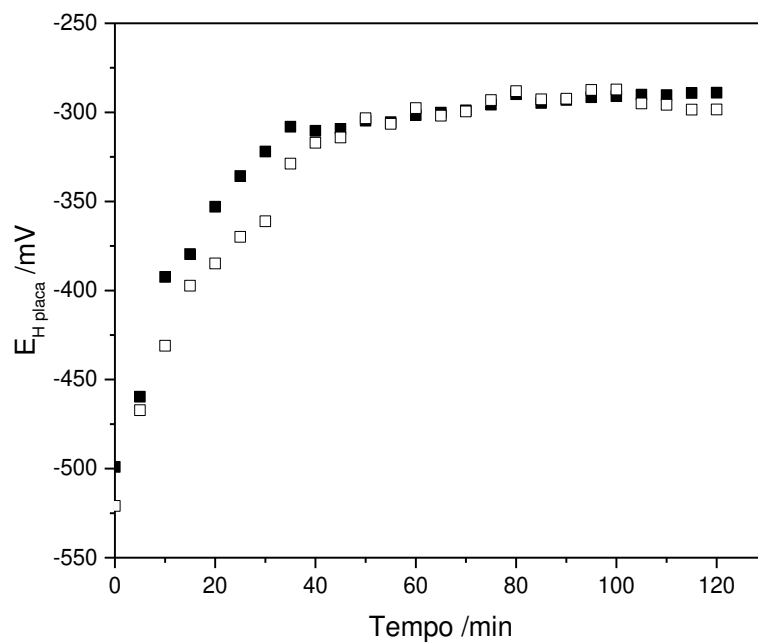


Fonte: O autor

O potencial elétrico da água tem uma leve diminuição (cerca de 50 mV) na presença da placa de Al<sup>0</sup>, se estabilizando a partir do tempo de 20 min. Esta estabilização pode estar associada a precipitação de hidróxidos na placa nos valores de pH da solução (entre 4,9 e 5,3), cessando os processos redox presentes na placa.

Na Figura 18 é apresentado o potencial da placa metálica de Al<sup>0</sup> em água, observa-se que o mesmo sofreu uma variação mais acentuada que o potencial da água, de cerca de 225 mV, e que sua estabilização ocorreu no tempo maior (40 min), que o observado na potencial elétrico da água.

Figura 18 – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de Al<sup>0</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup> em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2

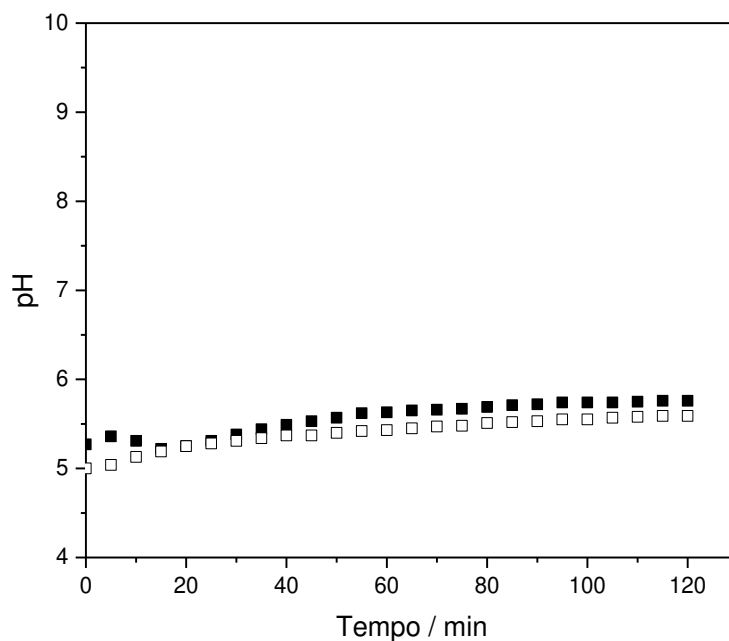


Fonte: O autor

#### 2.4.1.4. Ferro

Na Figura 19 são apresentadas as variações do pH para o ensaio com a placa de ferro com área de exposição 20,25 cm<sup>2</sup>.

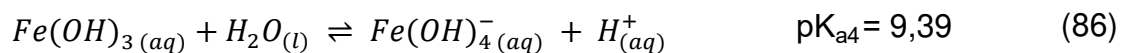
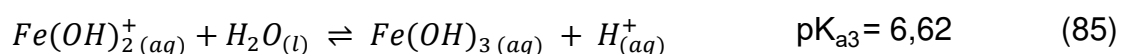
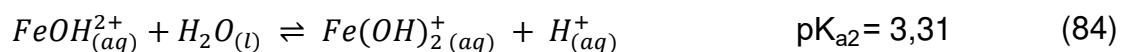
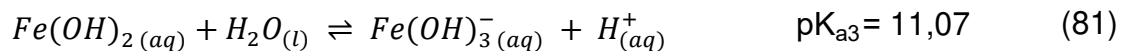
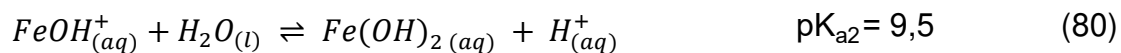
Figura 19 – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de Fe<sup>o</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2



Fonte: O autor

Na Figura 19 constata-se que novamente houve um aumento do pH, o qual tem um comportamento semelhante ao observado para os ensaios com Al<sup>o</sup>. As equações químicas que representam os possíveis equilíbrios que estão ocorrendo entre o Fe<sup>o</sup> e a água são apresentados nas Equações de 76 a 87.

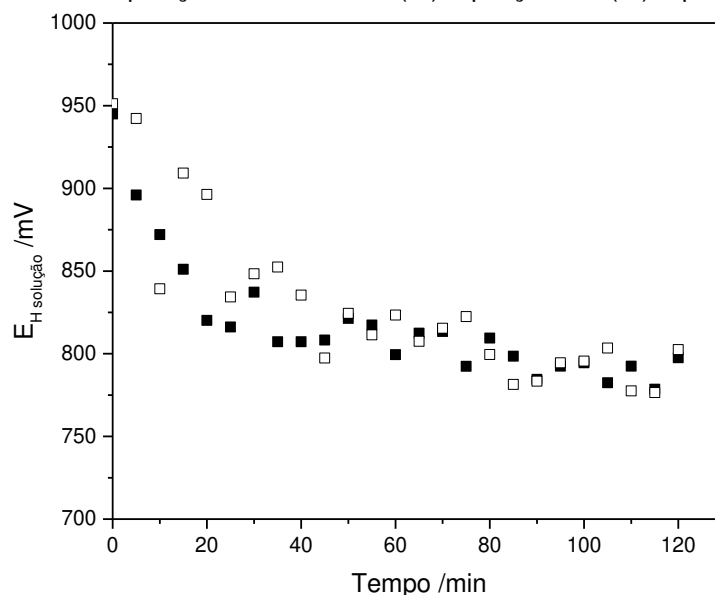




Esse pequeno aumento de pH, assim como para os ensaios com Al<sup>o</sup>, pode ser explicada pela função tamponante. Assim como, a estabilização, que está associada a formação do hidroxocomplexo neutro de Fe<sup>3+</sup> (passivação da superfície metálica). Vale ressaltar que durante os ensaios com Fe<sup>o</sup> possível detectar a formação de precipitados nas bordas da placa (manchas alaranjadas (hidróxido de ferro (III))).

Na Figura 20 são representadas as variações de potencial elétrico de cada amostra de água em que foi imerso a placa de Fe<sup>o</sup> em função do tempo de contato.

Figura 20 – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com a placa metálica de  $\text{Fe}^\circ$  com área de exposição de  $20,25 \text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2

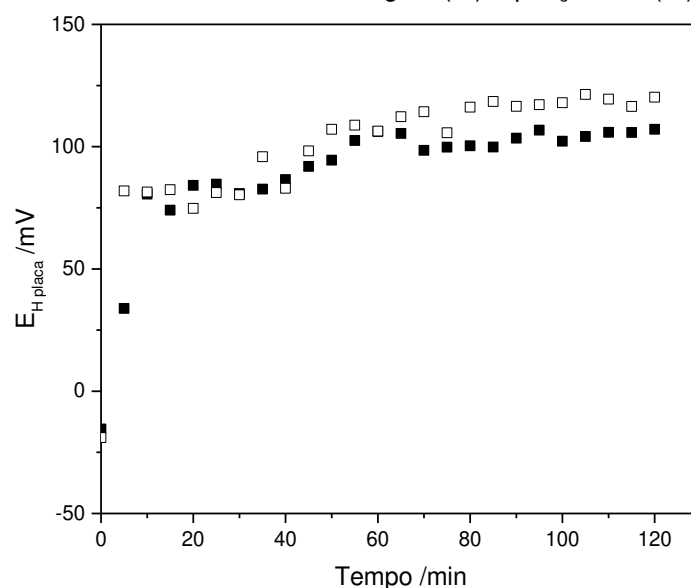


Fonte: O autor

O potencial da água também diminuiu (cerca de 150 mV) na presença da placa de  $\text{Fe}^\circ$ , se estabilizando a partir do tempo de 80 min. Esta estabilização, assim como para o  $\text{Al}^\circ$ , está associada a passivação da superfície metálica.

Na Figura 21 é apresentado o potencial da placa metálica de  $\text{Fe}^\circ$  em água, observa-se que o mesmo sofreu uma variação de cerca de 120 mV, adquirindo valores positivos de  $E_H$ . E como esperado estabilizando no mesmo tempo que o observado na potencial elétrico da água.

Figura 21 – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de  $\text{Fe}^\circ$  com área de exposição de  $20,25 \text{ cm}^2$  em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2

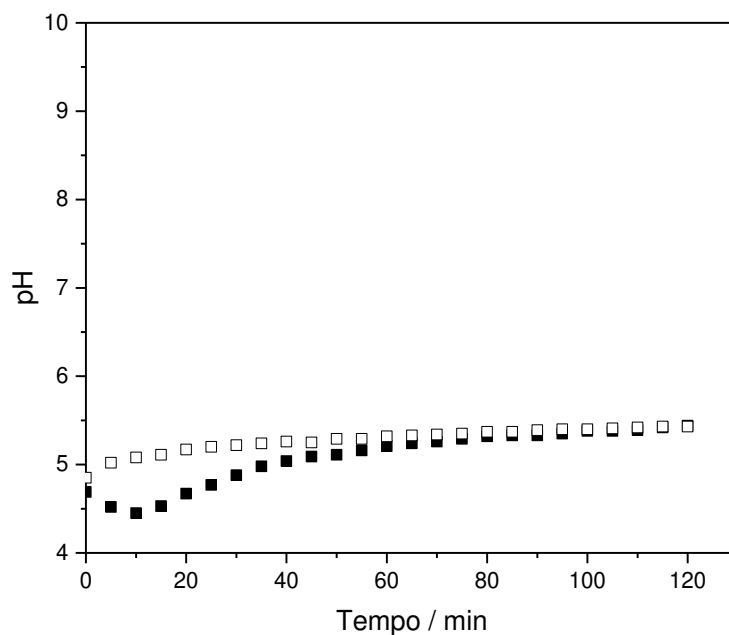


Fonte: O autor

### 2.4.1.5. Níquel

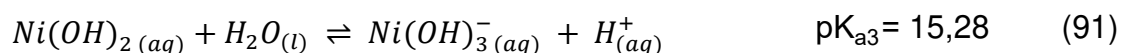
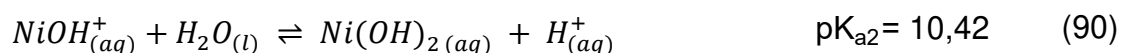
Na Figura 22 são apresentadas as variações do pH para o ensaio com a placa de níquel com área de exposição 20,25 cm<sup>2</sup>.

Figura 22 – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de Ni<sup>o</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2



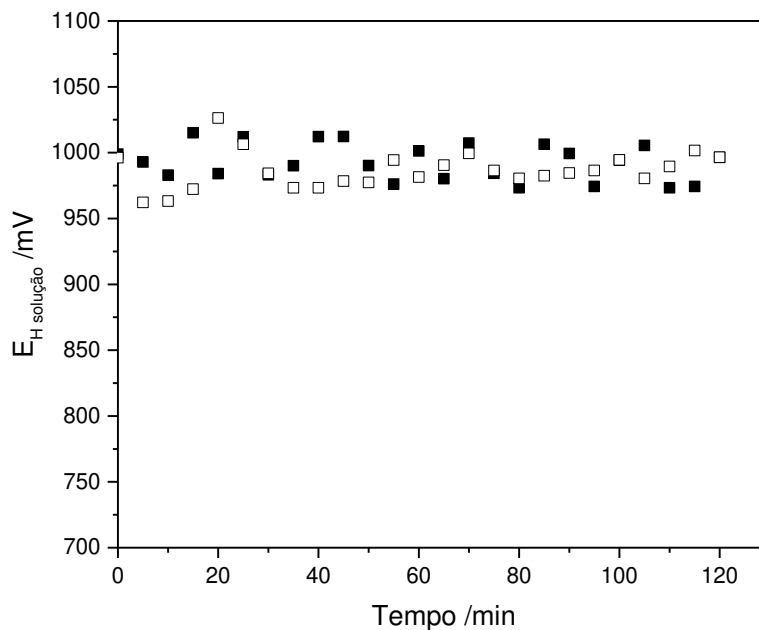
Fonte: O autor

Observa-se na Figura 22 que também houve um aumento do pH na mesma proporção observado para os ensaios com Al<sup>o</sup> e Fe<sup>o</sup>. As equações químicas que representam os possíveis equilíbrios que estão ocorrendo entre o Ni<sup>o</sup> e a água são apresentados nas Equações de 88 a 92.



Na Figura 23 são representadas as variações de potencial elétrico de cada amostra de água em que foi imerso a placa de Ni<sup>0</sup> em função do tempo de contato.

Figura 23 – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com a placa metálica de Ni<sup>0</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2

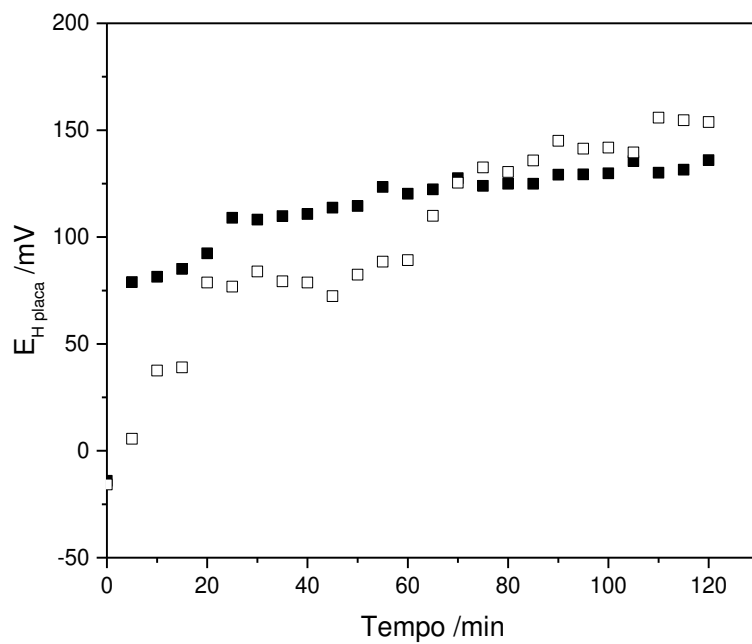


Fonte: O autor

O potencial elétrico da água (Figura 23) ficou relativamente constante ( $990 \pm 14$  mV) na presença da placa de Ni<sup>0</sup>. Isto ocorreu para o níquel, pois seu potencial padrão condicional é menos redutor (mais nobre) que o potencial padrão do próton nos valores de pH da solução (entre 4,8 e 5,4). Nessa faixa de pH, o potencial condicional do próton (Eq. 25) está entre -337 mV e -284 mV.

Na Figura 24 é apresentado o potencial da placa metálica de Ni<sup>0</sup> em água, observa-se que o mesmo adquire valores positivos rapidamente, diminuindo a tendência da placa metálica de níquel sofrer oxidação.

Figura 24 – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de Ni<sup>0</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup> em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2

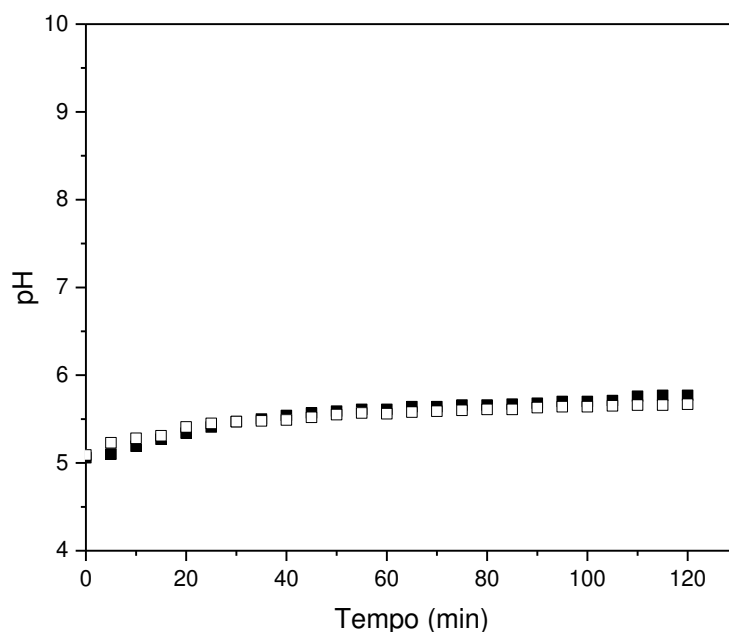


Fonte: O autor

### 2.4.1.6. Cobre

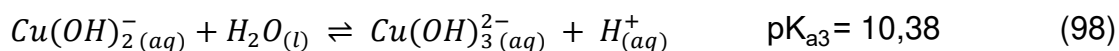
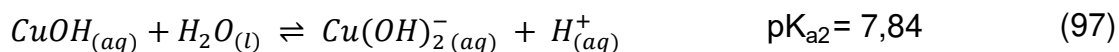
Na Figura 25 são apresentadas as variações do pH para o ensaio com a placa de cobre com área de exposição 20,25 cm<sup>2</sup>.

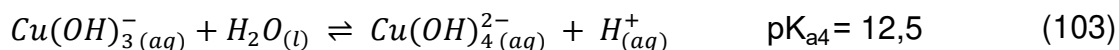
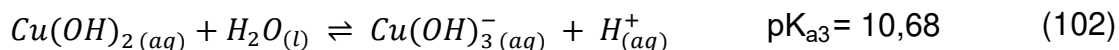
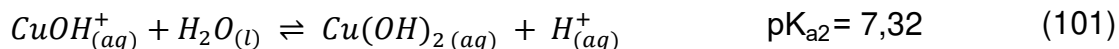
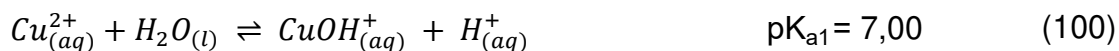
Figura 25 – Variação do valor de pH da solução em contato com placa metálica de Cu<sup>o</sup> com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2



Fonte: O autor

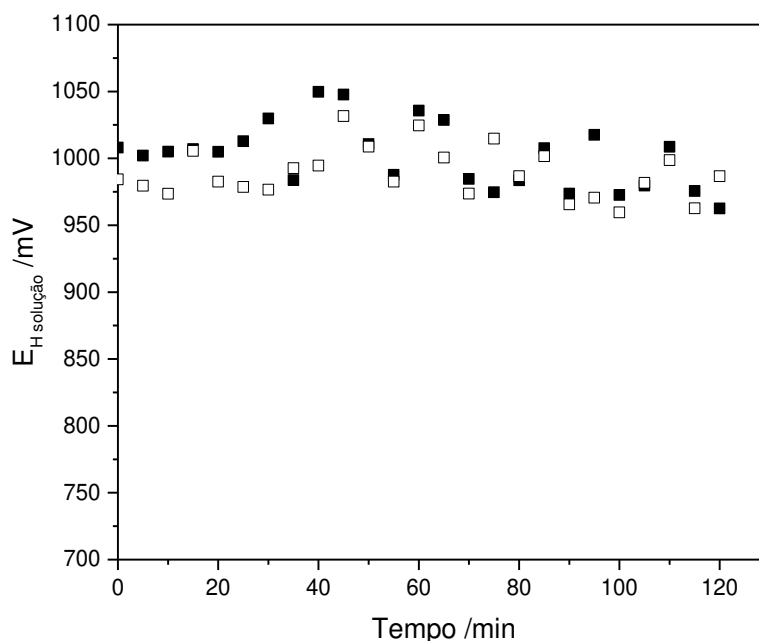
Na Figura 25 verifica-se que a presença do Cu<sup>o</sup> em água também ocasiona um aumento do pH, e que está na mesma proporção observado para os ensaios com Al<sup>o</sup>, Fe<sup>o</sup> e Ni<sup>o</sup>. As equações químicas que representam os possíveis equilíbrios que estão ocorrendo entre o Cu<sup>o</sup> e a água são apresentados nas Equações de 93 a 104.





Na Figura 26 são representadas as variações de potencial elétrico de cada amostra de água em que foi imerso a placa de  $Cu^0$  em função do tempo de contato.

Figura 26 – Variação da diferença de potencial elétrico da água em contato com a placa metálica de  $Cu^0$  com área de exposição de  $20,25 \text{ cm}^2$ . (■) repetição 1 e (□) repetição 2

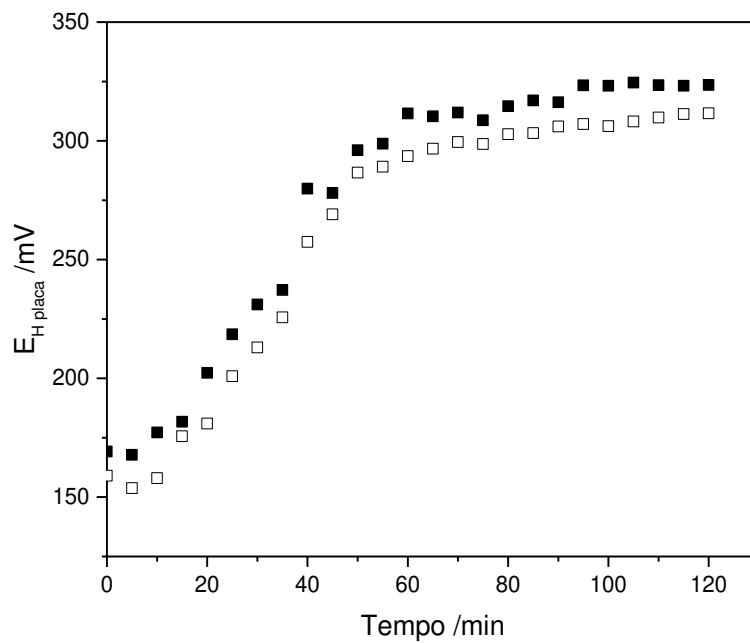


Fonte: O autor

Na Figura 26 observa-se que o potencial elétrico da água ficou relativamente constante ( $995 \pm 22 \text{ mV}$ ) na presença da placa de  $Cu^0$ , assim como observado para o  $Ni^0$ . Sendo que a mesma justificativa aplicada ao níquel, em relação ao potencial padrão condicional (mais nobre) do metal, se aplica ao cobre.

Na Figura 27 é apresentado o potencial da placa metálica de  $\text{Cu}^0$  em água, verifica-se que o mesmo já começa com valores positivos e sofre uma variação de mesma proporção (150 mV) observada para o níquel.

Figura 27 – Variação da diferença de potencial elétrico da placa metálica de  $\text{Cu}^0$  com área de exposição de  $20,25 \text{ cm}^2$  em contato com a água. (■) repetição 1 e (□) repetição 2



Fonte: O autor

### 2.4.1.7. Comparações entre os metais em água

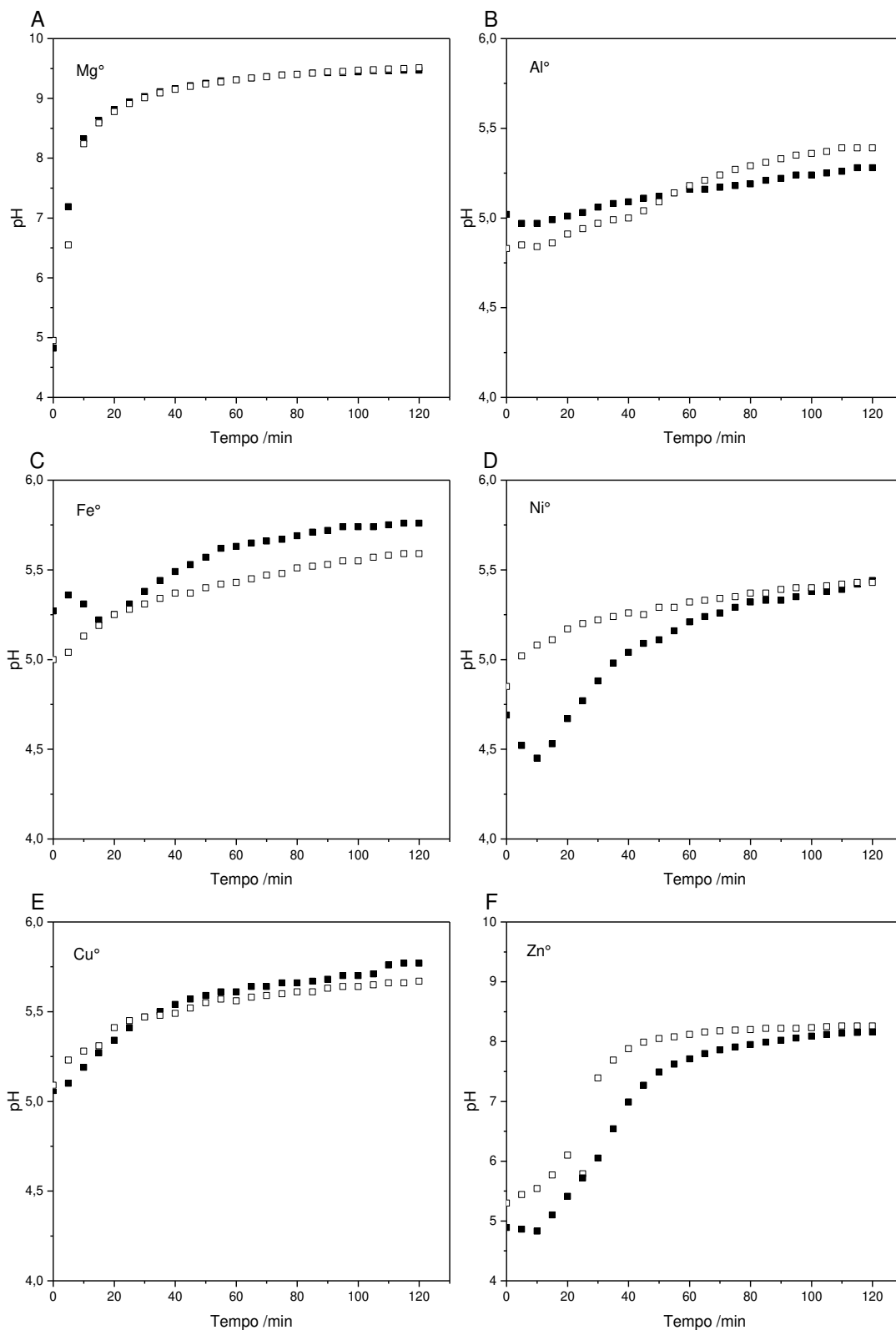
A Figura 28 reuni os resultados de todos os metais em água, comparando suas influências no valor de pH.

Analisando a Figura 28, observa-se que, em todos os casos, houve um aumento do pH do meio, até um estado estacionário (Tabela 3). O aumento de pH mais acentuado foi observado para o magnésio. Foi mostrado, por meio de simulações para o zinco e para o alumínio, os processos químicos envolvidos nessa variação do pH. Supõe-se que os outros ensaios, envolvendo outro metais, a variação de pH tenha sido devido a processos similares.

Tabela 3 – Valores médios de pH iniciais e os valores médios alcançados após estabilização do sistema, para os metais estudados em água

pH <sub>médio</sub>	Mg°	Al°	Fe°	Ni°	Cu°	Zn°
Inicial	4,89 ±	4,93 ±	5,14 ±	4,77 ±	5,08 ±	4,96 ±
	0,09	0,13	0,19	0,11	0,02	0,10
Final	9,49 ±	5,34 ±	5,68 ±	5,44 ±	5,72 ±	7,88 ±
	0,03	0,08	0,12	0,01	0,07	0,40
ΔpH	4,61	0,41	0,54	0,67	0,65	2,92

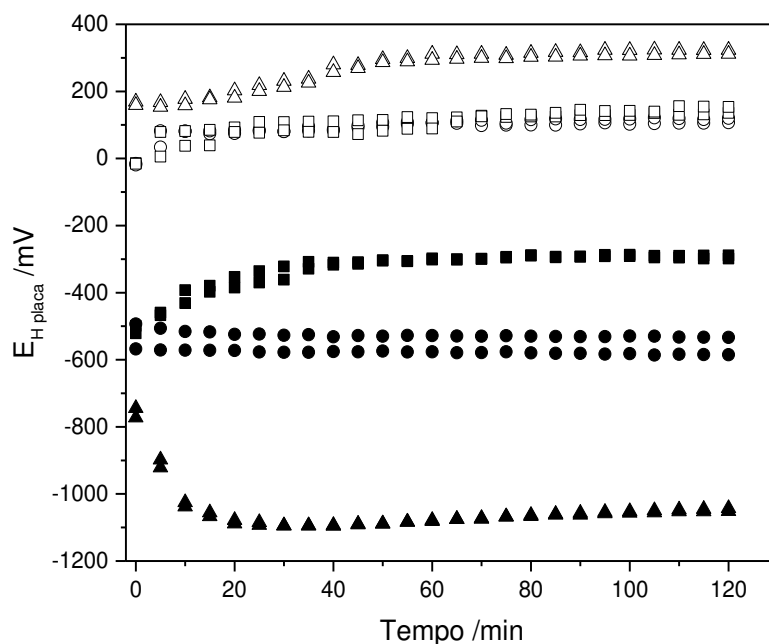
Figura 28 – Variação do valor de pH da solução em contato com placas/cilindro dos metais de valência zero com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (A) Mg<sup>0</sup>, (B) Al<sup>0</sup>, (C) Fe<sup>0</sup>, (D) Ni<sup>0</sup>, (E) Cu<sup>0</sup> e (F) Zn<sup>0</sup>. (■) repetição 1 e (□) repetição 2



Fonte: O autor

Na Figura 29 são representadas as variações de potencial elétrico experimentais das placas dos metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ ), após imersão nas amostras de água, em função do tempo de contato.

Figura 29 – Variação da diferença de potencial elétrico das placas metálicas com área de exposição de  $20,25\text{ cm}^2$  em contato com a água. ( $\blacktriangle$ )  $Mg^0$ , ( $\blacksquare$ )  $Al^0$ , ( $\circ$ )  $Fe^0$ , ( $\square$ )  $Ni^0$ , ( $\triangle$ )  $Cu^0$ , ( $\bullet$ )  $Zn^0$ )



Fonte: O autor

Pode-se ver na Figura 29 que os potenciais experimentais das placas do níquel e cobre tiveram os maiores valores de potencial. E o alumínio rapidamente adquiriu valores menos redutores que o potencial padrão do próton nos valores de pH da solução.

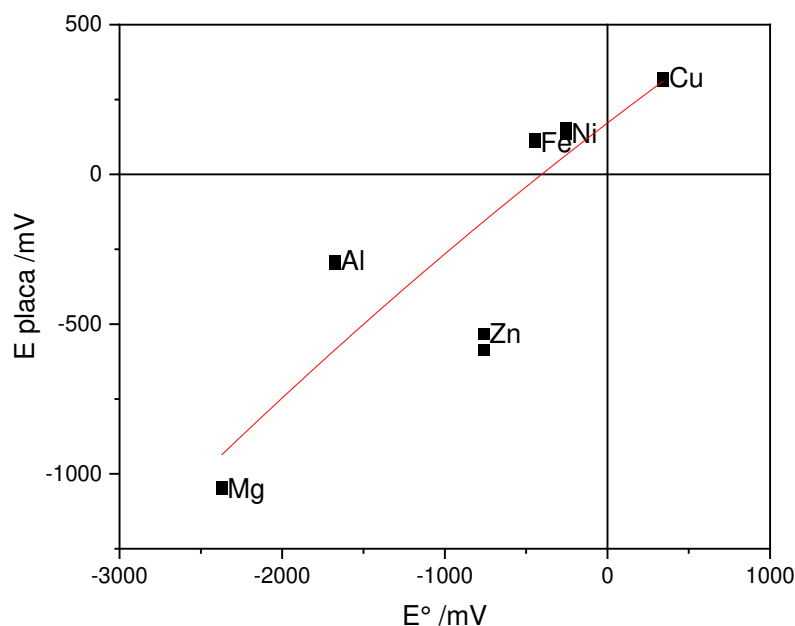
Com exceção dos meios em contato com cobre e níquel, para os outros metais, a estabilização do potencial parece estar associada à formação de hidróxidos (e/ou óxidos) na superfície dos metais, passivando-os e, portanto, interrompendo o processo de oxidação.

Como esperado, observou-se que a estabilização da diferença de potencial elétrico ocorreu no mesmo tempo que a estabilização do pH (Figura 28), corroborando a explicação da variação do pH devido ao processo redox. A pequena diferença de tempo de estabilização do pH antes do potencial redox,

observada em alguns casos se deve ao tamponamento acentuado do meio devido à formação do sólido (hidróxido do metal).

Os potenciais das placas no equilíbrio (Figura 30) estão bem correlacionados com os potenciais padrão ( $E^\circ$ ), apresentados na Tabela 4.

Figura 30 – Correlação entre o potencial elétrico dos metais com valência zero em contato com água, na condição de equilíbrio em função do potencial padrão ( $E^\circ$ )



Fonte: O autor

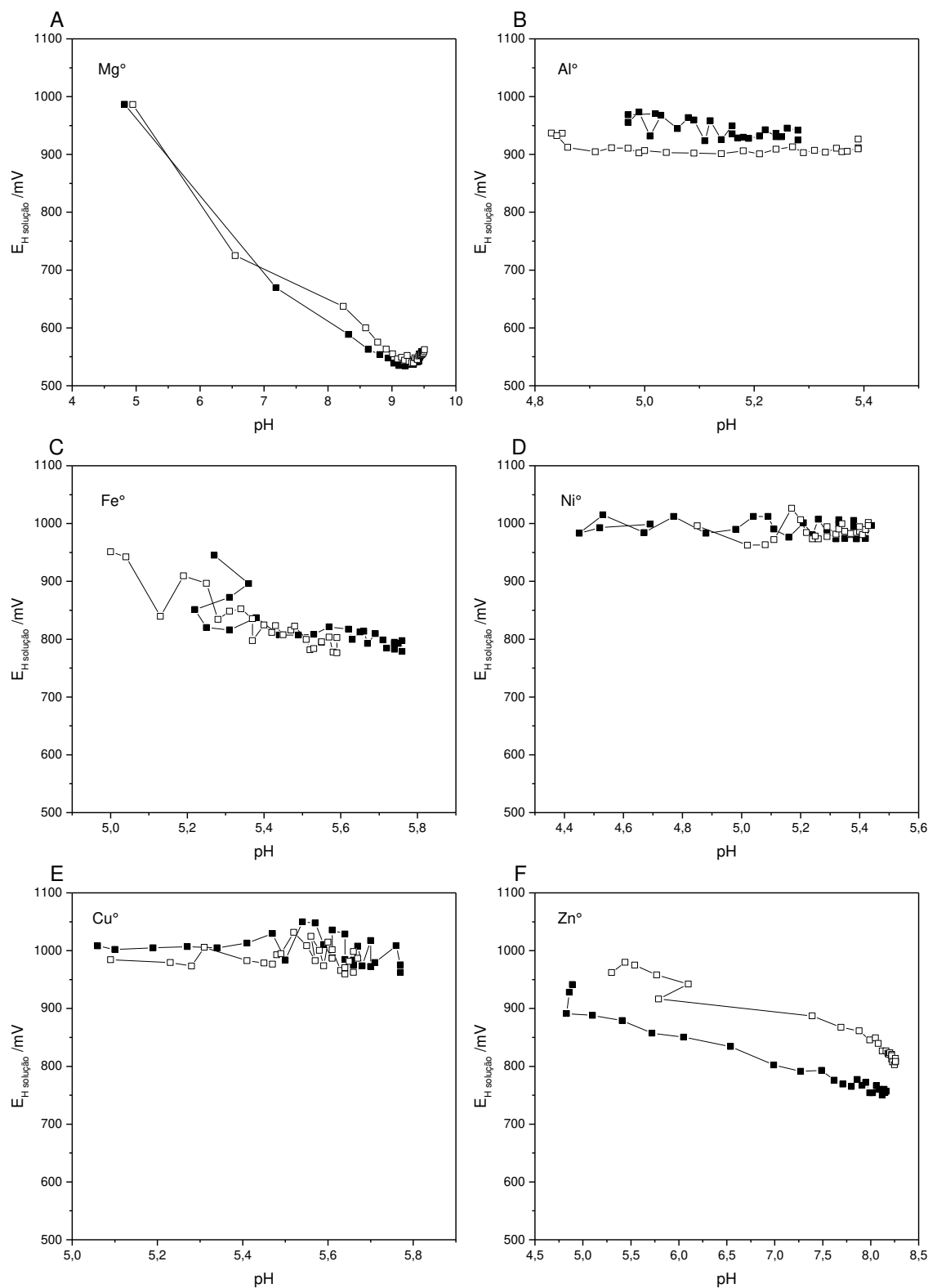
Há um comportamento quase-linear, com alteração apenas para o alumínio e zinco. Esses resultados são razoáveis, uma vez que o potencial da placa no equilíbrio é explicado pela Equação de Peters-Nernst, que considera, além do potencial padrão, as concentrações dos íons metálicos na superfície e devem ser distintas para cada metal.

Tabela 4 – Potenciais padrões de redução ( $E^\circ$ ) segundo Handbook of Chemistry and Physics (2016)

Reação	$E_H^\circ$ / mV
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^\circ$	-2372
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al^\circ$	-1676
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^\circ$	-761,8
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^\circ$	-447
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni^\circ$	-257
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^\circ$	341,9

O comportamento do potencial redox da solução com o pH é apresentado na Figura 31 para os metais estudados. Observa-se uma diminuição do potencial com o pH (com exceção das soluções em contato com o alumínio, cobre e o níquel metálicos, em que não houve grande variação do  $E_H$ ).

Figura 31 – Relação entre a diferença de potencial ( $E_H$ ) e o pH da solução em contato com metais de valência zero com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (A) Mg<sup>0</sup>, (B) Al<sup>0</sup>, (C) Fe<sup>0</sup>, (D) Ni<sup>0</sup>, (E) Cu<sup>0</sup> e (F) Zn<sup>0</sup>. (-■-) repetição 1 e (-□-) repetição 2



Fonte: O autor

O pH deve influenciar o potencial da placa enquanto os processos envolvidos estiverem envolvendo os íons metálicos em solução, uma vez que a

concentração no equilíbrio do metal livre é função do pH, como já discutido. A independência entre o pH e o potencial elétrico da placa/cilindro sugere a formação de uma camada passivadora na superfície, de maneira que o par redox predominante para o estabelecimento do potencial será  $M^0/M(OH)_n$  onde  $n$  é a estequiometria do hidróxido (ou óxido) formado. Assim, explica-se também a variação do potencial do cilindro de magnésio, que não deve ter a formação de camada passivadora e para a placa de zinco, supõe-se que o recobrimento não seja completo, havendo a formação de um potencial misto devido a duas semirreações distintas.

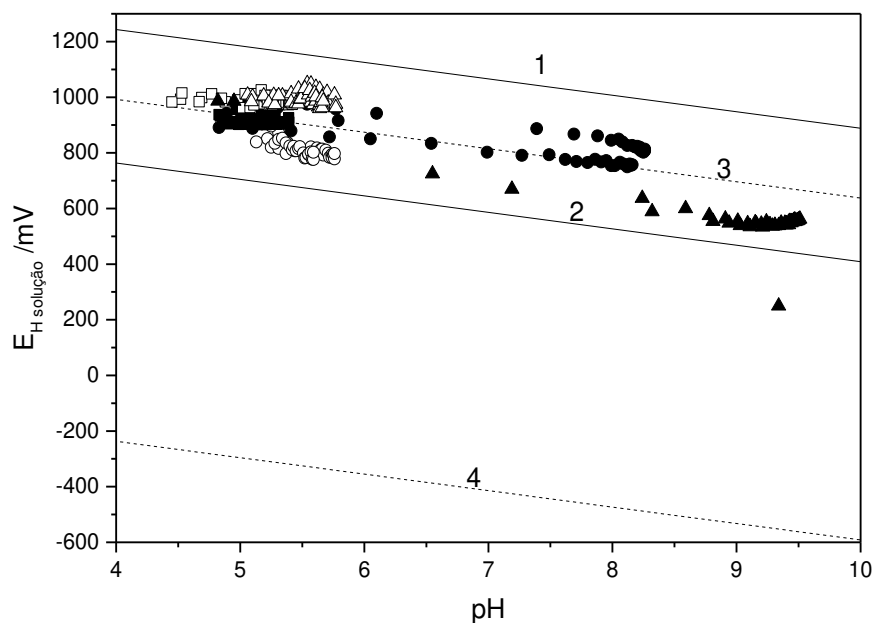
É importante lembrar que o valor de  $E_H$  medido se refere aquele devido às espécies químicas em solução que estão sendo reduzidas devido à oxidação da superfície dos metais com valência zero. Além disso, por ser um valor associado à cinética química ocorrendo no meio, o  $E_H$  pode ser compreendido como a soma de termos cinéticos (sobrepotencial,  $\eta$ ) e no equilíbrio (diferença de potencial Nernstiana ( $E_N$ )) (Eq. 105).

$$E_H = E_N + \eta \quad (105)$$

O sobrepotencial se refere ao potencial elétrico necessário para superar a condição de equilíbrio  $E_N$ . A taxa de oxidação e de redução é função desse parâmetro, ou seja, a densidade de corrente aumenta com o aumento em valores absolutos do sobrepotencial, como explicado pelas leis de Tafel ou de Butler-Volmer (BARD; FAULKNER, 2001).

Devido à relação entre o pH e a diferença de potencial redox, esses resultados são melhores avaliados em um diagrama de Pourbaix contendo o comportamento dos potenciais padrão condicionais associados às semirreações do sistema redox do oxigênio (Figura 32).

Figura 32 – Diagrama de Pourbaix contendo o comportamento teórico das semirreações do oxigênio e dos valores experimentais dos potenciais ( $E_{H \text{ solução}}$ ) versus o pH da solução em contato com metais de valência zero com área de exposição de 20,25 cm<sup>2</sup>. (▲) Mg<sup>0</sup>, (■) Al<sup>0</sup>, (○) Fe<sup>0</sup>, (□) Ni<sup>0</sup>, (△) Cu<sup>0</sup>, (●) Zn<sup>0</sup>. Linha 1 representa a redução do peróxido de hidrogênio, linha 2 representa a redução do oxigênio a peróxido de hidrogênio, linha 3 representa a redução do oxigênio à água, linha 4 representa a redução do próton a hidrogênio gasoso



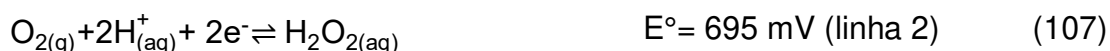
Fonte: O autor

As linhas do gráfico das Figura 32 foram calculados levando em consideração a Equação 23 (p. 35) e as respectivas reações apresentadas a seguir com seus respectivos potenciais padrão de redução obtidos de Haynes, Lide e Bruno (2016).

A linha 1 (Eq. 106) representa a semirreação de redução do peróxido de hidrogênio, que foi calculada considerando a concentração de peróxido de hidrogênio igual a  $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .



A linha 2 (Eq. 107) por sua vez representa a redução do oxigênio (na pressão parcial igual a 0,21 atm) e concentração de peróxido igual a  $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .



Já as linhas 3 (Eq. 108) e 4 (Eq. 109) representam, respectivamente, as semirreações de equilíbrio de oxidação e redução da água.

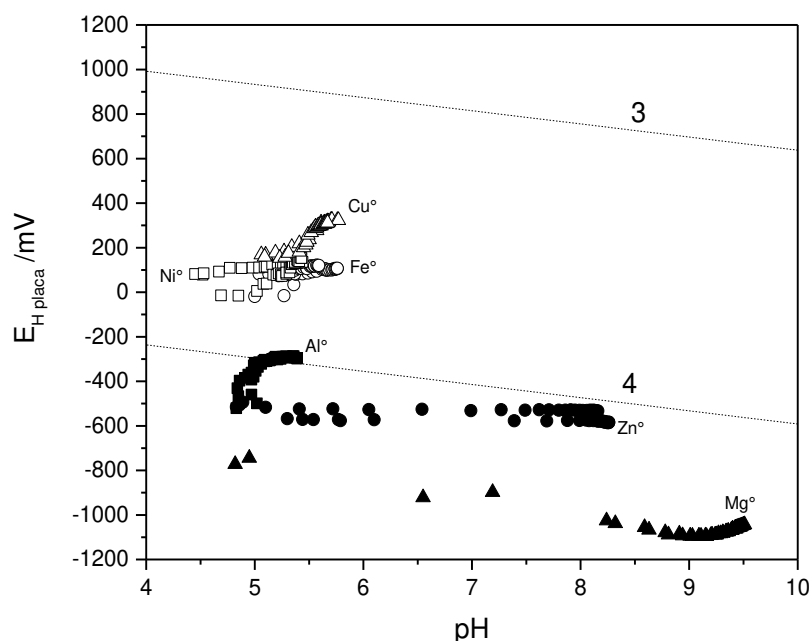


Os valores de potencial padrão de redução das Equações 106 a 109 foram compilados de Haynes; Lide e Bruno (2016).

Analisando a Figura 32 verifica-se que os comportamentos dos potenciais elétricos das soluções ficaram restritos a região entre a linha 1 e 2, que é a região de estabilidade de peróxido, sugerindo que não houve a formação de peróxido no meio. Os metais ficaram no limiar da linha 3, ficando difícil afirmar o que poderia ocorrer considerando a semirreação da Equação 107. Contudo, experimentalmente foi visualizado a formação de microbolhas no cilindro de  $\text{Mg}^{\circ}$  durante todo o processo.

A Figura 14 apresenta o mesmo diagrama, mas considerando a diferença de potencial elétrico da placa.

Figura 33 – Diagrama de Pourbaix contendo o comportamento teórico das semirreações de equilíbrio da água e dos valores experimentais dos potenciais elétricos da placa ( $E_{\text{H placa}}$ ) versus o pH da água. ( $\blacktriangle$ )  $\text{Mg}^{\circ}$ , ( $\blacksquare$ )  $\text{Al}^{\circ}$ , ( $\circ$ )  $\text{Fe}^{\circ}$ , ( $\square$ )  $\text{Ni}^{\circ}$ , ( $\triangle$ )  $\text{Cu}^{\circ}$ , ( $\bullet$ )  $\text{Zn}^{\circ}$ . Linha 3 representa a redução do oxigênio à água, linha 4 representa a redução do próton a hidrogênio gasoso

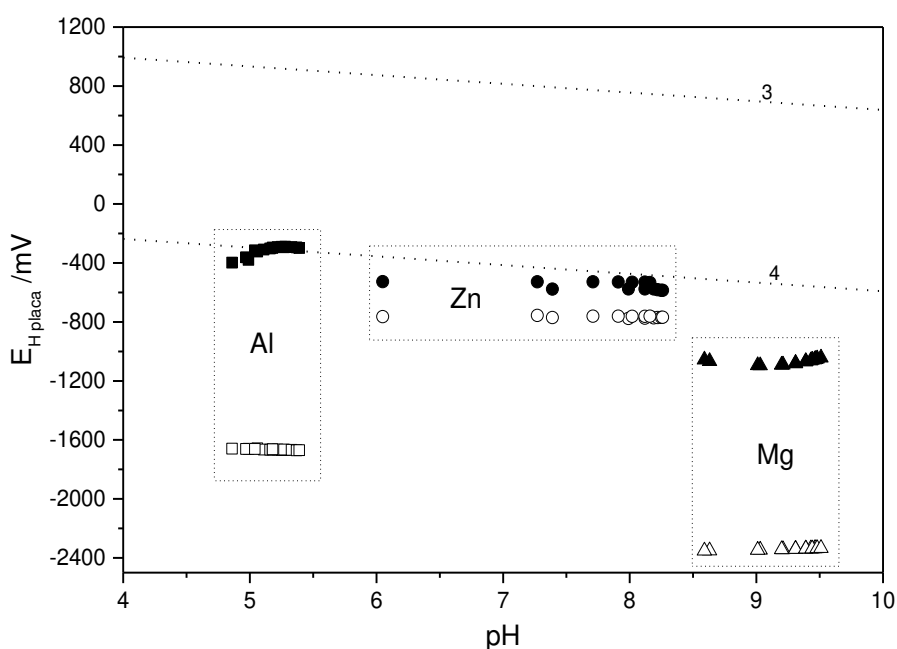


Fonte: O autor

O comportamento dos potenciais elétricos das placas/cilindro apresentados na Figura 33, mostram que em água a maioria dos metais segue a tendência esperada na ordem dos seus potenciais padrão de redução (Tabela 4), somente o zinco adquiriu valores de potenciais menores que o alumínio.

A Figura 34 apresenta o comportamento teórico esperado para o potencial da placa metálica, obtido aplicando a Equação 23 (p. 35) nas equações da Tabela 4 e as concentrações analíticas dos metais encontradas nos diferentes tempos durante os ensaios. Ressalta-se que somente nos ensaios com  $Mg^{\circ}$ ,  $Al^{\circ}$  e  $Zn^{\circ}$  foi detectado os íons metálicos em solução nas análises por absorção atômica.

Figura 34 – Diagrama de Pourbaix contendo o comportamento teórico dos potenciais elétricos de redução dos metais e o comportamento experimental dos potenciais elétricos obtidos da placa metálica ( $E_{H\text{ placa}}$ ) versus o pH da água. ( $\blacktriangle$ )  $Mg^{\circ}$  Experimental, ( $\triangle$ )  $Mg^{\circ}$  Teórico, ( $\blacksquare$ )  $Al^{\circ}$  Experimental, ( $\square$ )  $Al^{\circ}$  Teórico, ( $\bullet$ )  $Zn^{\circ}$  Experimental, ( $\circ$ )  $Zn^{\circ}$  Teórico



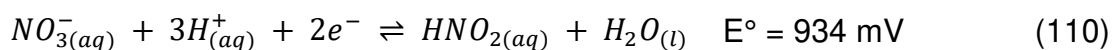
Fonte: O autor

Observa-se na Figura 15 que os comportamentos teórico e experimental são similares para o  $Zn^{\circ}$ , tendo divergências mais acentuadas entre os valores nos metais  $Al^{\circ}$  e  $Mg^{\circ}$ . Entretanto, essas diferenças são esperadas visto que o cálculo teórico foi feito de maneira simplista, e que as placas/cilindro não possuem 100% de pureza.

## 2.4.2. Ensaios com o ânion nitrato

O comportamento de soluções de  $\text{NO}_3^-$  com concentrações de 10 mmol  $\text{L}^{-1}$  e 100 mmol  $\text{L}^{-1}$  em contato com metais com valência zero foi estudado. A diferença de potencial entre as duas soluções, se houver uma redução eficiente para nitrito, deve ser de cerca de 28 mV.

Ainda que o nitrato possa ser reduzido a várias espécies químicas com Nox variando de -3 a +4, será mostrado uma linha tracejada que representa o potencial elétrico descrito pela equação de Peters-Nernst, para o equilíbrio de redução de nitrato a nitrito (Eq. 110), considerando-se concentração analítica de  $\text{NO}_3^-$  igual a 100 mmol  $\text{L}^{-1}$  e a de  $\text{NO}_2^-$  igual a 0,01 mmol  $\text{L}^{-1}$  e desconsiderando o efeito indireto do pH (efeito das frações). Com o aumento da concentração de nitrito e diminuição da concentração de nitrato no meio, o potencial elétrico da solução tende a diminuir, tornando o meio mais redutor.



### 2.4.2.1. Magnésio

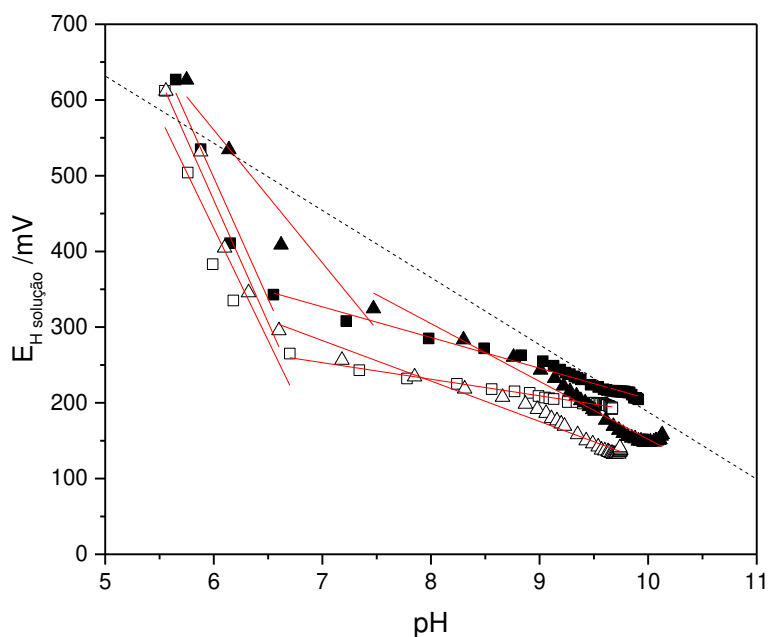
Na Figura 35 é mostrado o comportamento do potencial redox da solução em relação ao valor de pH para os ensaios utilizando  $\text{Mg}^\circ$ .

Observa-se uma grande variação no potencial redox no início da oxidação do metal (quando o pH também é menor), com uma inclinação ( $\Delta E/\Delta \text{pH}$ ) de cerca de 350 mV/década. A mudança no comportamento ocorreu a partir de cerca de pH 6,5 até cerca de pH 9,5, com uma inclinação da ordem de 50 mV/década. Nos valores de pH mais elevados, pode-se observar um comportamento similar com aquele previsto para um sistema  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ , com uma inclinação igual a 88,7 mV/década (referente à 1,5 vezes a inclinação Nernstiana) onde se observa um comportamento linear e potenciais menores que aqueles para o nitrito  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

O potencial mais baixo no final do processo observado para a solução contendo maior concentração de nitrato sugere uma maior eficiência na redução desse íon.

Não foi observada uma diferença elevada entre as condições anóxicas e óxicas. Isso pode significar em uma inibição da redução do gás oxigênio nas condições estudadas.

Figura 35 – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de  $Mg^0$ . (■) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico, (□) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico (▲) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (△) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas



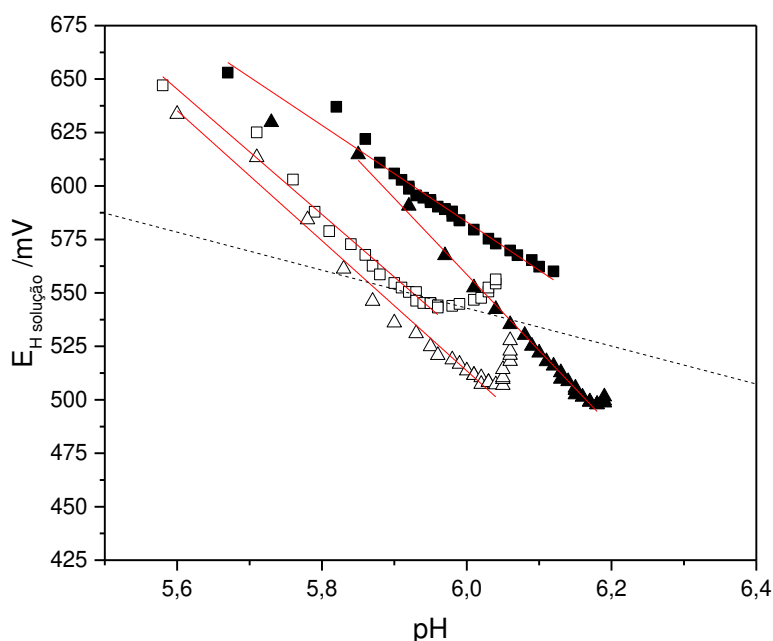
Fonte: O autor

É interessante observar que podem ocorrer, simultaneamente, mais de um processo redutivo na superfície do metal, explicando, por exemplo, a elevação do potencial redox próximo ao final do processo, quando o pH se mantém constante, como observado na solução sem a presença do nitrato no meio (Figura 31 A, p. 85), e que apenas a redução do próton (ou do gás oxigênio) ocorrem no meio.

### 2.4.2.2. Alumínio

Na Figura 36 é apresentado o gráfico de  $E_H$  versus pH para soluções de nitrato na presença do metal  $Al^0$ . Houve a redução do nitrato no meio, com a alteração significativa do comportamento da solução em relação à ausência do nitrato (Figura 31 B).

Figura 36 – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de  $Al^0$ . (■) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico, (□) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico (▲) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (△) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas



Fonte: O autor

Diferentemente do observado para o meio reacional em contato com  $Mg^0$ , observou-se uma diferença nos parâmetros obtidos para os meios óxicos e anóxicos. Esse comportamento pode ser explicado pela concentração do gás oxigênio no meio, que foi mantida constante junto com a redução desse gás paralelamente à do nitrato sobre a superfície do alumínio metálico ou pela oxidação do nitrito restituindo parte do nitrato oxidado.

As inclinações observadas variaram de  $236 \text{ mV/década}$  a  $362 \text{ mV/década}$ , sendo o valor dessa menor variação para a solução de  $NO_3^-$  a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico e a maior para a de  $NO_3^-$  a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico. Postula-

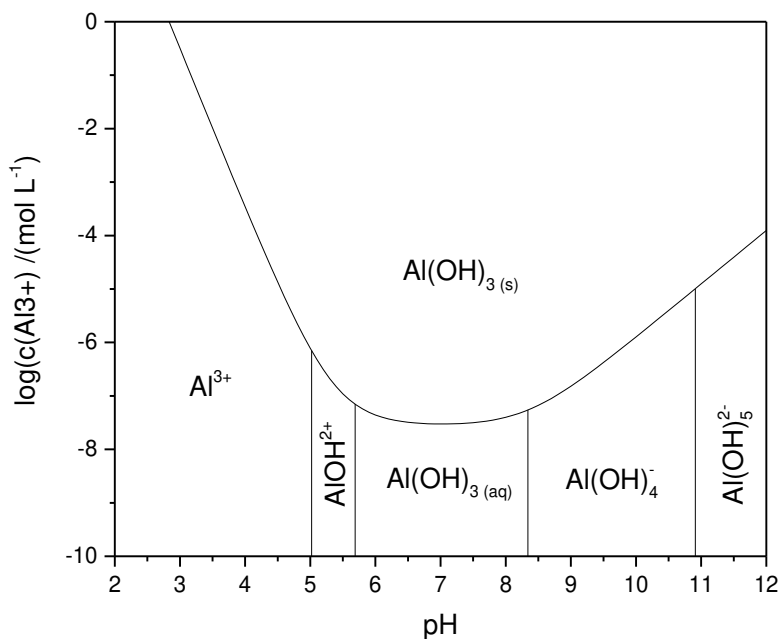
se que as maiores inclinações estão também associadas à uma maior oxidação da superfície metálica.

Os potenciais redox em meio óxicos foram mais elevados do que aqueles nos meios anóxicos, nas mesmas concentrações de nitrato inicial.

Assim como observado anteriormente em água, a superfície do alumínio parece ter sido passivada interrompendo o processo redox em valores de pH entre 6,0 e 6,2.

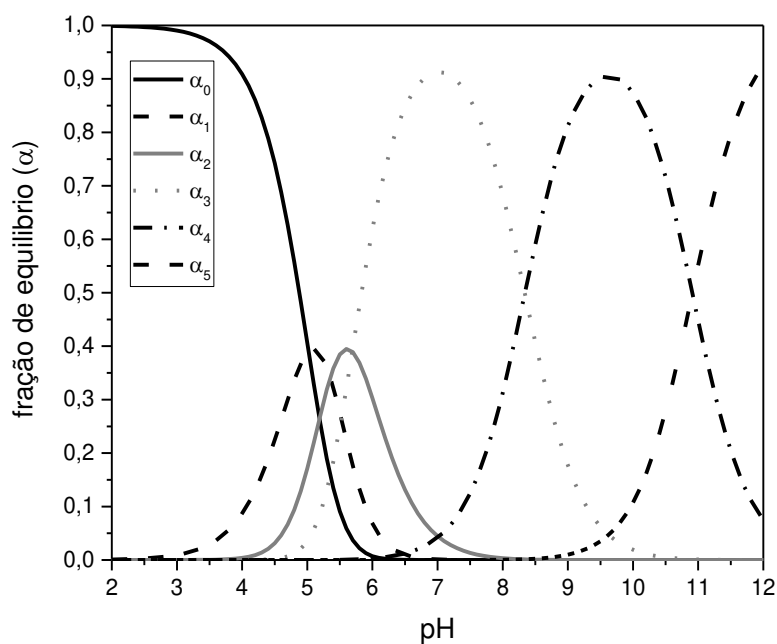
Na Figura 37 é apresentada a curva de solubilidade do alumínio na presença do seu hidróxido. As linhas verticais representam os valores de pH em que as frações de equilíbrio são iguais para as espécies apresentadas na figura, ou seja, as áreas sob a curva de solubilidade representam a predominância de cada espécie em solução. Devido aos valores de pKa próximos, o segundo hidroxocomplexo ( $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ) não predomina em nenhuma faixa de pH, como pode ser observado no diagrama de distribuição de espécies do sistema ácido-base de Bronsted do alumínio (Figura 38).

Figura 37 – Curva de Solubilidade do íon alumínio na presença do precipitado de hidróxido de alumínio a 25 °C e força iônica zero. As linhas verticais simbolizam o pH em que as frações de equilíbrio das espécies apresentadas são iguais



Fonte: Adaptado de EKBERG; BROWN, 2016, p. 796

Figura 38 – Diagrama de distribuição de espécies (em solução) do sistema alumínio (a 25 °C e força iônica zero)



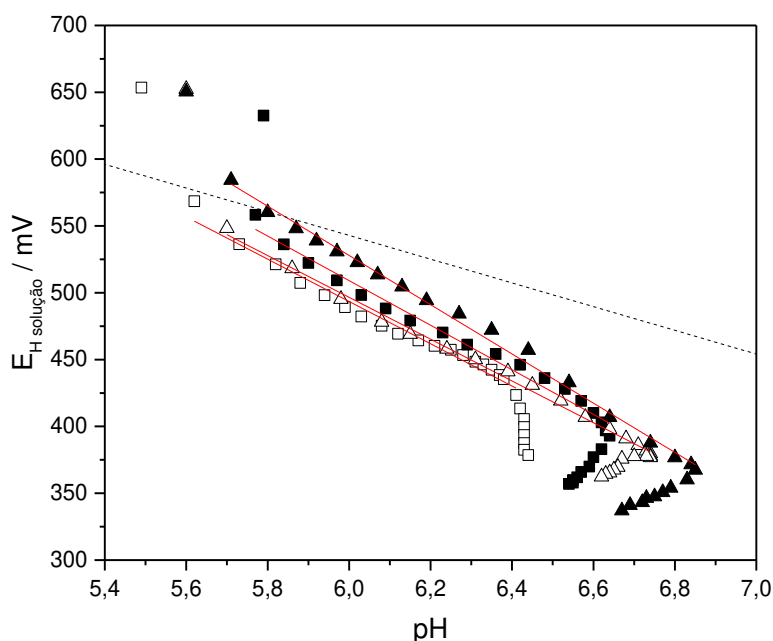
Fonte: O autor

Observa-se, portanto, que a região entre pH 5,7 e 8,3 onde o hidroxocomplexo neutro predomina, uma concentração de  $\text{Al}^{3+}$  da ordem de  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  no meio é suficiente para a formação de precipitado (Figura 37). Durante os ensaios visualizou-se pouquíssimos e pequenos flocos ao final dos ensaios, possivelmente sendo o hidróxido de alumínio precipitado.

### 2.4.2.3. Ferro

Na Figura 39 é mostrado como a presença de  $\text{Fe}^\circ$  em solução de  $\text{NO}_3^-$  influencia no valor de  $E_H$  e pH da solução.

Figura 39 – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de  $\text{Fe}^\circ$ . (■) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico, (□) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico (▲) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (△) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas



Fonte: O autor

Observa-se na Figura 39 que não há grandes diferenças de comportamento entre as soluções de 10 e  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ , tendo um  $\Delta E/\Delta \text{pH}$  que varia de  $145 \text{ mV/década}$  a  $176 \text{ mV/década}$ . Neste ensaio observa-se que o ambiente óxico e anóxico tem valores muito próximos, sendo difícil afirmar que realmente existem diferenças entre eles.

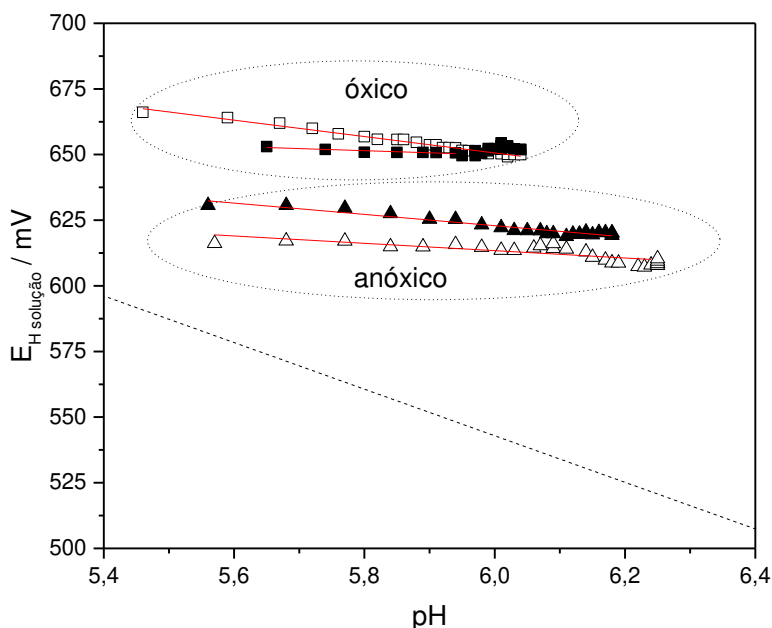
Também pode-se observar que para a solução de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  em meio óxico teve uma estabilização do pH em valores próximos de pH 6,4. E para a demais soluções observou-se ligeiras diminuições do valor de pH a partir de determinado ponto. Esses pontos (valores de pH) estão bem próximos do valor de  $\text{pKa}_3$  do  $\text{Fe}^{3+}$  que é 6,62, que é quando o hidroxocomplexo neutro de ferro começa a predominar no meio, e de fato observou-se a formação de

precipitado alaranjado durante o experimento, sendo no de 10 mmol L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em meio óxico foi o único que teve uma menor quantidade de precipitado observado entre eles. A formação desse hidroxocomplexo em maior quantidade pode ocasionar a diminuição do pH da solução, visto que para a formação do hidroxocomplexo há liberação de íons H<sup>+</sup> (Eq. 85, p.72).

#### 2.4.2.4. Níquel

Na Figura 40 é mostrada a influência da presença de Ni<sup>0</sup> em solução de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em meio óxico e anóxico. Nota-se que não se tem uma variação considerável da diferença de potencial da solução para uma mesma condição (óxica e anóxica), visto que as variações observadas são compatíveis com o erro do equipamento ( $\pm 2$  mV) e com a flutuação observada nesse tipo de medida. Sendo que para o ambiente óxico essa variação ficou entre 653 mV  $\pm$  4 mV e para o ambiente anóxico ficou entre 617 mV  $\pm$  7 mV. E o pH do meio variou muito pouco, tendo uma variação máxima de 0,7 década. Isso mostra que o Ni<sup>0</sup> praticamente não reage com a solução de nitrato.

Figura 40 – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de Ni<sup>0</sup>. (■) solução de nitrato a 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxico, (□) solução de nitrato a 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxico (▲) solução de nitrato a 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico, (△) solução de nitrato a 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas

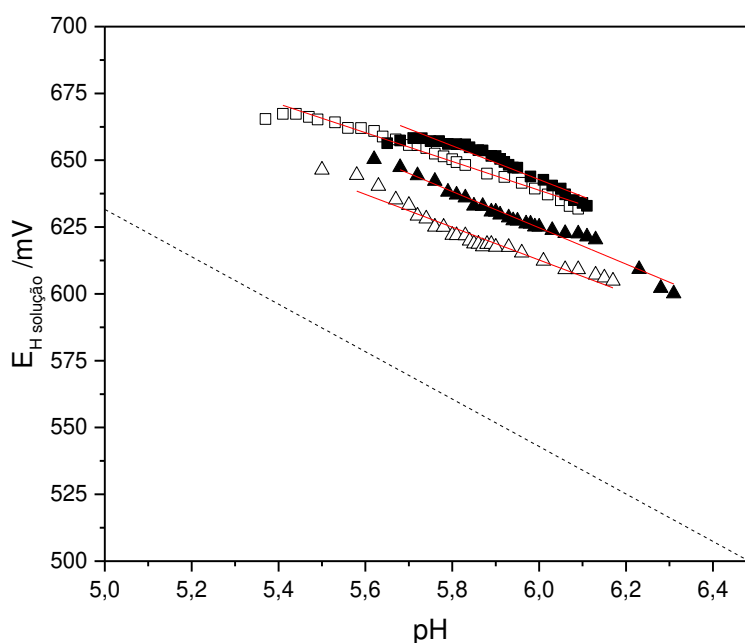


Fonte: O autor

### 2.4.2.5. Cobre

Na Figura 41 é apresentado o comportamento de diferença de potencial das soluções de nitrato em condições óxicas e anóxicas estudadas na presença de  $\text{Cu}^\circ$ . A diferença de potencial da solução de nitrato na presença de cobre teve uma variação de  $\Delta E/\Delta \text{pH}$  que ficou entre 55 mV/década a 93 mV/década, e mostrou um comportamento quase que constante durante todo o experimento, no qual se observa que a variação de pH influencia pouco na diferença de potencial, indicando que os processos redox que estão ocorrendo têm pouca participação direta dos prótons  $\text{H}^+$ .

Figura 41 – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de  $\text{Cu}^\circ$ . (■) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico, (□) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico (▲) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (△) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas

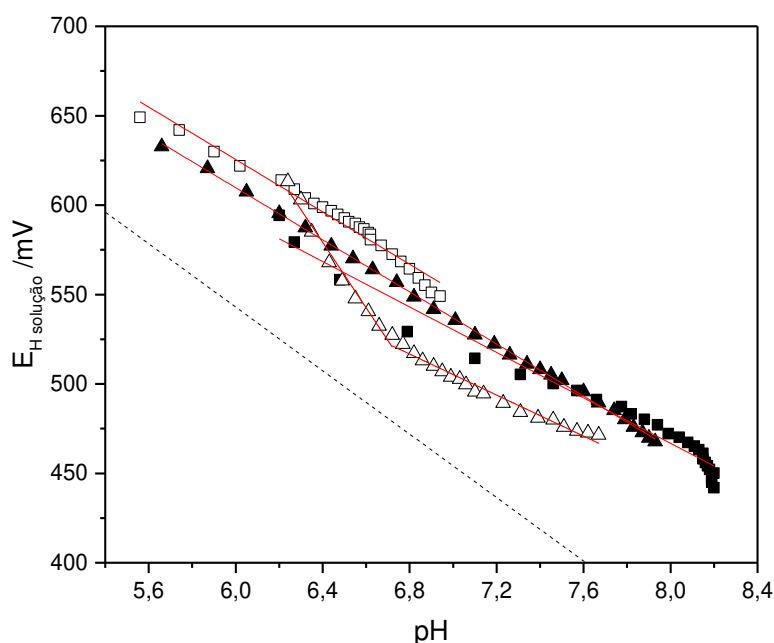


Fonte: O autor

### 2.4.2.6. Zinco

A Figura 42 apresenta o gráfico de comportamento da diferença de potencial da solução ( $E_H$ ) versus o valor de pH das soluções de nitrato em condições óxicas e anóxicas na presença de  $Zn^{0}$ .

Figura 42 – Gráfico do comportamento da diferença de potencial e do pH de soluções de nitrato na presença de  $Zn^{0}$ . (■) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico, (□) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico (▲) solução de nitrato a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (△) solução de nitrato a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico. As retas representam ajustes lineares em regiões de pH definidas



Fonte: O autor

No gráfico da Figura 42 é possível observar dois conjuntos de dados lineares, que são o  $NO_3^-$  a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico e o  $NO_3^-$  a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, ambos com um mesmo  $\Delta E/\Delta pH$  igual a  $73 \text{ mV/década}$ .

Já nas concentrações de  $NO_3^-$  a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico e o  $NO_3^-$  a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, o comportamento não foi tão linear. Para a obtenção de  $\Delta E/\Delta pH$  para esse conjunto de dados, optou-se por dividi-los em duas regiões com maior linearidade. Obtendo-se para a de  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico duas inclinações ( $\Delta E/\Delta pH$ ) iguais a  $48$  e  $106 \text{ mV/década}$ , vale ressaltar que somente nessa condição observou-se a formação de precipitado em solução. Na solução de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico obteve-se duas inclinações iguais a  $55$  e  $174 \text{ mV/década}$ . Isso indica que inicialmente as reações

redox quase não possuem participação direta dos prótons  $H^+$  e com o passar do tempo essa situação muda na ordem de 2 a 3 vezes mais.

### **2.4.3. Placas metálicas utilizadas nos ensaios em água e em soluções de nitrato.**

A determinação da pureza das placas/cilindro metálicos em relação aos respectivos metais foi realizada por meio de abertura das amostras e determinação por espectrometria de absorção atômica por chama. Vale ressaltar que em todas as amostras foram realizadas análises para os seis metais deste estudo. Os resultados obtidos para os metais de valência zero foram  $Al^0$  ( $84,66 \pm 0,60$  %),  $Fe^0$  ( $99,37 \pm 1,88$  %),  $Ni^0$  ( $105,44 \pm 1,54$  %),  $Cu^0$  ( $53,42 \pm 1,89$  %),  $Zn^0$  ( $88,29 \pm 3,63$  %) e  $Mg^0$  ( $93,04 \pm 0,42$  %). Destaca-se que em nenhuma das placas foi encontrado porcentagem acima de 0,5% dos demais metais.

### **2.4.4. Considerações da influência dos metais em soluções de nitrato.**

O potencial redox da solução de nitrato sofreu maiores alterações na presença dos metais  $Mg^0$ ,  $Al^0$  e  $Fe^0$  e  $Zn^0$ . Sendo, que dentre estes metais, somente o  $Zn^0$  não ultrapassou a linha de equilíbrio de redução de nitrato a nitrito no sentido de propiciar a formação de nitrito. Contudo, a partir das alíquotas recolhidas durante os ensaios com  $Zn^0$ , foi possível detectar nitrito utilizando o método de Griess-Ilosvay. Por outro lado, os metais  $Ni^0$  e  $Cu^0$  não alteraram consideravelmente o potencial redox das soluções de nitrato, assim como não aconteceu na ausência desse ânion.

Nos ensaios com  $Mg^0$ ,  $Al^0$  e  $Zn^0$  foi detectado nitrito, mas com  $Fe^0$  não foi detectado, apesar da diferença de potencial da solução ser propício para tal. Entretanto, pode ter ocorrido redução a amônia ou a nitrogênio, sendo ou não formado o nitrito como intermediário. (LIU; WANG, 2019; SUZUKI *et al.*, 2012).

Assim, dentre os metais estudados, aqueles que mostraram maior capacidade de redução de nitrato a nitrito foram  $Mg^0$ ,  $Al^0$  e  $Zn^0$ . Zhao *et al.* (2014) utilizaram partículas de  $Al^0$  catalisadas por Cu-Pd que conseguiam reduzir nitrato a nitrogênio, Ramavandi *et al.* (2011) utilizaram partículas de Mg-Cu na redução

de nitrato, sendo o maior produto dessa redução o amônio, e Liou *et al.* (2012) utilizaram partículas de Zn-Pd para a redução seletiva de nitrato a nitrogênio.

Uma vez que no processo de redução de nitrato por esses metais há produção de nitrito suficiente para ser quantificado, foi decidido estudar o uso de um destes metais para a redução seletiva e quantitativa de nitrato a nitrito no desenvolvimento de um método analítico para determinação de nitrato.

#### 2.4.5. Uso dos metais, Mg<sup>o</sup>, Zn<sup>o</sup> ou Al<sup>o</sup> para redução de nitrato.

A cinética de redução de nitrato a nitrito na superfície dos metais foi estudada quantificando-se o nitrito formado pelo método de Griess-Ilosvay. As curvas analíticas ( $Absorbância = B + S.c(NO_2^-)$ ) realizadas durante as análises de UV-Vis das soluções de nitrato tiveram os seguintes parâmetros: as sensibilidades analíticas ficaram entre 0,04343 a 0,04443 L  $\mu\text{mol}^{-1}$ , os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) entre 0,9986 a 0,9993 (N9 entre 2,84 a 3,12), os desvios padrão dos resíduos ( $s_{res}$ ) entre 0,0084 a 0,0118, os limites de detecção (LoD) foram de 0,36 a 0,50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , os limites de quantificação (LoQ) foram de 1,21 a 1,67  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e a resolução analítica (rA) com valores de 0,58 a 0,80  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

A faixa linearidade do método adotada foi de 1,7 a 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de nitrito, a resolução analítica variou de 0,58  $\mu\text{mol L}^{-1}$  a 0,80  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com isso optou-se por considerar que valores com variação menores que 0,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$  não podem ser diferidos pelo método de determinação de nitrito de Griess-Ilosvay.

A seguir são apresentados os dados obtidos para cada metal estudado.

##### 2.4.5.1. Alumínio

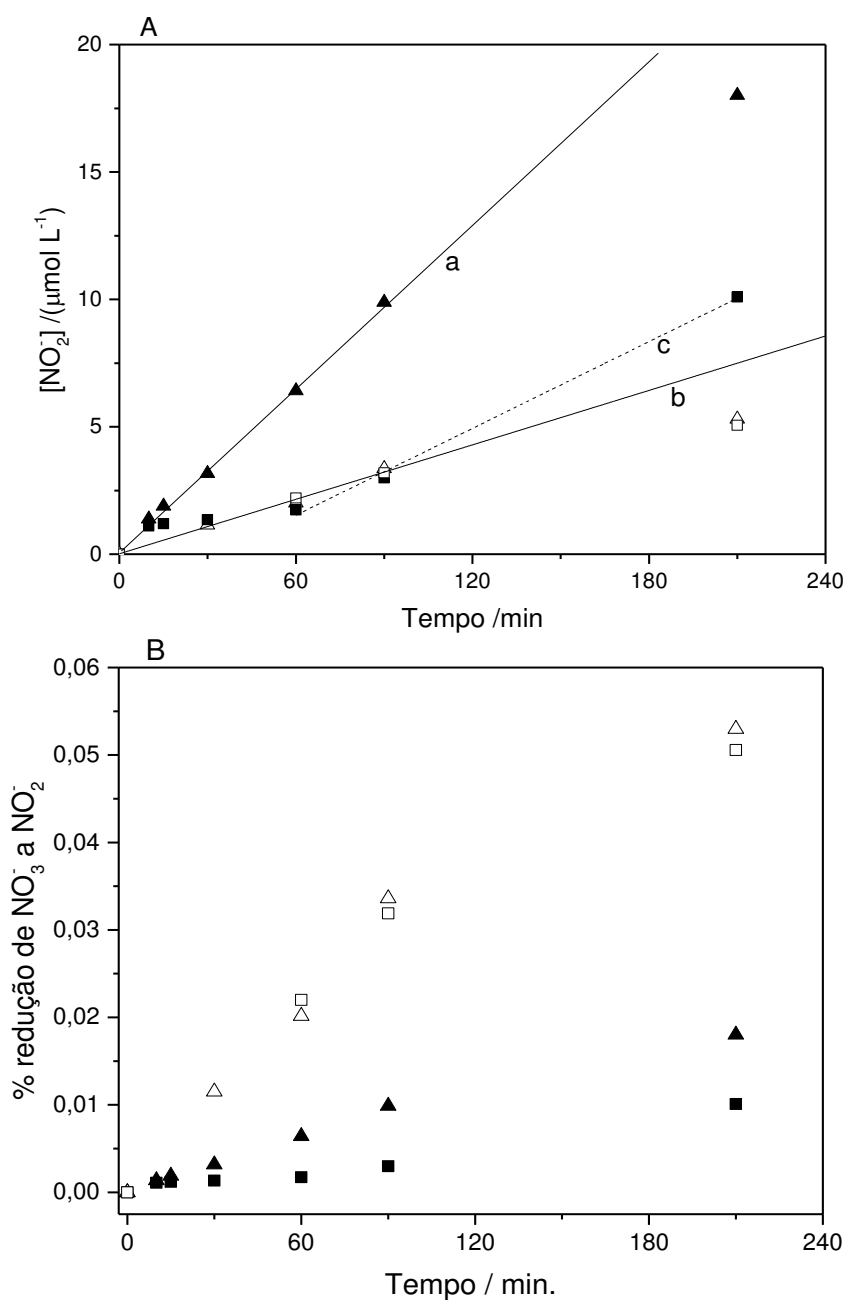
Na Figura 43A estão representados os valores das concentrações de nitrito formado pela redução do  $\text{NO}_3^-$  em nas soluções com concentrações de 10 e 100  $\text{mmol L}^{-1}$ , na presença da placa de Al<sup>o</sup> em função do tempo.

Observa-se, em meio anóxico, um comportamento quase-linear da concentração de nitrito formado em função do tempo em ambas concentrações de nitrato estudadas. Na Figura 43B é possível visualizar que, em concentrações mais baixas de nitrato, a eficiência de redução foi maior, sugerindo uma limitação de um dos reagentes para a concentração mais elevada de nitrato, ou seja, a superfície de alumínio, mantida constante nos ensaios com as duas concentrações de nitrato.

Em meio óxico, entretanto, a formação de um patamar (ou lag-fase) antes da formação de nitrito na solução de nitrato 100  $\text{mmol L}^{-1}$  e a ausência na solução de nitrato 10  $\text{mmol L}^{-1}$  sugere, baseado no fato da superfície do alumínio ter sido um fator limitante para concentração alta de nitrato em meio anóxico, que está

ocorrendo a redução concomitante do gás oxigênio na superfície do alumínio (e não a reação do gás oxigênio com o nitrito). Considerando uma taxa constante de consumo de oxigênio, a área “livre” de alumínio para a redução de nitrato em solução diluído ainda não é limitante para o processo cinético, o que ocorre com uma maior concentração de nitrato no meio.

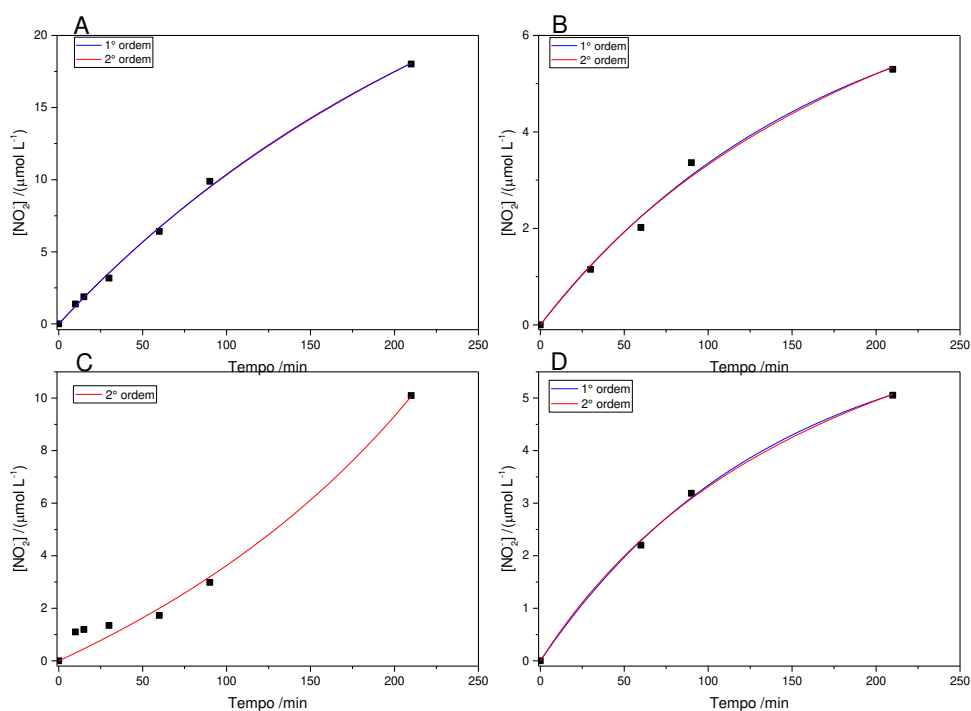
Figura 43 – Cinética de formação de nitrito a partir do nitrato em solução em contato com a placa de alumínio metálico com área de exposição de 49,6 cm<sup>2</sup>. (A) Concentrações de nitrito formado (B) Eficiência da redução soluções de nitrato. (■) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxico, (□) 10 mmol L<sup>-1</sup> meios anóxico, (▲) 100 mmol L<sup>-1</sup> meios anóxico, (△) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxico. Curvas (a) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio anóxico, início até 90 min; (b) 10 mmol L<sup>-1</sup> meios anóxico, início até 90 minutos; (c) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxico, a partir de 60 minutos



Fonte: O autor

Foi realizado o ajuste de modelos cinéticos nas diferentes condições, utilizando o modelo de pseudo primeira ordem e o de pseudo segunda ordem.(Figura 44).

Figura 44 – Ajustes dos modelos cinéticos para redução de nitrato a nitrito utilizando  $Al^0$  (com área de exposição de  $49,6 \text{ cm}^2$ ) nas seguintes soluções de nitrato: (A)  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (B)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (C)  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico, (D)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico



Fonte: O autor

As informações contidas nos gráficos da Figura 44 são apresentadas na Tabela 5 a seguir. Sendo  $k_1$  a constante de velocidade de 1º ordem,  $k_2$  a constante de velocidade de 2º ordem,  $R^2$  o coeficiente de determinação e  $s_{res}$  o desvio padrão dos resíduos.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo 1° e 2° ordem para redução de nitrato a nitrito utilizando Al°

Condições	Pseudo 1° ordem			Pseudo 2° ordem		
	k <sub>1</sub> /10 <sup>-4*</sup>	R <sup>2</sup>	S <sub>res</sub> /μmol L <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> /10 <sup>-4**</sup>	R <sup>2</sup>	S <sub>res</sub> /μmol L <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a 100 mmol L <sup>-1</sup> com N <sub>2</sub>	37,6	0,99 8	0,27	0,399	0,99 8	0,29
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a 10 mmol L <sup>-1</sup> com N <sub>2</sub>	59,4	0,99 0	0,21	3,30	0,98 9	0,22
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a 100 mmol L <sup>-1</sup> com ar	NTA	NTA	NTA	1,40	0,97 5	0,54
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a 10 mmol L <sup>-1</sup> com ar	72,4	0,99 8	0,08	5,23	0,99 8	0,10

\* min<sup>-1</sup>, \*\*mol<sup>-1</sup>Lmin<sup>-1</sup>, NTA = Não teve ajuste

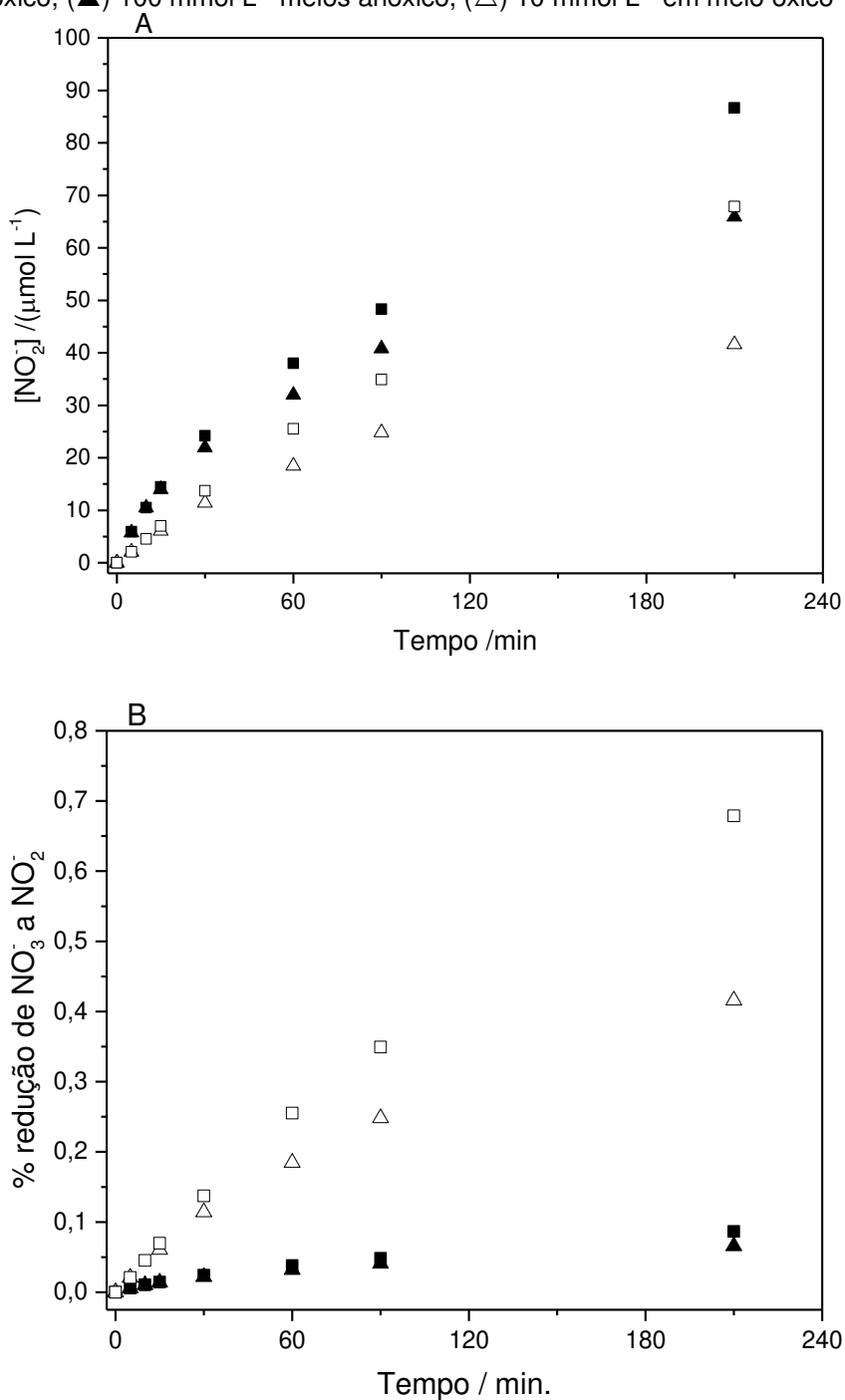
Ambos modelos apresentaram um bom ajuste para todos casos (considerando os coeficientes de determinação e os desvios padrão de resíduos), com exceção para o meio óxico com 100 mmol L<sup>-1</sup> de nitrato, devido ao patamar formado e ao pequeno número de dados além dessa região. Do ponto de vista químico-estatístico, não é possível decidir qual modelo é mais adequado para descrever o fenômeno. Será necessário um maior número de ensaios, incluindo a variação da área de alumínio para que o modelo cinético mais adequado ao processo seja selecionado.

A Tabela 5 mostra que em concentrações menores de nitrato a constante cinética da reação é maior, com isso há uma maior redução de nitrato a nitrito no mesmo intervalo de tempo. Comparando-se as situações com mesma concentração de nitrato, neste caso a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a 10 mmol L<sup>-1</sup>, constata-se paradoxalmente que para o Al° em meio óxico, a constante cinética de formação de nitrito maior, indicando que a presença de oxigênio poderia acelerar a reação de redução de nitrato utilizando Al°.

### 2.4.5.2. Magnésio

Os resultados da redução de nitrato a nitrito, obtidos para os ensaios com Mg são apresentados na Figura 45.

Figura 45 – Cinética de formação de nitrito a partir do nitrato em solução em contato com cilindro de magnésio metálico com área de exposição de 22,8 cm<sup>2</sup>. (A) Concentrações de nitrito formado (B) Eficiência da redução soluções de nitrato. (■) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxico, (□) 10 mmol L<sup>-1</sup> meios anóxico, (▲) 100 mmol L<sup>-1</sup> meios anóxico, (△) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxico

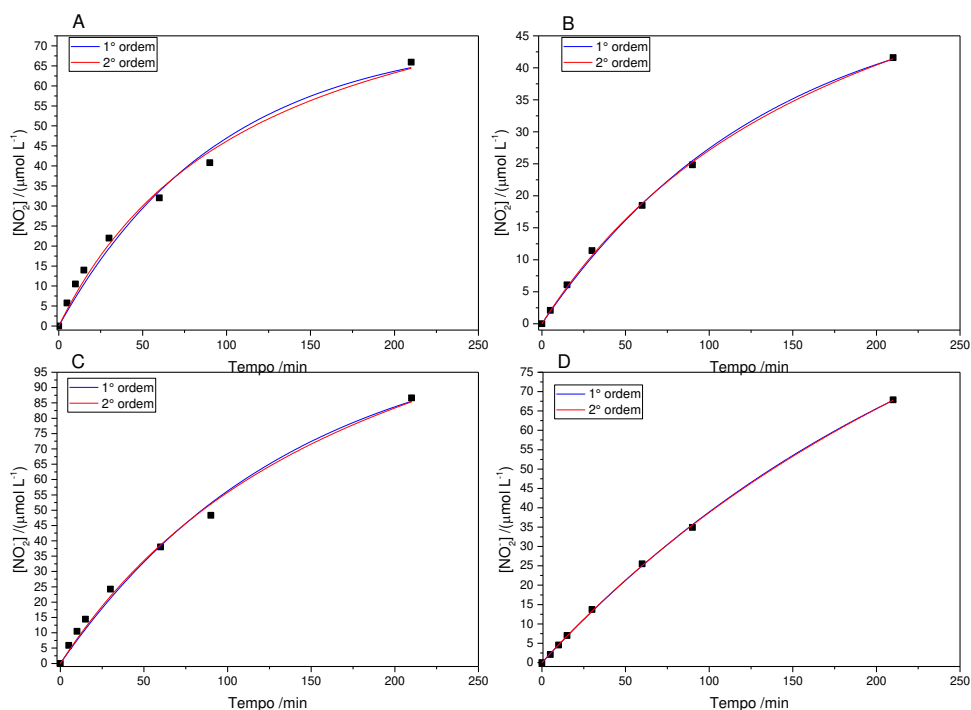


Fonte: O autor

Pode-se observar que ocorreu uma menor variação entre as condições óxicas e anóxicas em comparação aos resultados com  $\text{Al}^\circ$ , sugerindo uma menor taxa de redução do gás oxigênio nessa superfície. Além disso, a superfície utilizada de magnésio mostrou-se mais eficiente para a redução do nitrato a nitrito em relação ao  $\text{Al}^\circ$ .

Observa-se novamente que em concentrações menores de nitrato tem-se uma maior porcentagem de redução de nitrato a nitrito (Figura 45B), conforme observado para a superfície de alumínio. Assim, sugere-se também que a quantidade de  $\text{Mg}^\circ$  disponibilizada é um limitante na reação em solução com uma concentração de  $\text{NO}_3^-$  igual a  $100 \text{ mmol L}^{-1}$ . O ajuste dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são apresentados na Figura 46.

Figura 46 – Ajustes dos modelos cinéticos para redução de nitrato a nitrito utilizando  $\text{Mg}^\circ$  (com área de exposição de  $22,9 \text{ cm}^2$ ) nas seguintes soluções de nitrato: (A)  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (B)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (C)  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico, (D)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxico



Fonte: O autor

Assim como ocorreu para o sistema contendo alumínio metálico, ambos modelos se ajustaram muito bem aos dados experimentais (Tabela 6) em todas as condições.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo 1° e 2° ordem para redução de nitrato a nitrito utilizando Mg°

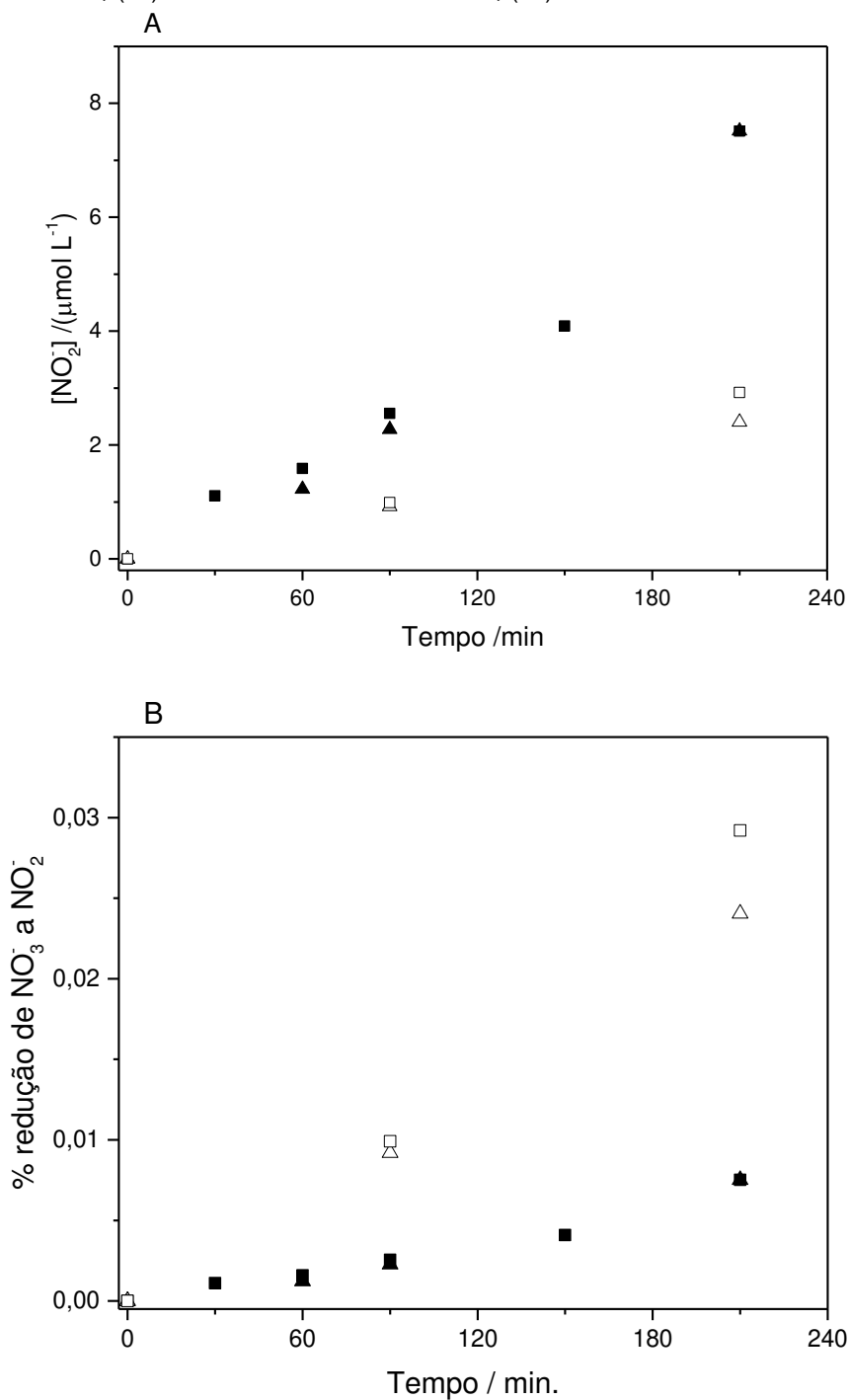
Condições	Pseudo 1° ordem			Pseudo 2° ordem		
	k <sub>1</sub> /min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	S <sub>res</sub> /μmol L <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> /10 <sup>-4**</sup>	R <sup>2</sup>	S <sub>res</sub> /μmol L <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a 100 mmol L <sup>-1</sup> com N <sub>2</sub>	0,0103	0,982	2,892	0,8541	0,989	2,332
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a 10 mmol L <sup>-1</sup> com N <sub>2</sub>	0,0073	0,998	0,619	0,6488	0,999	0,452
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a 100 mmol L <sup>-1</sup> com ar	0,0072	0,990	2,838	0,3136	0,992	2,484
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a 10 mmol L <sup>-1</sup> com ar	0,0038	0,999	0,415	0,1059	0,999	0,366

\*\*mol<sup>-1</sup>Lmin<sup>-1</sup>

### 2.4.5.3. Zinco

Os resultados obtidos para os ensaios com Zn<sup>0</sup> são apresentados na Figura 47.

Figura 47 – Cinética de formação de nitrito a partir do nitrato em solução em contato com placa de zinco metálico com área de exposição de 63,4 cm<sup>2</sup>. (A) Concentrações de nitrito formado (B) Eficiência da redução soluções de nitrato. (■) 100 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido, (□) 10 mmol L<sup>-1</sup> meios anódico, (▲) 100 mmol L<sup>-1</sup> meios anódico, (△) 10 mmol L<sup>-1</sup> em meio óxido



Fonte: O autor

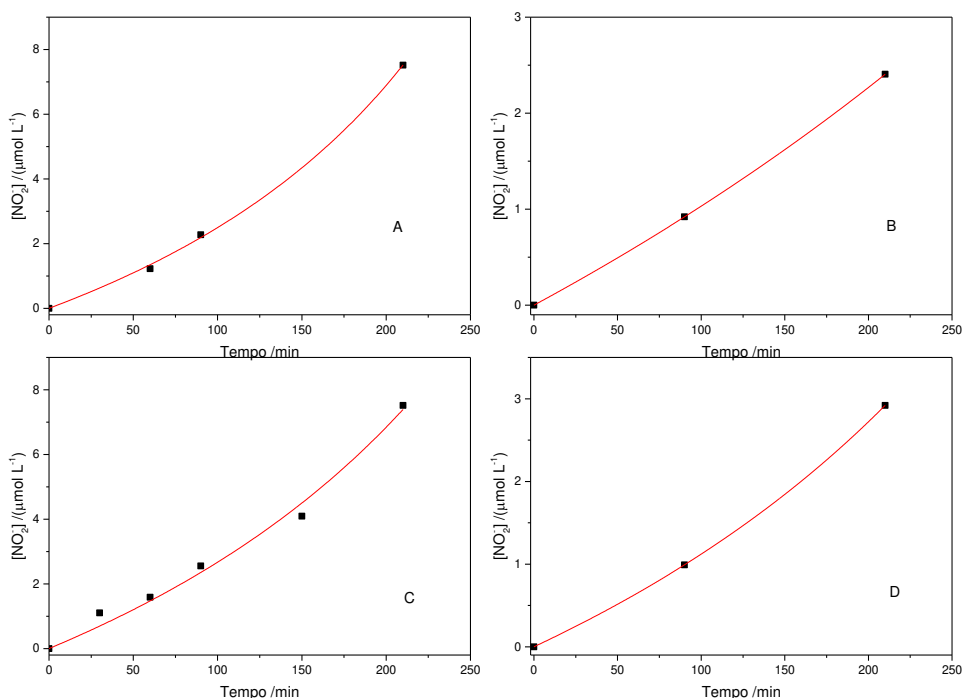
Diferentemente das superfícies de magnésio e alumínio, a presença de gás oxigênio não alterou a taxa de formação de nitrito sobre a superfície de zinco.

A eficiência da redução foi da mesma ordem de grandeza daquela observada para o alumínio, e a limitação da área também foi observada (Figura 47 B)

O perfil das curvas de redução do nitrato a nitrito sobre a superfície de zinco foi distinto daquelas observadas para o alumínio e magnésio. Esse perfil sugere a formação de um intermediário que pode facilitar a reação, similar a uma reação auto catalítica, como por exemplo, radicais livres, ou mesmo a alteração de pH durante a reação.

Em alguns ensaios com zinco a quantidade de pontos que se detectou nitrito foram poucos, mesmo assim optou-se por realizar ajustes de modelos cinéticos, sendo que somente o de pseudo segunda ordem conseguiu se ajustar. Assim, os gráficos com os ajustes são mostrados na Figura 48.

Figura 48 – Ajustes do modelo cinético de pseudo segunda ordem para a redução de nitrato a nitrito utilizando  $Zn^0$  (com área de exposição de  $63,4 \text{ cm}^2$ ) nas seguintes soluções de nitrato: (A)  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (B)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio anóxico, (C)  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxido, (D)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio óxido



Fonte: O autor

Os parâmetros de ajuste do modelo de pseudo segunda ordem são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos pelos ajustes do modelo cinéticos de pseudo 2° ordem

Condições	Pseudo 2° ordem		
	$k_2/10^{-4} \text{ mol}^{-1}\text{Lmin}^{-1*}$	$R^2$	$s_{\text{res}}/\mu\text{mol L}^{-1}$
$\text{NO}_3^-$ a 100 mmol L <sup>-1</sup> com N <sub>2</sub>	2,42	0,999	0,1073
$\text{NO}_3^-$ a 10 mmol L <sup>-1</sup> com N <sub>2</sub>	0,733	1**	$1,11 \times 10^{-16}$
$\text{NO}_3^-$ a 100 mmol L <sup>-1</sup> com ar	1,50	0,989	0,6771
$\text{NO}_3^-$ a 10 mmol L <sup>-1</sup> com ar	2,36	1**	$4,57 \times 10^{-16}$

\*\*N=3

Nos ensaios com zinco o nitrito foi detectado somente em tempos maiores, e dessa maneira foram obtidos poucos dados para um ajuste confiável do modelo de regressão não linear. Portanto, utilizou-se apenas o modelo cinético de pseudo segunda ordem para explicar os dados. Nessa situação os valores das constantes podem ser interpretados apenas como uma tendência, na comparação das constantes entre si.

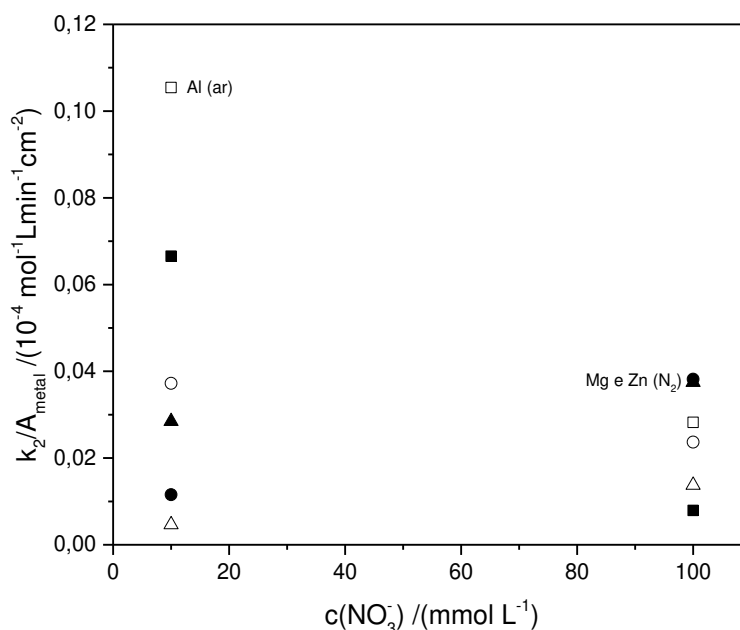
### 2.4.6. Comparação entre Magnésio, Alumínio e Zinco como redutores de $\text{NO}_3^-$ .

Na Figura 49 são comparadas as constantes cinéticas dos modelos de pseudo segunda ordem divididas pela área de exposição do metal em função da concentração de nitrato. Essa correção pela área geométrica está diretamente associada a um modelo cinético (Eq. 111) em que a quantidade de metal com valência zero influencia a taxa da reação (Eq. 112).

$$\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = k_1[\text{NO}_3^-]^2\{M^0\} = k_{obs} [\text{NO}_3^-]^2 \quad (111)$$

$$k_{obs} = k_1\{M^0\} \Rightarrow k_1 = \frac{k_{obs}}{\{M^0\}} \quad (112)$$

Figura 49 – Comportamento da razão da constante cinética de pseudo segunda ordem e da área de exposição do metal em função da concentração inicial de nitrato ((▲)  $\text{Mg}^0$  em meio anóxico, (■)  $\text{Al}^0$  em meio anóxico, (●)  $\text{Zn}^0$  em meio anóxico, (△)  $\text{Mg}^0$  em meio óxico, (□)  $\text{Al}^0$  em meio óxico, (○)  $\text{Zn}^0$  em meio óxico)



Fonte: O autor

Observa-se que para  $\text{Mg}^0$  e  $\text{Zn}^0$ , a constante cinética obtida é razoavelmente constante com a concentração de nitrato, sugerindo que o modelo cinético proposto explica os dados experimentais. Entretanto, para o alumínio, a diminuição da constante  $k_1$  com o aumento da concentração de nitrato sugere que o modelo não é adequado, seja porque a área efetiva foi muito

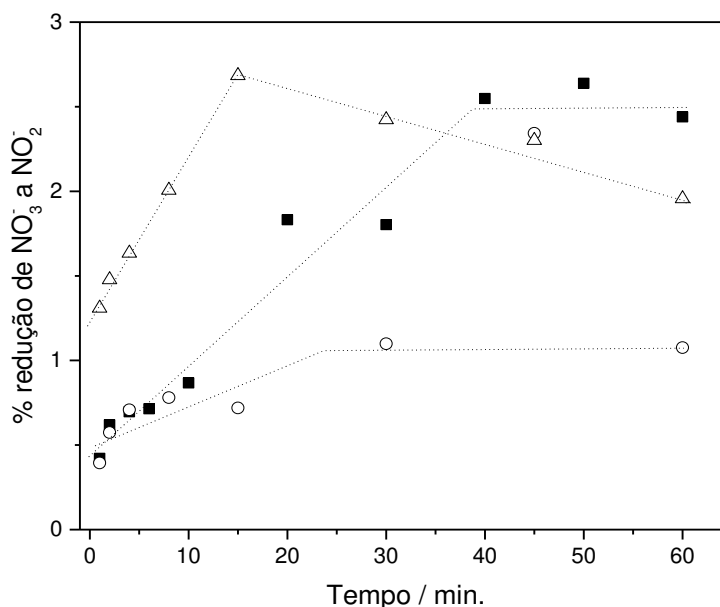
diferente da área geométrica (ou pelo menos não se manteve proporcional) ou pelo modelo ajustado.

#### 2.4.7. Influência do valor de pH no uso de Al<sup>0</sup> para redução de nitrato a nitrito.

Em meio ácido a reação de redução não ocorreu durante o tempo de reação proposto (60 min), por isso optou-se por trabalhar em valores mais altos entre pH 9,0 e 13,0). Esses resultados são apresentados na Figura 50.

Nos ensaios em pH  $\approx$  13 não foi possível realizar a reação de Griess, visto que, ao diminuir o pH do meio para ocorrer a reação de Griess, ocorria a formação do precipitado gelatinoso de Al(OH)<sub>3(s)</sub>. O meio fortemente alcalino favoreceu a oxidação do alumínio metálico com a predominância dos hidroxocomplexos aniônicos. A concentração analítica de alumínio no meio, portanto, foi maior que a solubilidade do hidróxido de alumínio no pH do método Griess.

Figura 50 – Gráfico da porcentagem de redução de nitrato a nitrito utilizando Al<sup>0</sup> nas seguintes soluções: (○) pH=9,01, (△) pH=9,99, (■) pH=11,58. As linhas tracejadas foram adicionadas apenas para facilitar a visualização do comportamento observado



Fonte: O autor

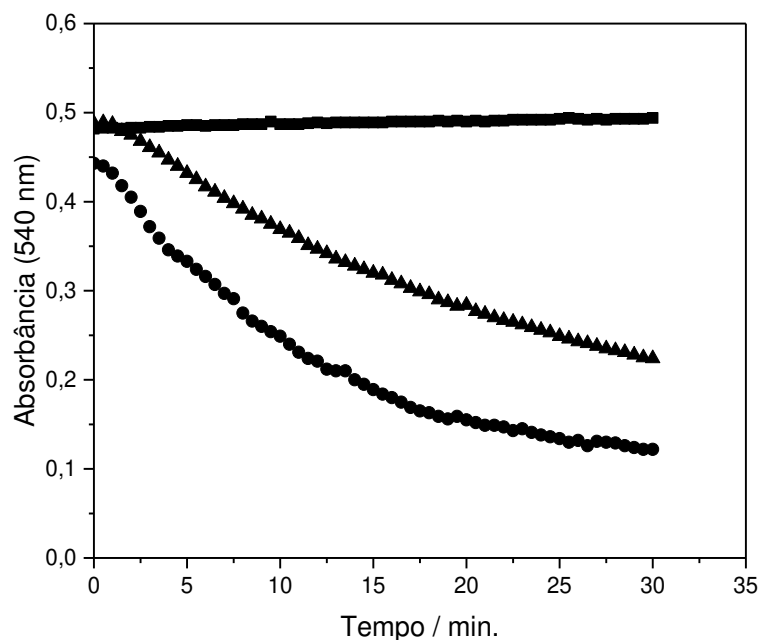
Observa-se um aumento da cinética de redução do nitrato de pH ao redor de 9. para 10, mas também uma possível redução do nitrito formado após cerca de 15 minutos. Em pH 11,0, entretanto, a cinética é mais lenta, mas não há a redução do nitrito, obtendo-se a mesma eficiência máxima que no pH 10.

#### 2.4.8. Degradação do diazocomposto formado na reação de Griess utilizando Al<sup>0</sup>.

Neste estudo avaliou-se a possibilidade de realizar a redução do nitrato em solução aquosa na presença do reagente de Griess.

Os ensaios foram realizados com solução de 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{NO}_2^-$  nas quais foram adicionadas reagente de Griess para que ocorresse a formação do diazocomposto e posteriormente adicionada a placa de Al<sup>0</sup>. Na Figura 51 é apresentada a absorbância monitorada durante 30 minutos no comprimento de onda igual a 540 nm.

Figura 51 – Valores de absorbância do diazocomposto, produto da reação do reagente de Griess com o nitrito nas seguintes condições: (■) Branco, sem presença da placa de Al<sup>0</sup>, (▲) Presença da placa de Al<sup>0</sup> após 30 minutos do início da reação de Griess, (●) Presença da placa de Al<sup>0</sup> logo após início da reação de Griess



Fonte: O autor

Observa-se uma rápida degradação do diazocomposto pelo alumínio. Assim, não é possível realizar as duas reações concomitantemente, ou seja, realizar a redução do nitrato e a formação do diazocomposto ao mesmo tempo, o que simplificaria o protocolo de análise.

#### 2.4.9. Estudo da utilização de cobre como catalisador na reação de redução de $\text{NO}_3^-$ a $\text{NO}_2^-$ .

Foi realizado o estudo da influência da presença de cobre sobre a superfície do alumínio sobre a redução de nitrato a nitrito.

Inicialmente realizou-se um teste com solução com  $\text{CuSO}_4$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  a temperatura ambiente, contudo a deposição de cobre na placa foi muito lenta e não ocorria a formação de um filme homogêneo. Assim, optou-se por testar com a solução em temperatura próxima a ebulição ( $90$  a  $95^\circ\text{C}$ ), e nessa condição observou-se a formação rápida do filme de cobre, mas que não ficava bem aderido a placa de alumínio (se desprendia durante a reação de redução de  $\text{NO}_3^-$ ).

Desta maneira, utilizou-se solução de  $\text{CuSO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e o pH ajustado para  $12,5$  utilizando  $\text{NaOH}$ . O objetivo de adicionar o EDTA foi auxiliar na deposição mais homogênea do cobre (metálico ou óxido de cobre(I)) sobre o alumínio metálico, pela complexação do íon cobre(II) e assim garantir uma redução mais lenta do cobre sobre a superfície, permitindo um rearranjo dos átomos na superfície metálica e garantindo, assim, um filme mais homogêneo. (Eq. 113).

À medida que o  $\text{Cu}^{2+}$  livre é consumido, a concentração de EDTA livre ( $\text{Y}^{4-}$ ) no meio vai aumentando e possibilitando complexação do  $\text{Al}^{3+}$  (Eq. 114) que vai sendo liberado, evitando a formação do hidróxido de alumínio em solução.



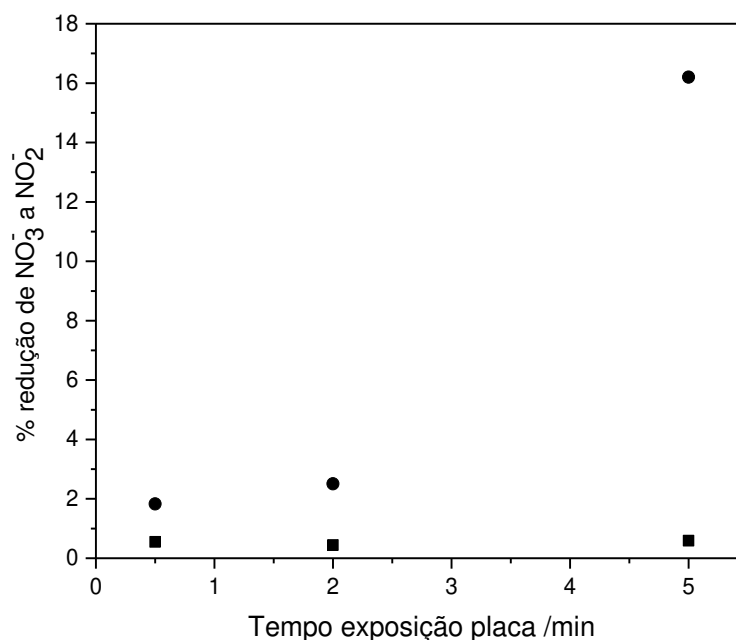
Onde as constantes de formação foram obtidas de Harris (2015).

O cobre é usualmente utilizado como catalisador ou mediador redox em reações de degradação redutiva, inclusive para nitrato com cádmio metálico.

Vale ressaltar, que estudos mais recentes mostram que o efeito catalítico observado é devido ao Cu(I), na forma de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , e não ao  $\text{Cu}^0$  (CRUZ, 2019; DE SOUSA *et al.*, 2019).

Variou-se o tempo de exposição da placa de alumínio a essa solução. Após o tempo de exposição a placa foi mergulhada (após ser lavada) em uma solução de  $\text{NO}_3^-$   $400 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $\text{NaOH}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 52).

Figura 52 – Efeito do tempo e da temperatura de deposição de cobre na superfície de  $\text{Al}^0$  utilizando solução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 12,5) e posterior utilização da placa de  $\text{Al}^0$  com filme de Cu na redução de nitrato a nitrito. (■) cerca  $25^\circ\text{C}$ , (●) cerca de  $95^\circ\text{C}$  (ebulição)



Fonte: O autor

Os ensaios mostraram que a temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ), o filme de cobre formado não foi muito homogêneo e os resultados, apresentados na Figura 52 mostraram que não ocorreu um efeito catalítico desejado. Para a deposição a temperatura de ebulição da solução ( $90^\circ$  a  $95^\circ\text{C}$ ) observou-se a formação de um filme homogêneo e a aumento da redução de nitrato a nitrito, de até 2,5%, para cerca de 16%. Assim, optou-se por realizar a deposição de cobre em alumínio sob temperatura de ebulição.

## 2.5. Conclusões

Foi estudado o comportamento do potencial redox ( $E_H$ ) e do pH da solução na presença de superfícies metálicas ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Zn^0$ ,  $Ni^0$  e  $Cu^0$ ). As duas últimas superfícies não causaram alteração desses parâmetros. Os demais causaram tanto a diminuição do potencial redox quanto o aumento do pH. O aumento do pH foi atribuído à produção de hidroxilas durante a redução do gás oxigênio (talvez formando peróxido de hidrogênio) e controlado pela formação de hidroxocomplexos dos metais e consequente tamponamento. A formação de seus hidróxidos na superfície foi responsável pela estabilização do potencial redox e da independência em relação ao pH do meio. A variação do potencial redox foi associada qualitativamente ao fluxo de elétrons devido à formação de uma pilha no meio e assim à existência de um sobrepotencial, responsável pela taxa de oxidação da superfície metálica.

A redução do nitrato a nitrito na superfície desses metais também foi estudada. Nem o  $Ni^0$  nem o  $Cu^0$  reduziram o nitrato a nitrito nas condições estudadas. O  $Fe^0$  também não reduziu o nitrato a nitrito, mas possivelmente o reduziu a amônio ou gás nitrogênio. Os metais  $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Zn^0$ , foram capazes de fazer essa redução.

Foram estudados o comportamento cinético desses três últimos metais na redução do nitrato a nitrito, monitorando-se o último com auxílio da reação de Griess. O  $Mg^0$  foi mais eficiente, seguido do  $Al^0$  e do  $Zn^0$ . A superfície do  $Al^0$  mostrou maior eficiência para a redução do oxigênio, competindo com a redução do nitrato. Na superfície de  $Mg^0$  essa competição foi menor e não foi observada para o  $Zn^0$ .

Tanto os modelos de pseudo primeira-ordem quanto de pseudo segunda-ordem foram satisfatórios para explicar a cinética de redução do nitrato sobre a superfície do  $Mg^0$  e  $Al^0$ . Para o  $Zn^0$  só foi possível obter a tendência das constantes cinéticas de pseudo segunda-ordem, devido ao pequeno número de dados experimentais adequados.

A utilização do alumínio na redução de nitrato a nitrito mostrou-se mais eficiente em valores de pH iguais a 10 ou maiores. O uso de cobre depositado na superfície do  $Al^0$  (na forma de  $Cu^0$  ou  $CuO$ ) foi eficiente como catalisador ou mediador redox, aumentando a porcentagem de redução do nitrato a nitrito de,

no máximo, 0,05% para superfície Al<sup>0</sup> para 16% com o filme de Cu sobre a superfície do alumínio. Esses resultados permitem o uso desse sistema para a redução quantitativa de nitrato a nitrito em um possível método analítico para o nitrato, monitorando-se o nitrito formado.

Portanto o Al<sup>0</sup> com filme de Cu se mostra um bom candidato para a substituição do Cd no método para determinação de nitrato.

**Capítulo 3: Determinação espectrofotométrica de nitrato em água com o método Griess-Ilosvay usando um método verde de redução**

### 3.1. Introdução

O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é um importante ânion que está presente, de forma natural ou artificial, em diversos produtos do cotidiano (BAHADORAN *et al.*, 2016; CHETTY; PRASAD, 2016; CUMPSTEY *et al.*, 2020; KALAYCIOĞLU; ERIM, 2019; MÜNZEL; DAIBER, 2018; RASHID *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2019). Devido à sua baixa reatividade, os resíduos gerados na fabricação e no uso desses produtos industrializados chegam aos corpos d'água (BUROW *et al.*, 2010; PEROVIĆ *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2014) sendo que o excesso de nitrato no ambiente pode causar danos ambientais e à saúde humana (ALAH; MUKHOPADHYAY, 2018; CHETTY; PRASAD, 2016; ZHANG *et al.*, 2014). Em função disso ele passou a ser considerado como indicador ambiental de poluição antrópica (SAH, 1994; SINGH *et al.*, 2019).

Diversas técnicas tem sido descritas para a quantificação desse ânion em diferentes matrizes ambientais, usando diferentes técnicas, dentre elas: cromatografia de íons (ITO *et al.*, 2005), cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CAMPANELLA; ONOR; PAGLIANO, 2017), voltametria (MASSAH; ASEFPOUR VAKILIAN, 2019), espectroscopia de infravermelho (DU; YE; DONG, 2019), espectrometria de absorção atômica (ROOHPARVAR *et al.*, 2018), espectrofotometria de UV-Vis (CAUSSE *et al.*, 2017; VALIENTE; GÓMEZ-ALDAY; JIRSA, 2019), etc. (WANG *et al.*, 2017). Desses, o método espectrofotométrico de Griess-Ilosvay é um dos mais utilizados para determinação de nitrato, por ser robusto, simples, barato e seletivo (WANG *et al.*, 2017). Esse método se baseia na redução de nitrato a nitrito, com posterior quantificação desse nitrito a partir de uma reação de diazotação.

A reação de diazotação proposta por Peter Griess (1879) para a síntese de corantes foi modificada por Ilosvay (1889) para determinação de nitrato, por meio de sua redução com zinco metálico. Posteriormente, o nitrito foi derivatizado com o 1-naftilamina e ácido sulfanílico, em meio tampão acetato, formando um diazocomposto de coloração púrpura que absorve radiação em 540 nm. (IVANOV, 2004).

Diversos métodos passaram a utilizar o reagente de Griess-Ilosvay, como o descrito por Mullin and Riley (1955) para determinação de nitrato em água do

mar, onde o agente redutor foi hidrazina em meio alcalino, na presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Esse método foi modificado e automatizado por Kamphake, Hannah and Cohen (1967). Alguns anos depois Downes (1978) mostrou que a adição de  $\text{Zn}^{2+}$  à solução redutora diminuía as interferências presentes em amostras de água doce.

Outro método para determinação do nitrato foi proposto por Wood, Armstrong and Richards (1967), que utilizaram como agente redutor grânulos de cádmio com filme de cobre na sua superfície (cádmio coperizado (Cd-Cu)), que foram empacotados em uma coluna. Este redutor tem sido amplamente utilizado tanto em métodos em batelada, quanto em fluxo, sendo inclusive sugerido no AWWA Standard Methods, dentre outros manuais de análise (ALAHÍ; MUKHOPADHYAY, 2018; APHA-AWWA-WEF, 1998; SINGH *et al.*, 2019). Além de inúmeras variações e aplicações, o método de Tu *et al.* (2010) pode ser destacado, envolvendo o uso de uma microplaca com 96 poços que continha 02 grânulos de Cd-Cu, 250  $\mu\text{L}$  de amostra e 50  $\mu\text{L}$  de solução tampão de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA (pH=8,5) em cada poço, que forneceu resultados comparáveis aos obtidos usando método padrão com coluna.

Tanto no trabalho de Wood, Armstrong and Richards (1967) e de Tu *et al.* (2010), o nitrato foi reduzido a nitrito, seguido pelo uso de reagentes de Griess-Ilosvay para a quantificação do nitrito (e conseqüentemente do nitrato). Apesar de satisfatórios, esses métodos empregam Cd, que é um elemento tóxico, por isso é necessário identificar outros agentes para redução de nitrato a nitrito, eliminando a amplamente utilizada coluna de cádmio coperizada.

A radiação UV também foi utilizada para reduzir nitrato a nitrito, por meio de injeção em fluxo ou sistema de injeção sequencial. Com o desenvolvimento da química analítica verde, tem sido proposto, por exemplo, o uso do cloreto de vanádio (III) como agente redutor na determinação de nitrato em amostras biológicas (MIRANDA; ESPEY; WINK, 2001), amostras aquosas (LIN *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2016) e leite (WOOLLARD; INDYK, 2014). Uma desvantagem do reagente vanádio (III) é sua toxicidade (CHEN *et al.*, 2018; NEDRICH *et al.*, 2018). Ainda que o uso de ligas de alumínio com cobre, ferro e silício sejam eficaz para a redução de nitrato, esses materiais são de difícil

obtenção, uma vez que são soluções sólidas homogêneas (BAO *et al.*, 2017; HOU *et al.*, 2015).

O presente trabalho propõe um novo método verde utilizando esferas de alumínio recobertas com um filme de cobre (Al-Cu), para redução do nitrato a nitrito, substituindo o cádmio ou vanádio como agentes redutores.

## **3.2. Parte experimental**

### **3.2.1. Reagentes e Soluções**

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico e água obtida pelo sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

O reagente de Griess-Ilosvay, foi preparado segundo a AWWA Standard Methods (APHA-AWWA-WEF, 1998). A 200 mL de água adicionaram-se 25,0 mL de ácido fosfórico 85% (Sigma-Aldrich) e 2,5 g de sulfanilamida (Vetec, CAS 63-74-1). Após a completa dissolução do último, foi adicionado 0,25 g de dicloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina (NNED) (Vetec, CAS 1465-25-4). A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água. Essa solução foi armazenada em frasco âmbar, em geladeira, sendo sua qualidade avaliada periodicamente pelas sensibilidades das curvas analíticas preparadas.

Soluções padrão de nitrato  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{KNO}_3$ , Vetec 0,2022 g/100 mL) e de nitrito  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{NaNO}_2$ , Vetec, 0,690 g/100 mL) foram preparadas a partir dos seus sais previamente secos em estufa. A solução de nitrato foi armazenada em frasco de vidro âmbar e foi utilizada por no máximo 6 meses. A solução estoque de nitrito  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada e usada no mesmo dia. As soluções padrão com outras concentrações foram obtidas pela diluição de volumes apropriados das soluções estoques.

As soluções de cobre(II) em EDTA, foram preparadas utilizando os sais  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) e  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (Vetec, CAS: 6381-92-6). Para ajuste de valor de pH das soluções foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (Vetec) ou de ácido sulfúrico (Vetec) em diversas concentrações.

### **3.2.2. Procedimentos**

#### **3.2.2.1. Formação do filme de cobre sobre o alumínio metálico**

Para deposição do filme de cobre sobre as esferas de alumínio (diâmetro de 4,5 mm, pureza de 94 %, Falcon Armas) foi utilizado um béquer de 250 mL, com 108,0 mL de solução de  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA em diferentes concentrações. Os béqueres contendo a solução de  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA foram aquecidos em um forno de

micro-ondas (Electrolux, modelo MEF41, 1600 W) por 1 min com potência igual a 100%, em seguida foram adicionadas 18 esferas de alumínio previamente limpas em ácido sulfúrico 5,0 mol L<sup>-1</sup> por 10 min. O aquecimento foi mantido por 25 min com 10% da potência. Durante esse processo, a solução era agitada manualmente a cada 5 min. As esferas de alumínio com filme de cobre (Al-Cu) foram removidas, lavadas com água, e em seguida utilizadas.

### 3.2.2.2. Otimização do processo de deposição do filme de cobre nas esferas de alumínio.

A otimização do pH e da concentração de cobre foi realizada de acordo com uma matriz Doehlert com 2 variáveis. Bem como a influência do tempo de deposição do filme de cobre nas esferas de alumínio foi avaliada aquecendo a solução por 15, 25 e 40 min.

Os ensaios para otimização da deposição de filme de cobre sobre as esferas de alumínio foram realizados segundo uma matriz de Doehlert, sendo as variáveis consideradas (A) o pH da solução e (B) logaritmo da concentração de cobre(II) ( $\log c(\text{Cu}^{2+})$ ) (DOEHLERT, 1970; FERREIRA *et al.*, 2004). A Tabela 8 apresenta os valores codificados para cada condição experimental. Três níveis foram usados para as concentrações de cobre(II) (0,001, 0,01 e 0,1 mol L<sup>-1</sup>), com as soluções preparadas em meio contendo EDTA em concentrações de 1,5 vezes superiores às concentrações de cobre(II). O pH foi estudado em 5 níveis (8,5; 9,0; 9,5; 10,0 e 10,5).

Tabela 8 – Valores Experimentais e codificados para o planejamento experimental matriz de Doehlert para a otimização da deposição de cobre sobre esferas de alumínio

VALORES CODIFICADOS		VALORES EXPERIMENTAIS	
A	B	pH	$\log c(\text{Cu}^{2+})$
-1,0	0,000	8,5	-2,0
-0,5	-0,866	9,0	-3,0
-0,5	0,866	9,0	-1,0
0,0	0,000	9,5	-2,0
0,5	-0,866	10,0	-3,0
0,5	0,866	10,0	-1,0
1,0	0,000	10,5	-2,0
0,0	0,000	9,5	-2,0

Para cada experimento, uma curva analítica foi obtida utilizando soluções de nitrato nas concentrações entre 10 e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em solução de NaOH 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ . As respostas consideradas foram os parâmetros da curva, incluindo a sensibilidade analítica (S), dada pela a inclinação da curva analítica (CURRIE, 1995; IUPAC., 1997), o número de noves (N9) do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), conforme especificado por Andrade *et al.*(2016) (Eq. 115), e a resolução analítica, que é um parâmetro proposto neste trabalho (Eq. 116):

$$N9 = -\log(1 - R^2) \quad (115)$$

$$rA = \frac{3 s_{res}}{S} \quad (116)$$

Onde:  $s_{res}$  é desvio padrão dos resíduos e S é a sensibilidade.

Para cada tipo de resposta foi obtido o modelo de regressão múltipla ( $\hat{R}$ ), considerando termos quadráticos e de interação de primeira ordem Equação 117 (ARAUJO; BRERETON, 1996; FERREIRA *et al.*, 2004).

$$\hat{R} = aA + bB + cAB + dA^2 + eB^2 + f \quad (117)$$

Onde R é a resposta estimada pelo modelo, A e B são as variáveis independentes, e as letras minúsculas se referem aos coeficientes do modelo de regressão.

O procedimento sugerido por Andrade *et al.* (2016) foi usado para obtenção do modelo mais adequado, eliminando os termos não significativos do modelo de regressão múltipla, portando obtendo um novo modelo. A significância foi indicada por p-valores menores que 0,05 para o teste t-Student ( $t_{calc}$ ), (Eq. 118), que avalia cada coeficiente ( $\beta_i$ ) em relação ao zero (nenhuma influência do termo) .

$$t_{calc} = \frac{|\beta_i - 0|}{s(\beta_i)} \quad (118)$$

O procedimento foi realizado exaustivamente, usando diferentes combinações até que apenas os termos significativos fossem obtidos.

### 3.2.2.3. Determinação de nitrato

A primeira etapa do método consistiu em reduzir nitrato a nitrito, realizada pela adição de 10,0 mL de uma solução de  $\text{NO}_3^-$ , em diferentes concentrações, a um béquer contendo uma esfera de Al-Cu. Este sistema foi mantido sob agitação por 90 min, à temperatura ambiente, em mesa agitadora (Tecnal, modelo TE-420) operada a 100 rpm. Após a etapa de redução, 0,5 mL do reagente de Griess-Ilosvay foi adicionado a 1,0 mL da solução. Após um tempo mínimo de 30 min, a absorbância em 540 nm foi medida utilizando um espectrofotômetro USB200+ (Ocean Optics) acoplado a uma lâmpada de halogênio de tungstênio (Modelo HL-2000, Ocean Optics) e uma cubeta de vidro (volume de 700  $\mu\text{L}$  e caminho óptico de 1,0 cm).

### 3.2.2.4. Cinética de redução do nitrato a nitrito

A avaliação da cinética da redução de nitrato a nitrito pelas esferas de Al-Cu foi realizada utilizando diferentes números de esferas (de 1 a 5) com a revestimento de cobre obtidos por aquecimento em micro-ondas por 25 min. Os ensaios foram realizados em quintuplicata, utilizando-se 10,0 mL de solução de nitrato a 400  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  da solução foram coletadas em diferentes tempos, para o qual foram adicionados 900  $\mu\text{L}$  de água e 500  $\mu\text{L}$  de reagente de Griess-Ilosvay. A determinação espectrofotométrica do nitrato foi realizada como descrito no item 3.2.2.3.

### 3.2.2.5. Validação e aplicação do método

As figuras de mérito consideradas para validação e otimização do método foram o limite de detecção (LoD), o limite de quantificação (LoQ), sensibilidade analítica, precisão e exatidão (usando repetibilidade e ensaios de recuperação), e comparação com a análise de nitrato em amostras fortificadas utilizando o método de cádmio coperizado (APHA-AWWA-WEF, 1998). O método proposto foi aplicado nas análises de amostras de água mineral comerciais adquiridas em estabelecimentos comerciais na cidade de Viçosa (Minas Gerais, Brasil).

### 3.3. Resultados e discussão

#### 3.3.1. Deposição de filme de cobre sobre as esferas de alumínio.

A deposição ou presença de cobre metálico na superfície do alumínio puro ou mesmo em sua liga é importante devido ao efeito catalítico do cobre (I). O óxido de cobre (I) pouco solúvel é formado naturalmente devido à oxidação do cobre metálico em contato com a solução.

Durante os ensaios de deposição do filme de cobre sobre as esferas de alumínio a temperatura da solução de  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA (em diferentes concentrações) ficava em torno de  $87,7 \pm 1,2$  °C após o pré-aquecimento de 1 minuto com potência igual a 100%. A temperatura de cerca de  $91,5 \pm 0,7$ °C era obtida após aquecimento por 25 min a 10% da potência.

Os efeitos da concentração da solução de cobre(II) e do pH do meio sobre a qualidade do filme de cobre nas esferas de alumínio foram investigadas usando uma matriz de Doehlert. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros das curvas analíticas obtidas nos ensaios do planejamento experimental

Nº Experimento	Variáveis		Parâmetros das curvas analíticas		
	pH	$\log c(\text{Cu}^{2+})$	Sensibilidade ( $\text{L nmol}^{-1}$ )	N9	Resolução/ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
1	8,50	-2,0	0,12	0,72	53,9
1'	8,54	-2,0	0,69	0,56	67,3
2	9,01	-3,0	3,82	2,01	11,2
2'	9,03	-3,0	3,82	2,79	4,7
3	9,00	-1,0	0,10	0,45	83,0
3'	9,00	-1,0	0,11	0,59	62,7
4	9,53	-2,0	0,18	0,99	37,0
4'	9,55	-2,0	0,21	1,31	24,6
5	10,00	-3,0	2,83	0,99	37,9
5'	10,03	-3,0	3,71	2,06	10,2
6	9,99	-1,0	0,02	0,06	296,7
6'	10,02	-1,0	0,07	0,44	82,7
7	10,51	-2,0	0,12	0,69	54,6
7'	10,51	-2,0	0,16	0,78	48,1

Aplicando o modelo de regressão múltipla (Eq. 117) para avaliar os efeitos das variáveis sobre as sensibilidades analíticas obtidas nos experimentos da

matriz de Doehlert, observa-se que somente o logaritmo da concentração de cobre(II) influenciou significativamente (Eq. 119).

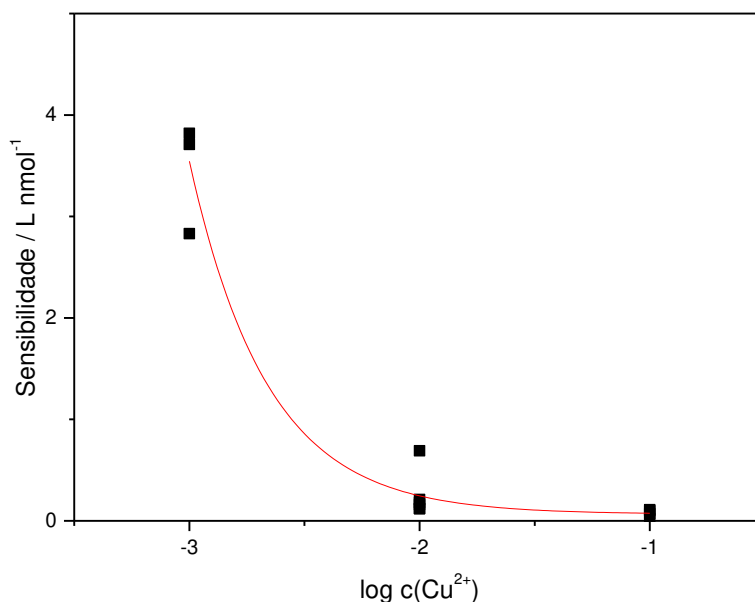
O modelo obtido apresentou  $R^2$  igual a 0,9232 (N9 igual a 1,1) e desvio padrão dos resíduos igual a  $0,47 \text{ L nmol}^{-1}$ , o que significa um bom ajuste aos dados experimentais.

$$S = (2,130 \pm 0,251)B^2 - (1,738 \pm 0,217)B \quad (119)$$

Onde, B representa os valores codificados para o logaritmo da concentração de Cu(II).

O uso de baixas concentrações de cobre(II) favorecerem o aumento da sensibilidade (Figura 53), sugerindo a formação de um filme com características distintas daqueles em concentrações mais elevadas, devido a cinética mais lenta do processo. A hipótese inicial da influência do cobre(II) em uma cinética de primeira ordem foi razoável, justificando a escolha pelo logaritmo da concentração de cobre(II).

Figura 53 – Correlação entre a sensibilidade e o  $\log c(\text{Cu}^{2+})$ , obtidos na matriz de Doehlert



Fonte: O autor

É interessante ressaltar que mais de 99,98% do cobre (II) foi mantido complexado por EDTA, favorecendo um processo de redução mais homogêneo no alumínio.

Não foi possível obter um modelo de ajuste para o coeficiente de determinação com nível de confiança superior a 95% em relação às duas variáveis estudadas. O mesmo ocorreu para o parâmetro N9, que é a expressão matemática para contar os números de nove no valor de  $R^2$ , permitindo a diferenciação gráfica dos coeficientes de determinação 0,9, 0,99, 0,999, e assim por diante, uma vez que apenas valores superiores a 0,9 ou 0,99 são considerados para curvas analíticas (BRASIL, 2017).

A resolução analítica apresentou um modelo de regressão linear múltipla com  $R^2_{\text{ajustado}}$  igual a 0,8745 (N9 igual a 0,9) e desvio padrão dos resíduos igual a 17,9 L nmol<sup>-1</sup> (Eq. 120). O experimento 6 foi considerado outlier, pela análise dos resíduos.

$$rA = (42,504 \pm 9,611)B^2 + (56,224 \pm 9,029)A^2 - (34,433 \pm 7,896)B \quad (120)$$

Onde A e B são os valores codificados de pH e do logaritmo da concentração de Cu(II), respectivamente.

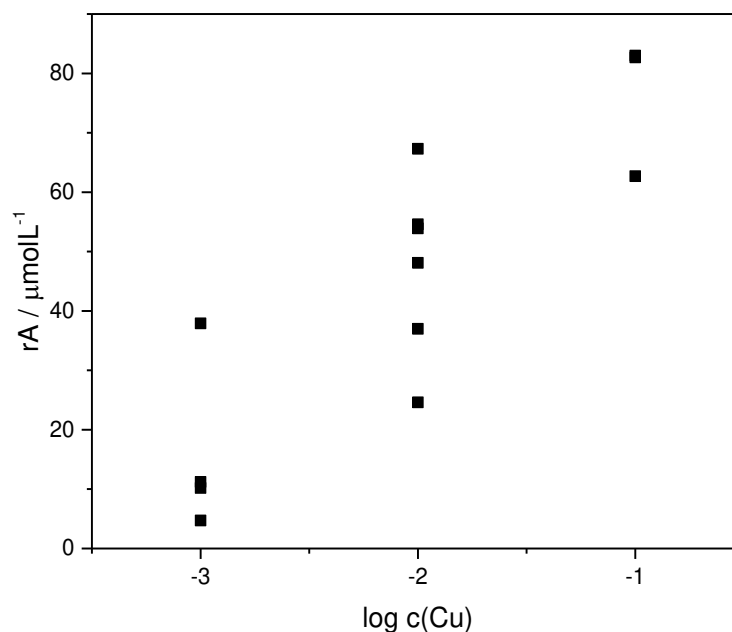
O inconveniente do uso da sensibilidade analítica para a seleção das condições ótimas para um método é que ela deve ser considerada em conjunto com a estimativa do desvio padrão das medições ou dos resíduos, uma vez que a precisão do método é um parâmetro muito importante para sua otimização. O desvio padrão de resíduos é um excelente parâmetro para avaliar a qualidade de ajuste, uma vez que não é relativo (como no caso de  $R^2$ ), mas, em vez disso, considerada a resposta analítica real, neste caso, a absorvância.

Enquanto isso, o parâmetro resolução analítica (rA) considera esses dois parâmetros (a sensibilidade analítica e o desvio padrão dos resíduos), expressando uma estimativa da menor diferença entre duas concentrações distintas, que é, em última análise, o interesse em métodos analíticos.

A influência desse parâmetro sobre a resolução (Figura 54) está associada com a formação de um filme mais homogêneo, favorecendo a repetitividade dos dados e conseqüentemente diminuindo o desvio padrão dos

resíduos, que está relacionada à qualidade dos dados utilizados na obtenção da curva analítica.

Figura 54 – Correlação entre os valores de  $rA$  (resolução analítica) e os de  $\log c(\text{Cu}^{2+})$ , obtidos nos experimentos da matriz de Doehlert usando várias esferas diferentes



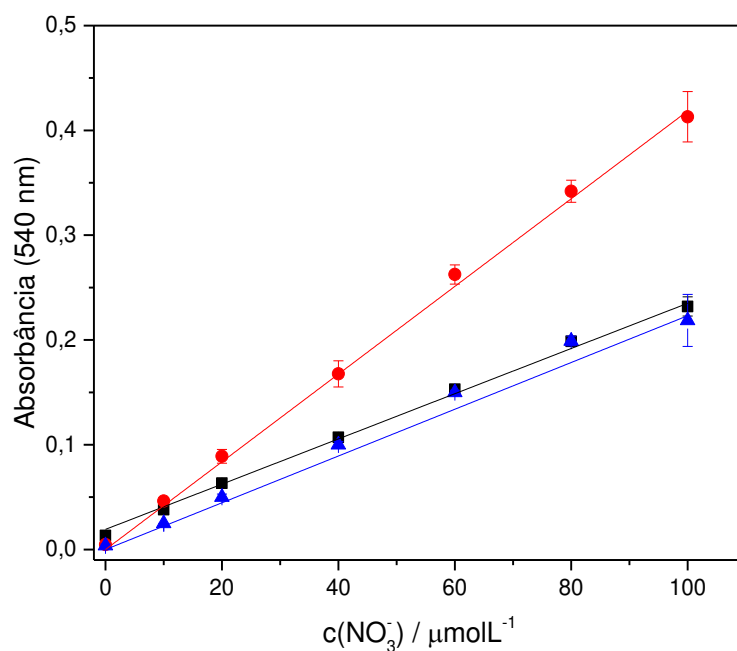
Fonte: O autor

Os dados obtidos (dentro da faixa estudada), mostram que a melhor condição experimental foi a utilização de solução de cobre(II)  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  e EDTA  $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , em pH 9,0, que proporcionou a melhor qualidade de curva analítica (considerando  $R^2$  e desvio padrão dos resíduos). Portanto, esta condição foi selecionada nos experimentos subsequentes.

### 3.3.2. Influência do tempo de deposição de cobre nas esferas de alumínio

A influência do tempo para a formação do filme de cobre nas esferas de alumínio foi avaliada utilizando-se os parâmetros da curva analítica para determinação de nitrato (Figura 55). O tempo de deposição do filme de cobre influenciou a sensibilidade da curva analítica, sendo a maior sensibilidade obtida com o tempo de deposição de 25 min, resultando em resolução analítica de  $0,48 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Figura 55 – Curvas analíticas obtidas usando esferas com filme de cobre depositado nas seguintes condições:  $c(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ mmolL}^{-1}$ ;  $c(\text{EDTA}) = 1,5 \text{ mmolL}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 9,0$ ; tempos de deposição de 15(■), 25(●) e 40(▲) min. Tempo de reação das esferas de Al-Cu com nitrato foi 90 min. Cada solução tinha uma esfera diferente



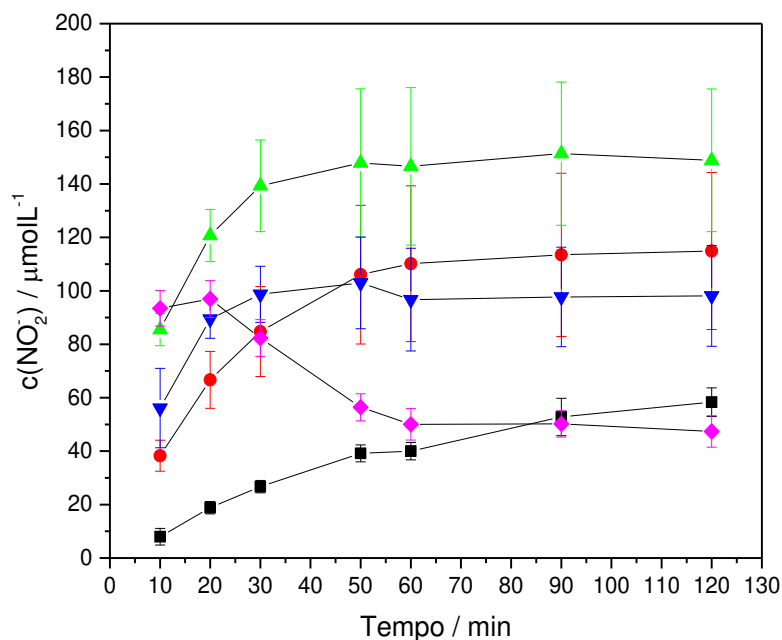
Fonte: O autor

Hou *et al.* (2015) observaram que o aumento na quantidade de cobre depositado sobre a superfície de uma liga de Al-Fe resulta em uma rápida redução do nitrato a nitrito, como também a outros produtos como amônio. Isso mostrou a necessidade de empregar condições experimentais adequadas, com o filme formado favorecendo a formação de nitrito, em detrimento à de outros produtos.

### 3.3.3. Influência do número de esferas de alumínio

O comportamento cinético da redução do nitrato a nitrito foi avaliado usando diferentes números de esferas (Figura 56).

Figura 56 – Comportamento cinético da formação de nitrito por meio da redução de nitrato em 10 mL de solução de nitrato  $400 \mu\text{mol L}^{-1}$  em NaOH  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , usando diferentes números de esferas: 1 (■), 2 (●), 3 (▲), 4 (▼), 5 (◆)



Fonte: O autor

O aumento no número de esferas (e conseqüentemente da área superficial disponível) resultou em uma taxa maior de formação de nitrito, considerando o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem ( $c(\text{NO}_2^-) = A(1 - e^{-kt})$ ) (Tabela 10), para uma mesma quantidade inicial de nitrato, mas também à formação de espécies com menor número de oxidação (tais como  $\text{N}_2$  ou  $\text{NH}_4^+$ ).

Tabela 10 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem ajustados para os dados da Figura 56

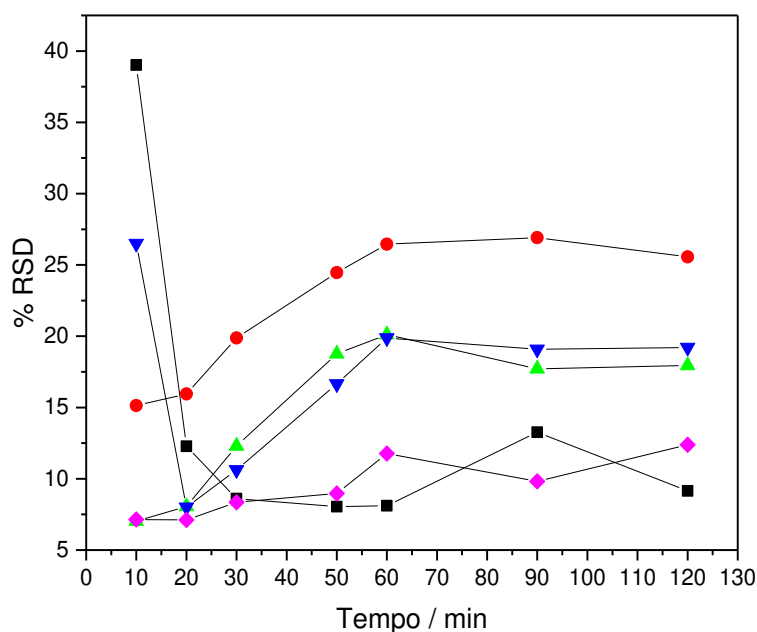
Número de esferas de $\text{Al}^0$	A	k	$R^2$	$s_{\text{res}} / \mu\text{mol L}^{-1}$
1	67,790	0,0162	0,99027	0,500
2	119,44	0,0397	0,99702	0,129
3	149,46	0,0845	0,99863	0,0864
4	101,73	0,0988	0,92257	0,327

Quando quatro esferas foram utilizadas, percebeu-se que havia uma competição entre os dois mecanismos. Além disso, à medida que o número de esferas foi aumentado para até quatro esferas, os desvios padrão relativos (%)

RSD) tornaram-se maiores, indicando que há uma menor repetibilidade nos resultados (Figura 57).

O papel do cobre na esfera de alumínio parece associado a um efeito sinérgico da ação catalítica do cobre(I) rapidamente formado sobre o filme de cobre metálico e ao alto efeito redutor do alumínio metálico, restaurando o cobre(I). Este efeito parece ocorrer também em partículas de cádmio. A superfície do alumínio sozinha (como o cádmio) também tem efeito catalítico, uma vez que a redução ocorre na ausência do filme de cobre, porém menos eficiente. E a redução não se deve apenas aos potenciais elétricos favoráveis, uma vez que outra superfície metálica de outro metal conveniente, a redução a nitrito, não ocorre.

Figura 57 – Comportamento do desvio padrão relativo na cinética de formação de nitrito por redução de nitrato em 10 mL de solução de nitrato  $400 \mu\text{mol L}^{-1}$  em NaOH  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , em função do número de esferas de alumínio: 1 (■), 2 (●), 3 (▲), 4 (▼), 5 (◆)



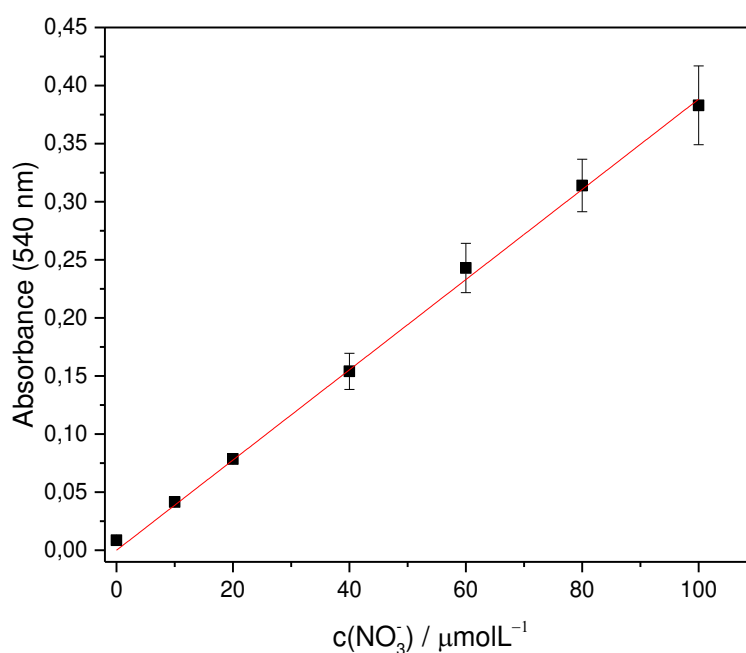
Fonte: O autor

Portanto, optou-se por utilizar apenas uma esfera, a fim de se obter a melhor resolução analítica, representando a condição que proporcionou a melhor repetibilidade, apesar da menor sensibilidade.

### 3.3.4. Validação e aplicação do método

A Figura 58 mostra a curva analítica para determinação de nitrato pelo método proposto. A curva foi construída usando os resultados das análises realizadas nas condições otimizadas.

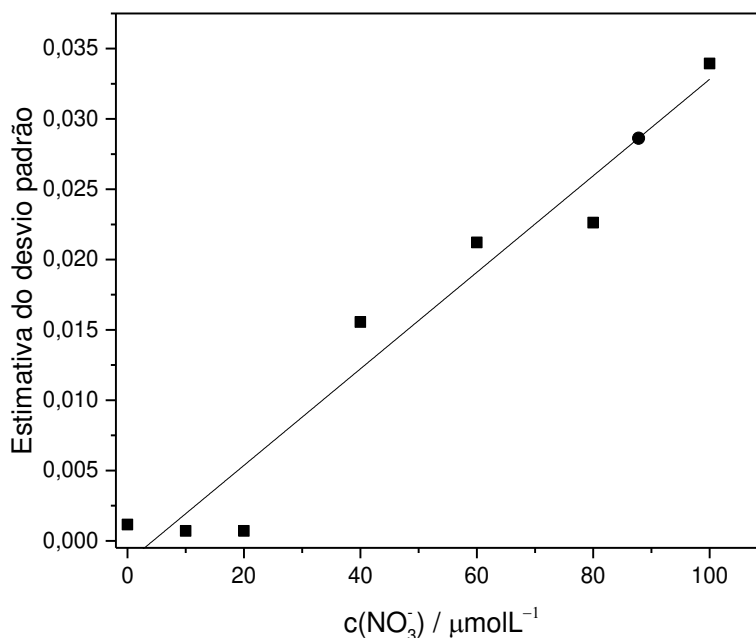
Figura 58 – A curva analítica para a determinação de nitrato utilizando esferas de Al-Cu. Condições para a deposição do filme de Cu: solução de cobre(II) 1 mmol L<sup>-1</sup> em EDTA 1,5 mmol L<sup>-1</sup>, em pH 9,0, com tempo de deposição de 25 min. Condições para a redução do nitrato: uma esfera de Al-Cu em 10 mL de solução de nitrato em NaOH 10 mmol L<sup>-1</sup>, agitação de 100 rpm e tempo de reação de 90 min. A equação linear é mostrada na Equação 121



Fonte: O autor

A heterocedasticidade dos dados da curva analítica da Figura 58 foi confirmada pela correlação ( $R^2=0,94$ ) entre estimativa de desvio padrão da absorbância em cada ponto e as concentrações de padrões de nitrato (Figura 59).

Figura 59 – Heterocedasticidade dos desvios padrões para cada ponto da curva analítica. Condições para deposição do filme de Cu: solução de cobre(II) 1 mmol L<sup>-1</sup> em EDTA 1,5 mmol L<sup>-1</sup>, em pH 9,0, com tempo de deposição de 25 min. Condições para a redução do nitrato: uma esfera de Al-Cu em 10 mL de solução de nitrato em NaOH 10 mmol L<sup>-1</sup>, agitação de 100 rpm e tempo de reação de 90 min



Fonte: O autor

Consequentemente, foi utilizado o modelo de regressão linear ponderado, em vez de um modelo ordinário (DRAPER; SMITH, 1998), sem considerar o termo constante (branco), uma vez que foi considerado não diferir significativamente de zero. O modelo obtido é mostrado na Equação 121.

$$\hat{A} = (3,88 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} c(\text{NO}_3^-) \quad (121)$$

A sensibilidade analítica foi igual  $3,88 \times 10^{-3} \text{ L } \mu\text{mol}^{-1}$ , o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,9996 (N9 igual a 3,4), e desvio padrão dos resíduos ( $s_{\text{res}}$ ) igual a  $7,59 \times 10^{-4} \mu\text{mol L}^{-1}$ . Todos demonstram o bom ajuste do modelo da curva analítica, incluindo a resolução analítica ( $r_A$ ) com valor de  $0,59 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Os limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ) foram calculados utilizando o desvio padrão dos resíduos, com valores obtidos de  $0,59 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, considerando os valores de 3 e 10 vezes o desvio padrão dos resíduos, ignorando o termo Branco. Portanto, o LoD pode ser considerado o mesmo que à resolução analítica do método.

A faixa de linearidade do método foi de 2,0 a 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (0,03 a 2,8  $\text{mg L}^{-1}$  (N)), que é comparável ao método padrão tradicional (0,7 a 71,4  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) (APHA-AWWA-WEF, 1998). Esses valores são menores que a concentração máxima nas legislações regulatórias (cerca de 10  $\text{mg L}^{-1}$  N) (WARD *et al.*, 2018).

A precisão do método foi determinada em ensaios de repetibilidade empregando sete medições nas concentrações de nitrato de 0, 4, 20 e 80  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Os desvios padrões relativos (%RSD) obtidos foram 6,36, 4,08, 3,26 e 6,98%, respectivamente, o que pode ser considerado aceitável.

A exatidão do método foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação em quatro amostras de água mineral, cada uma contendo nitrato nas concentrações de 20, 40 e 80  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Os valores obtidos (Tabela 11) estão dentro da faixa considerada aceitável (BRASIL, 2017).

Tabela 11 – Porcentagens de recuperação obtidas para análises de nitrato em amostras de água mineral

Amostra	Concentração adicionada	%Recuperação (%rec.* $\pm$ s <sub>rec</sub> **)
1	20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	101,2 $\pm$ 4,1
1	40,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	100,3 $\pm$ 4,4
1	80,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	81,1 $\pm$ 0,5
2	20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	90,5 $\pm$ 2,2
2	40,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	94,8 $\pm$ 2,0
2	80,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	84,2 $\pm$ 4,0
3	20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	104,6 $\pm$ 5,8
3	40,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	100,0 $\pm$ 1,1
3	80,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	110,3 $\pm$ 2,4
4	20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	95,6 $\pm$ 2,1
4	40,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	102,8 $\pm$ 1,0
4	80,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	84,2 $\pm$ 1,4

\*%rec.: porcentagem de recuperação.

\*\* s<sub>rec</sub>: desvio padrão da porcentagem da recuperação, n=3.

O método proposto também foi comparado com a técnica clássica da coluna de cádmio, aplicando-se os dois métodos a duas amostras de água mineral fortificada com a adição de um padrão de nitrato para dar uma

concentração final de nitrato de 40,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Os resultados desta comparação são fornecidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Determinação de nitrato em amostras fortificadas com concentração final de nitrato de 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (n=3), utilizando o método proposto e o método de referência.

Amostras	$c(\text{NO}_3^-) / \mu\text{molL}^{-1}$		%erro
	Método proposto	Método referência	
1	39,95 $\pm$ 0,93	38,94 $\pm$ 0,14	2,52
2	41,75 $\pm$ 2,29	39,14 $\pm$ 0,29	6,25

Os resultados mostram que os valores obtidos pelo método proposto não diferem significativamente (Teste t-Student com 95% confiança) dos obtidos pelo método de referência que utiliza coluna de cádmio.

Para determinar se o método proposto foi influenciado por efeito de matriz, ele foi aplicado em seis amostras de água mineral, com quantificação direta (empregando uma curva analítica construída usando padrões em água ultrapura) e quantificação de acordo com o procedimento de adição de padrão. A Tabela 13 mostra os resultados dos ensaios realizados em triplicata.

Tabela 13 – Determinação de nitrato em amostras de água mineral utilizando o método proposto

Amostra	Determinação	Determinação com adição	Erro <sup>b</sup>
	direta (DD) (N <sup>a</sup> = 3)	de padrão (DAP) (N=6)	
	$c(\text{NO}_3^-) / \mu\text{molL}^{-1}$	$c(\text{NO}_3^-) / \mu\text{molL}^{-1}$	
1	170,05 $\pm$ 5,70	167,89 $\pm$ 0,48	1%
2	5,58 $\pm$ 0,28	5,02 $\pm$ 0,04	11%
3	30,62 $\pm$ 2,41	34,79 $\pm$ 0,09	-12%
4	5,90 $\pm$ 0,96	4,57 $\pm$ 0,08	28%
5	29,98 $\pm$ 1,46	32,82 $\pm$ 0,47	-9%
6	9,89 $\pm$ 1,00	7,60 $\pm$ 0,09	30%

<sup>a</sup>N: número de replicatas; <sup>b</sup> Erro= (DD-DAP) / (DAP)

Os dois métodos não diferem estatisticamente considerando-se teste t-Student para médias pareadas (nível de confiança de 95%), demonstrando que o método proposto não sofre influência de efeito de matriz nas análises de amostras de água mineral.

Sobre o tempo de reação, o método que utiliza coluna demora muito para passar a solução pela coluna de cádmio, uma a uma. A vantagem do método proposto é a possibilidade da utilização do procedimento em várias amostras em paralelo. A esfera de uso único não é um problema neste método proposto uma vez que a formação do filme é fácil e não há uso de colunas. Desta forma, a frequência analítica pode ser maior do que para métodos com coluna de cádmio.

### **3.4. Conclusões**

Neste trabalho foi apresentada a viabilidade de eliminar o cádmio ou vanádio na redução de nitrato a nitrito, como alternativa para a determinação espectrofotométrica do nitrito após redução do nitrato com esferas de alumínio com filme de cobre. A validação do método resultou em valores de mérito semelhantes aos de outros métodos relatados na literatura. Os resultados destacam a adequação dos sistemas redox de cobre para a redução de nitrato.

**Capitulo 4. Degradação do p-nitrofenol por placas/cilindro de metais de valência zero Mg<sup>0</sup>, Al<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup> e Zn<sup>0</sup>.**

#### 4.1. Introdução

A contaminação ambiental (solo, ar, água) é um fato que tem gerado grande preocupação no meio científico. Indiretamente ou mesmo diretamente essa contaminação atinge o homem podendo gerar problemas de saúde importantes.

Em razão dessas preocupações, vários métodos de degradação desses poluentes em diversas matrizes ambientais são propostos. Uma das linhas de pesquisa nessa área é a utilização de metais de valência zero para remoção desses contaminantes.

Por exemplo, Nidheesh *et al.* (2018) citam a utilização de metais de valência zero na degradação de poluentes como organoclorados, corantes, pesticidas, ânions inorgânicos e até mesmo na remoção de metais pesados presentes em águas residuais.

O uso de metais de valência zero (*zero valence metals*, ZVM) no tratamento de águas residuais é possível porque eles atuam como agentes redutores, convertendo as espécies tóxicas em menos tóxicas. Paradoxalmente, o processo pode resultar em degradação redutiva ou oxidativa (usualmente pela formação de intermediários radicalares).

Embora atualmente esteja ocorrendo um grande desenvolvimento dos processos de degradação utilizando ZVM (KHATRI *et al.*, 2018; LIU; WANG, 2019; NIDHEESH *et al.*, 2018; VOLLPRECHT *et al.*, 2019; XIANG *et al.*, 2018), o comportamento observado nem sempre é corretamente explicado, uma vez que atuam vários fatores químicos (processos ácido-base de Bronsted, de precipitação, de complexação, adsorção, etc.) ou eletroquímicos (processos redox).

Esses fenômenos mencionados acontecem em condições de equilíbrio ou cinéticas, incluindo a formação e/ou inibição de radicais livres, exigindo uma abordagem teórica e experimental mais básica, porém mais ampla em relação às áreas da química envolvidas.

O p-nitrofenol é uma molécula orgânica modelo amplamente utilizada em estudos de degradação, devido a sua característica de ser biorrefratária. Neste sentido será estudado o comportamento redox da degradação de p-nitrofenol na

presença dos metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ ), em diferentes valores de pH e com diferentes áreas de exposição do metal.

## **4.2. Objetivos**

### **4.2.1. Objetivos Gerais**

Estudar o comportamento das variáveis master (pH e potencial redox) durante a degradação do p-nitrofenol por metais de valência zero.

### **4.2.2. Objetivos específicos**

Avaliar durante o processo de redução do p-nitrofenol por metais de valência zero ( $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$ )

- O efeito do pH e da área superficial dos metais de valência zero
- A cinética de degradação do p-nitrofenol pelos metais
- O comportamento do potencial de redução do metal de valência zero e do potencial da solução (em relação a eletrodos de referência).

### **4.3. Parte Experimental**

#### **4.3.1. Soluções e reagentes**

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico e água obtida pelo sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

Soluções estoque de p-nitrofenol (Êxodo Científica, CAS 100-02-7) 10 mmol L<sup>-1</sup> (1,0110 g/100 mL) foi armazenada em frasco de vidro âmbar e colocada em geladeira. As soluções padrão com outras concentrações foram obtidas pela diluição de volumes apropriados da solução estoque. Para ajuste de pH das soluções foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (Vetec) ou de ácido sulfúrico (Vetec) em diversas concentrações.

#### **4.3.2. Reator utilizado durante os ensaios**

O reator utilizado foi formado por um béquer de 250 mL, no qual foram adicionados 200 mL de solução de p-nitrofenol 100 µmol L<sup>-1</sup> e a placa metálica, sob agitação magnética (Figura 6, página 52).

#### **4.3.3. Placas metálicas utilizadas nos ensaios de degradação de p-nitrofenol.**

Utilizou-se placas dos metais Al<sup>o</sup>, Fe<sup>o</sup>, Ni<sup>o</sup>, Cu<sup>o</sup>, Zn<sup>o</sup> e um cilindro Mg<sup>o</sup>. As áreas de exposição foram A1 igual a 20,25 cm<sup>2</sup> (4,5 x 4,5 cm) e A2 igual a 40,50 cm<sup>2</sup> (2 x (4,5 x 4,5 cm)), iguais para todos os metais. Todas as placas/cilindro passaram por um processo de limpeza antes de serem imersas em solução, utilizando uma lixa d'água n° 360 e lavagem com água. As bordas das placas foram isoladas utilizando fita isolante.

#### **4.3.4. Influência do pH do meio e da área de exposição dos metais de valência zero na degradação do p-nitrofenol.**

Realizou-se ensaios dos metais em solução de p-nitrofenol nos valores de pH 3, 7 e 11. Em cada valor de pH foram avaliadas as duas áreas de exposição dos metais. Os ensaios foram realizados em duplicatas.

Realizou-se medidas da diferença de potencial elétrico da solução utilizando um potenciômetro da marca HANNA modelo pH 21, com eletrodo

combinado de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl 4 mol L<sup>-1</sup> (gel). Nas medidas da diferença de potencial elétrico da placa metálica foi utilizado um potenciômetro da marca LUCADEMA modelo LUCA - 210, e um eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl 3 mol L<sup>-1</sup>. O valor do pH foi medido com um potenciômetro da marca Mettler-Toledo modelo FiveEasy™ Plus FEP20 com eletrodos combinados de vidro sensível ao pH, e de referência Ag/AgCl em KCl 4 mol L<sup>-1</sup> e com um sensor de temperatura acoplado. Todos os valores de potencial elétrico medidos pelos eletrodos foram convertidos em potencial elétrico em relação ao eletrodo de hidrogênio (E<sub>H</sub>), considerando-se a temperatura e concentração do eletrólito presente no eletrodo de referência (Nordstrom e Wilde, 2005). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (22 a 25°C).

Durante os ensaios, retiraram-se nove alíquotas de 2,0 mL em diferentes tempos de reação, para verificar se ocorria a degradação do p-ntirofenol, e sua possível cinética de degradação. Dessas alíquotas, 1,0 mL foram utilizados para a quantificação dos íons metálicos por espectrofotometria de absorção atômica (Agilent, Modelo 240FS AA). Os outros 1,0 mL foram utilizados para obter o espectro de absorção na região do ultravioleta e do visível.

#### **4.3.4.1. Determinação espectrofotométrica do p-nitrofenol.**

As determinações espectrofotométricas na região do ultravioleta e do visível (200 – 800 nm) do espectro eletromagnético foram realizadas com um espectrômetro de placa (Thermo Scientific, Multiskan Go) que utiliza uma lâmpada flash de xenônio.

As alíquotas de 1,0 mL separadas para análise espectrofotométrica foram diluídas, com a adição de 1,0 mL de água. Posteriormente em 1,0 mL dessa solução diluída foi adicionado 100 µL de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Esse procedimento foi realizado nas soluções padrão para obtenção da curva analítica e das amostras. Após adição de NaOH a solução foi agitada em vortex e posteriormente foi centrifugada a 10000 rpm por 2 minutos em uma centrífuga de eppendorfs (Thermo Scientific, Legend Micro 17R). Após a centrifugação foram retirados 250 µL de solução (amostra ou padrão) e adicionado aos poços

da placa (Placa com 96 poços). As curvas analíticas de p-nitrofenol foram preparadas na faixa de concentração de 0,0 a 100  $\mu\text{molL}^{-1}$  de p-nitrofenol.

#### **4.3.4.2. Determinação dos íons metálicos liberados em solução durante o processo de degradação do p-nitrofenol.**

Os teores dos íons metálicos dos metais de valência zero ( $\text{Mg}^0$ ,  $\text{Al}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Zn}^0$ ) foram quantificados utilizando um espectrômetro de absorção atômica de chama modelo 240FS AA, Agilent. No volume de 1,0 mL das alíquotas, retiradas em diferentes tempo, foram adicionados 0,5 mL de  $\text{HNO}_3$  2,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e 3,5 mL de água tipo 1. Sendo a alíquota do tempo de 0 min (antes da adição da placa), considerada como o branco das leituras. Os parâmetros instrumentais utilizados nas análises de absorção atômica foram apresentados na Tabela 2 (p. 54).

#### 4.4. Resultados e discussão

O p-nitrofenol é um composto orgânico com comportamento ácido-base de Bronsted ( $pK_a = 7,15$ ), que em valores de  $pH \leq 3,0$  tem 99,99% da sua forma protonada (incolor, absorvância máxima em 317 nm) e em valores de  $pH \geq 11,0$  tem 99,99% na forma desprotonada (amarelada, absorvância máxima em 400 nm).

A quantificação do p-nitrofenol foi realizada em meio básico, considerando que um dos possíveis produtos da degradação redutiva do p-nitrofenol é o p-aminofenol que tem sua absorção máxima em 300 nm (PARK; BAE, 2018).

Os estudos para a degradação do p-nitrofenol foram realizados para cada metal estudado, sendo os ensaios realizados em três valores de pH inicial da solução de p-nitrofenol (pH 3, 7 e 11), ajustados com NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e em duas áreas de exposição de cada metal nesta solução que foram A1 (20,25 cm<sup>2</sup>) e A2 (40,50 cm<sup>2</sup>). O tempo de reação para todos os metais foi de 120 min. Os dados monitorados ao longo da reação foram: o potencial elétrico da placa metálica ( $E_{H\text{ placa}}$ ), potencial elétrico da solução ( $E_{H\text{ sol.}}$ ), temperatura (°C) e o pH da solução. Também foi realizada análise de absorção molecular UV-Vis e de absorção atômica das alíquotas retiradas em diferentes tempos da reação.

Os parâmetros analíticos das curvas analíticas em função da concentração analítica de p-nitrofenol realizadas durante as análises de UV-Vis das soluções de p-nitrofenol foram: as sensibilidades analíticas ficaram entre 0,01166 a 0,01184 L  $\mu\text{mol}^{-1}$ , os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) entre 0,9988 a 0,9996 (N9 entre 2,9 a 3,4), os desvios padrão dos resíduos ( $s_{\text{res}}$ ) entre 0,0084 a 0,0150, os limites de detecção (LoD) foram de 0,65 a 1,66  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , os limites de quantificação (LoQ) foram de 2,18 a 5,53  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e a resolução analítica (rA) com valores de 2,12 a 3,82  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

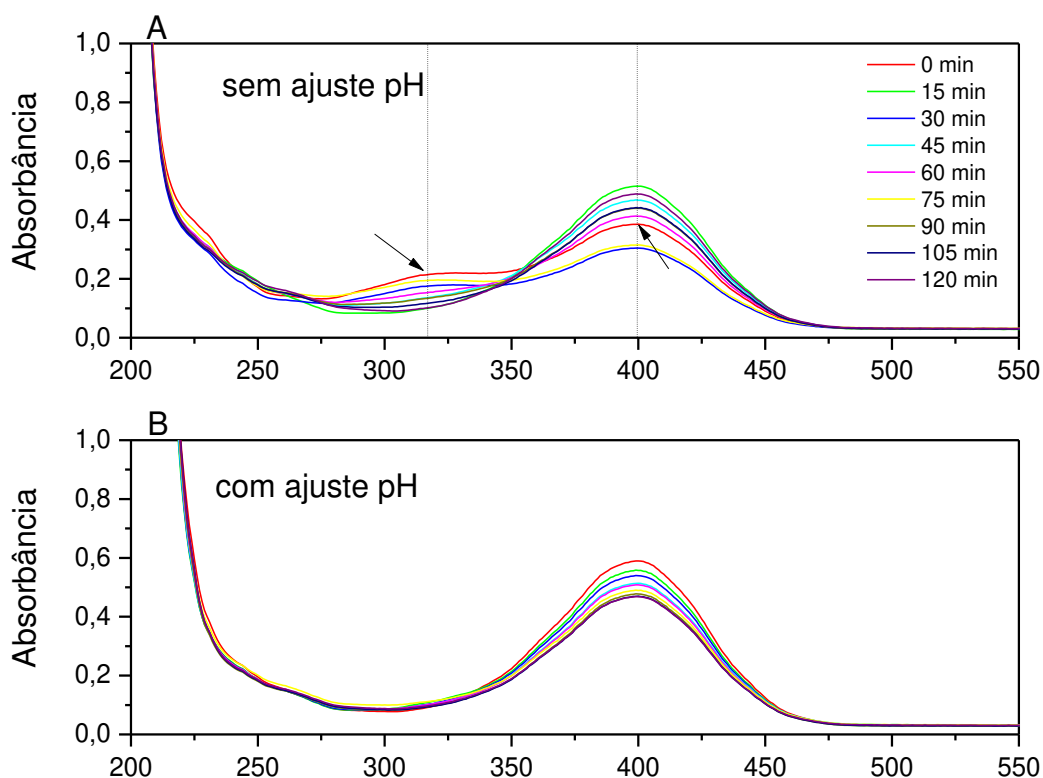
Considerando que a variação da resolução, optou-se por considerar que valores com variação menores que 4  $\mu\text{mol L}^{-1}$  não podem ser diferidos pelo método de determinação de p-nitrofenol.

A seguir são apresentados os dados obtidos para cada metal.

#### 4.4.1. Degradação do p-nitrofenol pelo $Mg^{\circ}$

Os espectros de UV-Vis obtidos durante a degradação do p-nitrofenol (p-NP) em pH 7 e maior superfície de magnésio metálico são apresentados na Figura 60, como exemplo da família de espectros que foram obtidos em todos ensaios. Os espectros foram obtidos antes e depois do ajuste de pH do meio reacional para cerca de 11-12.

Figura 60 – Espectros de absorção do p-nitrofenol em diferentes tempos de degradação por  $Mg^{\circ}$  obtidos sem ajuste de pH (A) e com ajuste de pH (B) ( $pH \geq 11$ ) da solução de p-nitrofenol. Condições:  $c(p-NP)_0 = 100 \mu mol L^{-1}$ , Tempo de reação: 120 min,  $pH_{inicial} = 7$  e área do cilindro de  $Mg^{\circ}$  igual a  $A_2 = 20,25 cm^2$



Fonte: O autor

Na Figura 60 é possível observar, nos espectros de absorbância feitos antes do ajuste de pH, o equilíbrio químico do sistema ácido-base de Bronsted da molécula de p-nitrofenol ( $pK_a = 7,15$ ). O ombro com máximo em 317 nm se refere à espécie protonada e a banda em 400 nm se refere à espécie desprotonada.

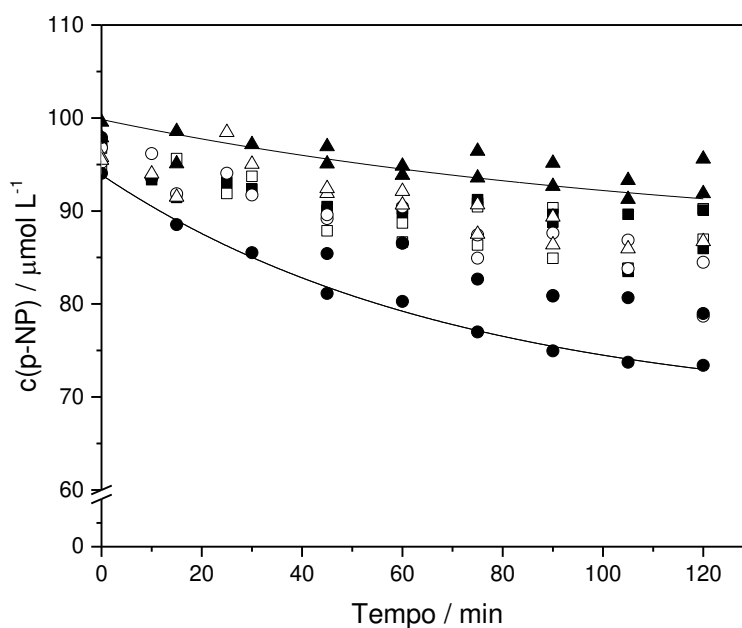
O comprimento de onda de 400 nm foi escolhido tanto por apresentar um coeficiente de absorvidade molar maior (quase o dobro) do que em 317 nm (

em 407 nm  $\epsilon$  igual a 18330 L/(mol cm) e em 317 nm  $\epsilon$  igual a 9720 L/(mol cm) (BIGGS, 1954)), mas também permitir observar de maneira mais simples a formação de produtos de degradação na região do ultravioleta. Além disso, foram obtidos também os espectros antes do ajuste do pH para poder identificar uma eventual turbidez devido à formação de suspensão no meio.

Na Figura 61 é apresentado o comportamento cinético de degradação do p-nitrofenol por Mg°. Observa-se, de uma maneira geral que a degradação pode ser descrita de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem (que não é, necessariamente, o melhor modelo). Na Figura 61 são apresentadas as curvas para o melhor e pior ensaio, em relação à eficiência da degradação de p-nitrofenol.

Houve degradação em todos os ensaios, embora com uma eficiência variando entre cerca de 5% e 21% em 120 minutos e, pelas estimativas dos modelos, não ficariam fora do intervalo de 14% e 30% no equilíbrio. É importante lembrar que o pH não foi controlado, de maneira que o equilíbrio pode ter sido atingido devido à passivação da superfície do eletrodo e devido à influência do pH nas cinéticas envolvidas.

Figura 61 – Gráfico da cinética de degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do cilindro de Mg°. ( $\square$ ) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, ( $\circ$ ) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, ( $\triangle$ ) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, ( $\blacksquare$ ) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, ( $\bullet$ ) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, ( $\blacktriangle$ ) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>

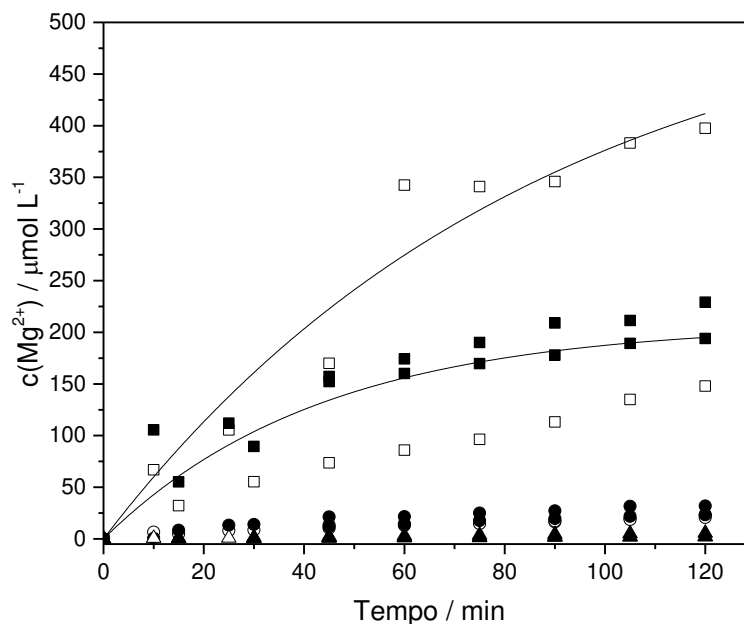


Fonte: O autor

O melhor resultado de degradação se deu em valor de pH inicial igual a 7 e área de exposição A2 (40,50 cm<sup>2</sup>), e o pior, em pH 11 e área de exposição A2 (40,50 cm<sup>2</sup>).

A cinética de liberação de Mg<sup>2+</sup> na solução de p-nitrofenol é apresentada na Figura 62, na qual confirmou-se que em meio básico a oxidação do Mg<sup>0</sup> a Mg<sup>2+</sup>, e conseqüentemente a liberação de elétrons, é muito pequena se comparada ao meio ácido. Isto ajuda a confirmar que em pH inicial igual a 11 há formação de óxidos na superfície do cilindro que impedem sua oxidação, e na imagem da Figura 63, é visível a formação de pontos amarelados (possivelmente óxido de magnésio com p-nitrofenol adsorvido) no cilindro ao final do experimento.

Figura 62 – Gráfico da cinética da liberação de íons Mg<sup>2+</sup> durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por Mg<sup>0</sup>. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2.. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais



Fonte: O autor

Esse resultado mostra que apesar da tendência redutora ser maior em pH inicial 3 (Figura 69), o melhor resultado de degradação não foi nesse pH.

Uma explicação é que no meio mais ácido há uma maior concentração de prótons  $H^+$  em solução, que podem competir pelos elétrons liberados pelo metal, uma vez que também o potencial redutor gerado pela placa nesse meio é suficiente para reduzir esses prótons (durante os ensaios foi visível à formação de microbolhas ao longo do cilindro de  $Mg^0$ ), proporcionando uma menor redução do p-nitrofenol. Já em meio mais básico espera-se uma menor liberação de elétrons, devido a uma maior possibilidade de formação de um filme de hidróxido na superfície cilindro, que inibe essa liberação pela diminuição da superfície ativa.

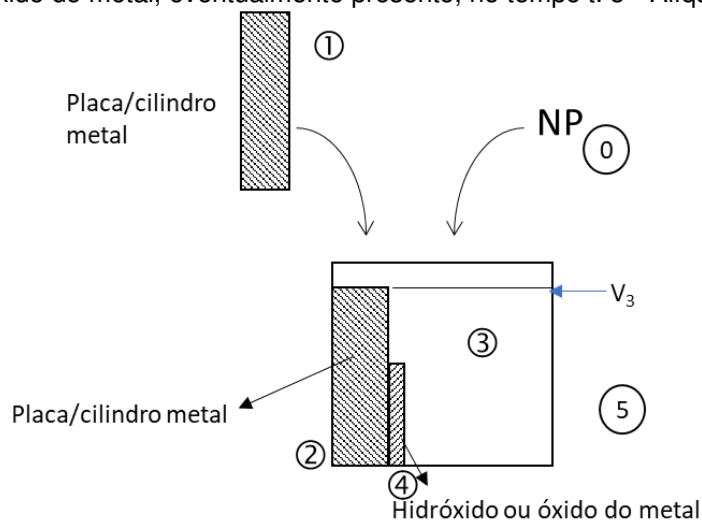
Figura 63 – Imagem do cilindro de  $Mg^0$  após o final da reação com solução de p-nitrofenol, com produtos de precipitação adsorvidos. Condições:  $c(p-NP)_0 = 100 \mu mol L^{-1}$ ,  $pH_{inicial} = 11$  e  $A1 = 20,25 cm^2$



Fonte: O autor

O meio reacional para a degradação do p-nitrofenol pode ser visto como um processo de diluição e descrito por um diagrama esquemático (Figura 64).

Figura 64 – Diagrama esquemático do reator para degradação de p-NP. Cada número representa uma etapa do processo de diluição. 1 - Placa (ou cilindro metálico) antes de ser colocada no reator; 2 - Placa após ser colocada no reator e no tempo  $t$ ; 3 - meio reacional no tempo  $t$ ; 4 - filme de hidróxido ou óxido do metal, eventualmente presente, no tempo  $t$ . 5 - Alíquota retirada



Fonte: O autor

O consumo de magnésio da placa pode ser descrito por um balanço de fases, ou seja, um balanço de matéria onde há mais de uma fase presente (Eq. 122) (Oliveira, 2021).

$$n_1(Mg^0) = n_2(Mg^0) + n_3(Mg^{2+}) + n_4(Mg^{2+}) \quad (122)$$

A quantidade de íons magnésio formados, estejam em solução ou na forma de hidróxidos de magnésio, são diretamente associados aos processos de redução em solução, seja pela descarga do hidrogênio (redução do próton) ou redução do gás oxigênio, ou seja, pela redução do p-nitrofenol. O número de mols de elétrons envolvidos em cada processo (Eq. 123 e 124) é, desde que não haja limitação pelo metal, independente um do outro. Considerando apenas.

$$n(e^-)_{p-NP} = 2n(Mg^{2+})_{NP} = 2n(p-NP) \quad (123)$$

$$n(e^-)_H = 2n(Mg^{2+})_H = 4n(O_2) = 2n(H^+) \quad (124)$$

Onde o subíndice  $H$  está relacionado a descarga do hidrogênio e os coeficientes se referem às razões estequiométricas de cada espécie com os elétrons envolvidos em cada semirreação.

Devido à dificuldade de distinguir a quantidade de magnésio liberada nos processos de redução do oxigênio e da descarga de hidrogênio, optou por calcular a quantidade total de magnésio liberado nesses dois processos (Eq. 127), desconsiderando a possível formação do filme de hidróxido de magnésio (Eq.125)

$$n_4(Mg^{2+}) = 0 \therefore \quad (125)$$

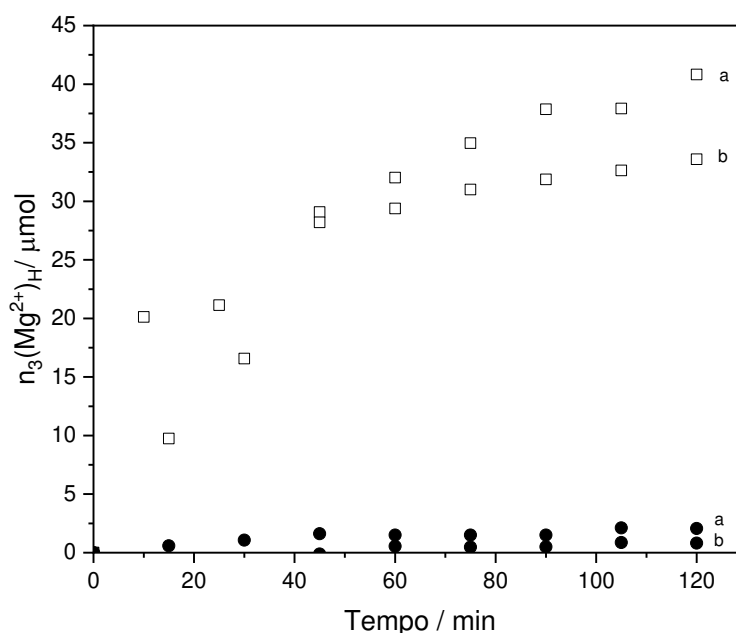
$$n_3(Mg^{2+}) = n_3(Mg^{2+})_{p-NP} + n_3(Mg^{2+})_H \Rightarrow \quad (126)$$

$$n_3(Mg^{2+})_H = (c_3(Mg^{2+}) - c_3(p - NP))V_3 \quad (127)$$

Onde os números que aparecem subscritos se referem as etapas do diagrama apresentado na Figura 64.

Na Figura 65 é apresentado o comportamento do número de mols de magnésio produzido devido à redução do gás oxigênio ou da descarga de hidrogênio em solução em função do tempo de reação para os ensaios com pH iniciais 3,0 e 7,0.

Figura 65 – Cálculo do número de mols de magnésio produzido devido à redução do gás oxigênio ou da descarga de hidrogênio em solução em função do tempo de reação. ( $\square$ )  $pH_{inicial} = 3$ , ( $\bullet$ )  $pH_{inicial} = 7$ . Condições:  $c(p-NP)_0 = 100 \mu mol L^{-1}$ , área  $A_2 = 40,50 cm^2$ . As letras *a* e *b* representam replicatas

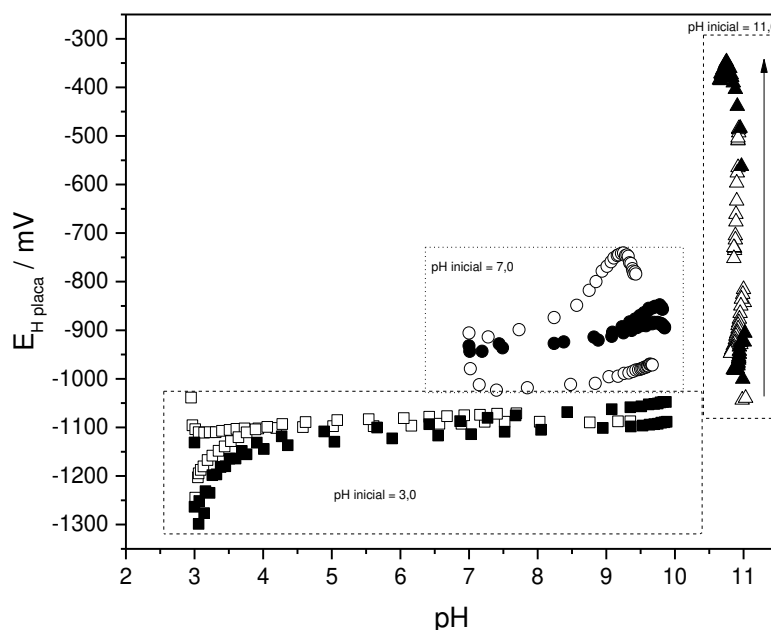


Fonte: O autor

Observa-se uma grande formação do íon magnésio, devido à redução do gás oxigênio e descarga de hidrogênio no ensaio com pH inicial igual a 3,0 (cerca de 97% de todo magnésio oxidado), que é bastante inibida no ensaio com pH inicial igual a 7,0 (cerca de 20% de todo magnésio oxidado). Lembrando que o comportamento observado para o p-nitrofenol foi o contrário. Esse resultado pode significar uma competição entre os processos de redução em solução ou apenas uma diferença nas energias de ativação para processo em cada valor de pH.

Os valores dos potenciais da placa de Mg°, com áreas de exposição A1 (20,25 cm<sup>2</sup>) e A2 (40,50 cm<sup>2</sup>), e os valores de pH da solução de p-nitrofenol durante o tempo de reação 120 min, são apresentados na Figura 66.

Figura 66 – Comportamento do potencial redox do cilindro de Mg° em função do pH da solução. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, Tempo de reação: 120 min, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>



Fonte: O autor

Na Figura 66 pode-se observar que os ensaios com pH inicial igual a 3 tiveram uma variação intensa do pH, chegando a valores próximos de 10. As diferenças de potencial da placa, entretanto, tiveram inicialmente uma variação de maneira acentuada, com uma inclinação mais intensa (A1 = 131,0 e -275,4

mV/década; A2 = 174,9 e 207,3 mV/década) na região de pH de 3,0 a 3,9. Na região entre pH 3,9 e 9,9 houve pequena variação no potencial ao redor de -1100 mV, para as duas áreas de exposição do metal.

Nos ensaios em pH inicial igual a 7, o pH também aumenta, chegando até aproximadamente a 10, para ambas as áreas. Entretanto, para a área menor, os dados ficaram mais dispersos (variando entre -900 a -800 em um ensaio e entre -950 a -1050 mV em outro). Para a área maior, as repetições foram mais repetitivas, com potenciais ao redor de  $925 \pm 25$  mV.

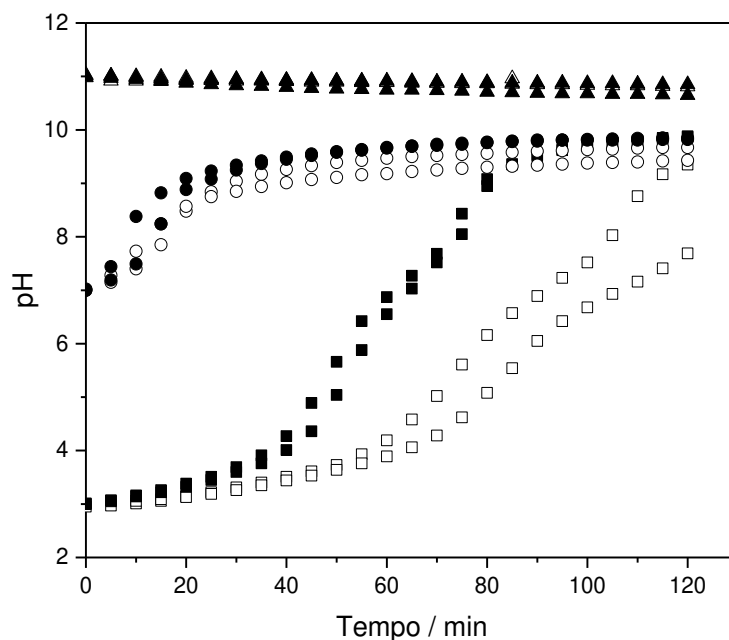
Diferentemente dos ensaios em pH inicial 3 ou 7, aqueles com pH inicial 11 não tiveram uma variação significativa de pH, mas uma variação intensa da diferença de potencial, ou seja, de cerca de -1100 mV a cerca de -500 mV ou de -450 mV.

Na Figura 67 é possível observar que os valores finais nos ensaios (pH inicial 3 e 7) tendem a um valor comum próximo de 9,75. No ensaio em pH 11,0, o valor final do pH foi próximo de 10,5. Essa pequena diminuição pode ser associada a absorção de gás carbônico do ambiente ao longo do tempo de reação (Eq. 128 a 130), uma vez que os processos envolvidos na degradação não tendem a diminuir o pH.



Como pode ser visto pelas equações químicas envolvidas, o sistema ácido-base do magnésio não deve tamponar o pH da solução. Percebe-se um tamponamento pelo p-nitrofenol no pH próximo a seu pKa (7,15), mas ele é pequeno devido à sua baixa concentração do p-nitrofenol no meio (0,1 mmol L<sup>-1</sup> ou menor). O tamponamento observado se deve apenas às regiões pseudo tampão, em que há excesso de prótons ou de hidroxilas no meio.

Figura 67 – Cinética da variação do pH das soluções de p-nitrofenol na presença de  $Mg^{\circ}$ . ( $\square$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $pH_{inicial} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $pH_{inicial} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A2. Condições:  $c(p-NP)_0 = 100 \mu mol L^{-1}$ , A1 =  $20,25 cm^2$  e A2 =  $40,50 cm^2$

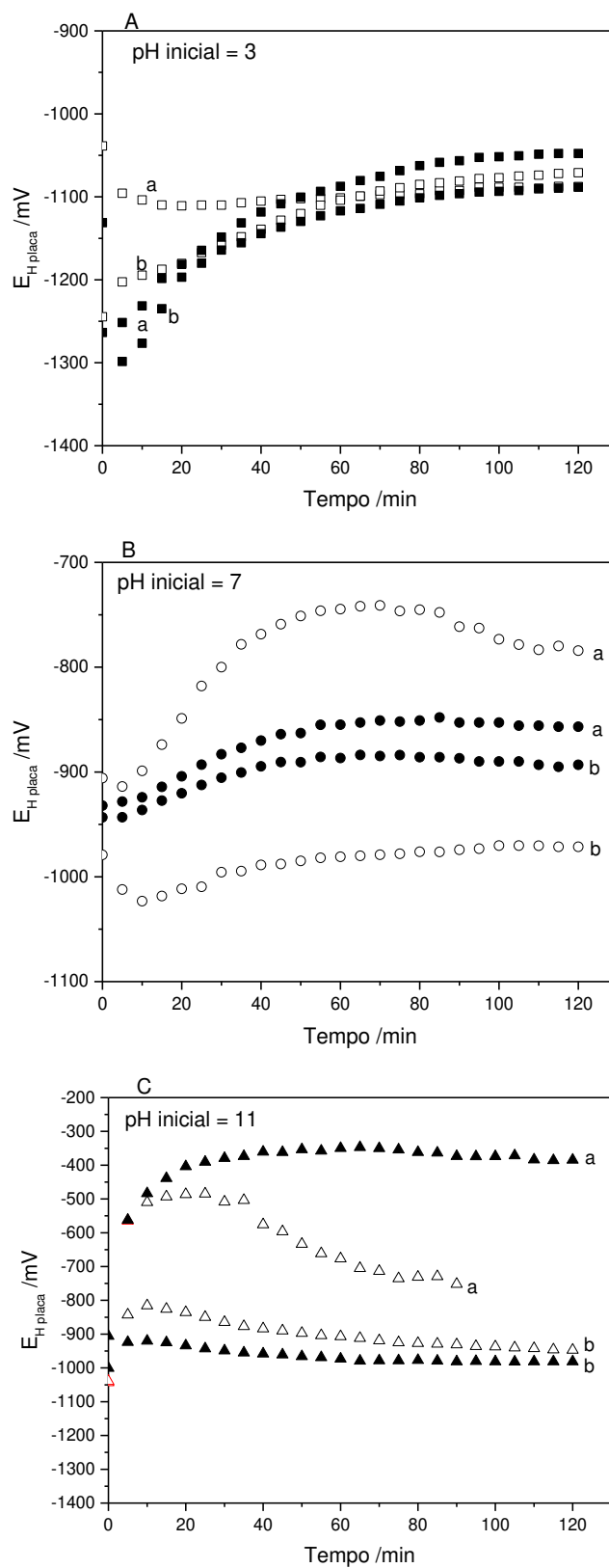


Fonte: O autor

Essa variação no pH (Figura 67) deve ter contribuído de maneira significativa para a baixa eficiência de degradação do p-nitrofenol (Figura 61), uma vez que nos ensaios com solução com pH inicial igual a 11 a eficiência de degradação foi baixa.

Na Figura 68 é apresentado o comportamento da diferença de potencial elétrico da placa em função do tempo. Os perfis observados nos ensaios com pH inicial igual a 3,0 são bastante similares entre si. Para os ensaios com pH igual a 11, entretanto, eles foram bastantes distintos, podendo estar associado a diferenças na superfície, uma vez que o material deve ser policristalino e assim, apresentando irregularidades que afetam a cinética de oxidação; ou estar associado ao recobrimento irregular pelo hidróxido de magnésio na superfície ou por bolhas de gás hidrogênio que se mantêm aderidas por algum tempo na superfície do eletrodo; e até mesmo às diferenças no processo de lixamento e tempo para imersão na solução e que são aspectos difíceis de serem controlados experimentalmente.

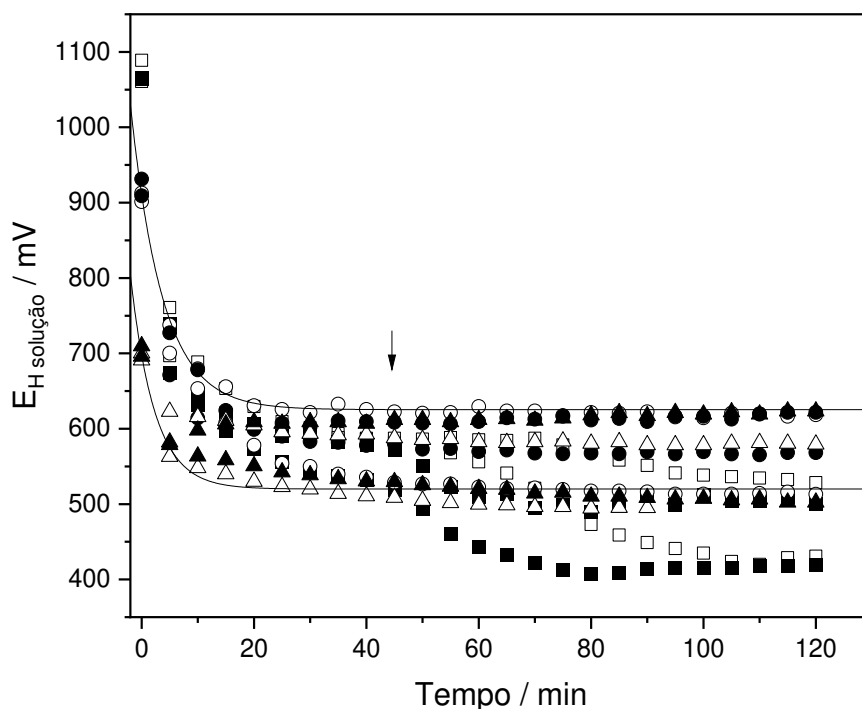
Figura 68 – Variação da diferença de potencial elétrico do cilindro de  $Mg^0$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução de p-nitrofenol  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Áreas: ( $\square$ ) A1 =  $20,25 \text{ cm}^2$ , ( $\blacksquare$ ) A2 =  $40,50 \text{ cm}^2$ . pH inicial: (A) 3,0; (B) 7,0 e (C) 11,0. Letras 'a' e 'b' significam replicatas



Fonte: O autor

Na Figura 69 fica evidente que as soluções de p-nitrofenol apresentam, antes da adição do cilindro de magnésio (tempo 0 min), uma tendência mais oxidante em meio mais ácido, sendo essa diferença entre o valor de pH inicial igual a 3 e 11 de cerca de 380 mV. Contudo, após adição do  $Mg^{\circ}$  há ao longo do tempo uma tendência de o potencial elétrico da solução alcançar o mesmo equilíbrio.

Figura 69 – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do  $Mg^{\circ}$ . ( $\square$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $pH_{inicial} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $pH_{inicial} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A2. Condições:  $c(p-NP)_0 = 100 \mu mol L^{-1}$ , A1 = 20,25  $cm^2$  e A2 = 40,50  $cm^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais e a seta, o valor superior da janela de tempo utilizada no ajuste dos modelos experimentais



Fonte: O autor

Os valores de potencial redox na solução apresentaram, de uma maneira geral, um perfil melhor comportado que os perfis observados para os cilindros, como esperado, pois não há os problemas de superfícies previamente citados.

Os potenciais de equilíbrio variaram entre 400 mV e 650 mV, embora as melhores eficiências de degradação do NP tenham ocorrido quando os potenciais se mantiveram ao redor de 650 mV ou maiores. Em todos os casos,

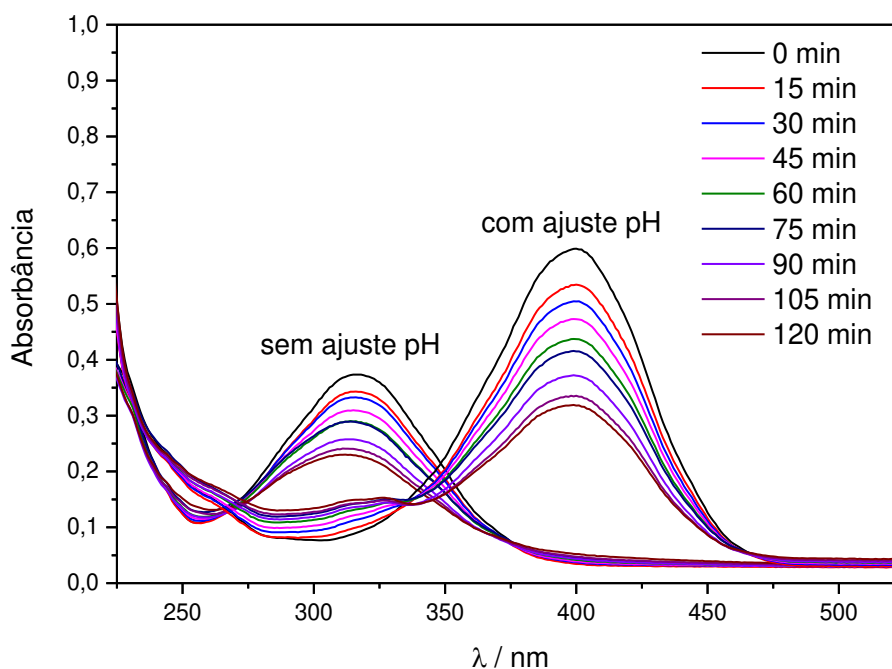
os valores de potenciais redox foram muito mais altos do que aquele observado para solução na ausência do p-nitrofenol.

#### 4.4.2. Degradação do p-nitrofenol pelo Al<sup>0</sup>

A degradação do p-nitrofenol sobre a superfície do alumínio metálico foi estudada de maneira similar àquela realizada para o cilindro de magnésio metálico.

Na Figura 70 são apresentados os espectros na região do ultravioleta e visível obtidos no ensaio com solução de p-nitrofenol com pH inicial igual a 3 e placa de alumínio com a área A1. Os espectros foram feitos antes e depois do ajuste de pH da solução de p-nitrofenol.

Figura 70 – Espectros de absorção do p-nitrofenol em diferentes tempos de degradação por Al<sup>0</sup> obtidos sem ajuste de pH e com ajuste de pH da solução de p-nitrofenol. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$



Fonte: O autor

Não foi observada turbidez em nenhuma das amostras antes do ajuste de pH.

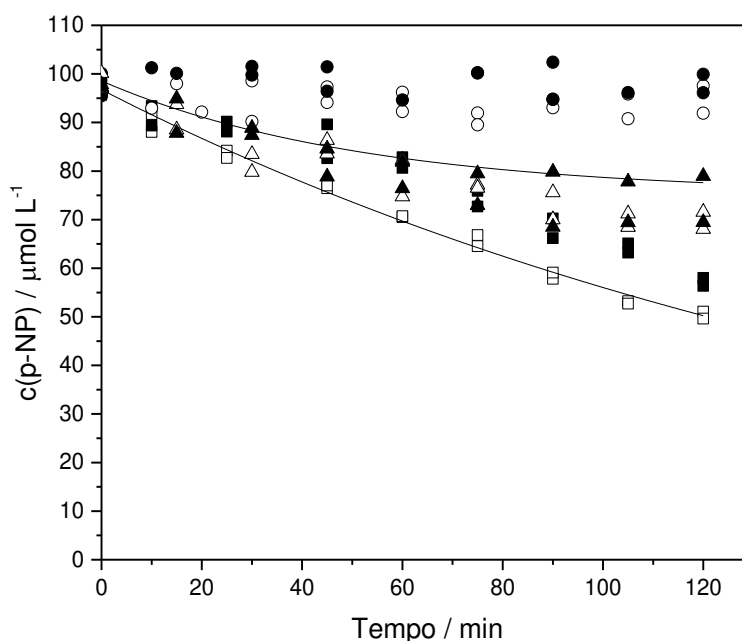
A presença de um produto de degradação foi observada no ombro em 300 nm que aumenta com o tempo. Sugere-se que esse produto seja o p-aminofenol,

que é um dos possíveis produtos da degradação redutiva do p-nitrofenol (PARK; BAE, 2018).

Na Figura 71 são representados os dados experimentais e o ajuste da cinética de degradação do p-nitrofenol na presença de  $Al^{\circ}$  em diferentes valores de pH.

Os melhores resultados de degradação do p-nitrofenol ocorreram nos ensaios com solução de p-nitrofenol com pH inicial igual a 3, com uma eficiência de degradação de cerca de 37% a 50% de degradação em 120 minutos de reação. Entretanto o ajuste de um modelo de pseudo-primeira ordem permitiu estimar a completa degradação, quando o equilíbrio for atingido (ou 95% do tempo de equilíbrio), em cerca de 9 horas. Não foi observada uma diferença intensa na cinética de degradação com o aumento da superfície exposta. Isto sugere que a área utilizada não é limitante no processo de degradação nessa condição experimental.

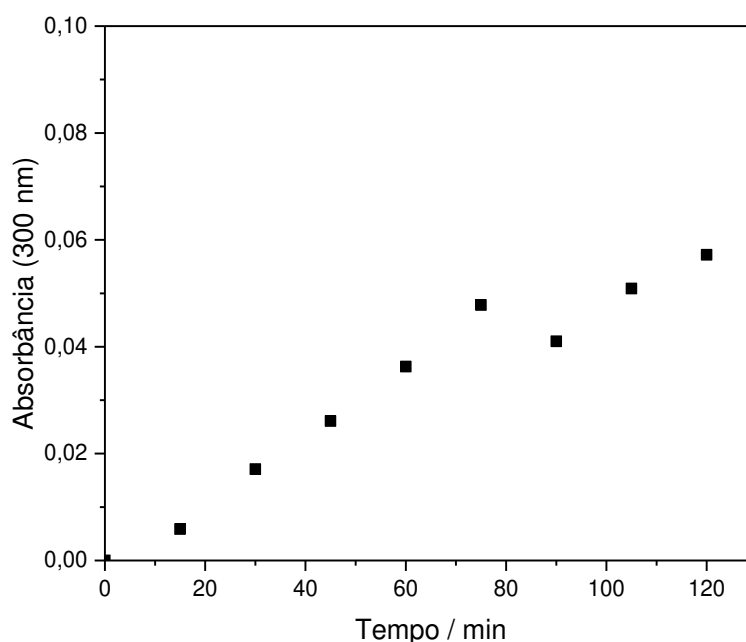
Figura 71 – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do  $Al^{\circ}$ . ( $\square$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $pH_{inicial} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $pH_{inicial} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A2. Condições:  $c(p-NP)_0 = 100 \mu mol L^{-1}$ , A1 = 20,25  $cm^2$  e A2 = 40,50  $cm^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais



Fonte: O autor

Na Figura 72 estão representados os valores de absorvância em 300 nm da solução de p-nitrofenol em contato com placa de Al<sup>o</sup> em função do tempo. É possível observar um aumento contínuo da absorvância, significando o aumento também de um possível produto de degradação (possivelmente p-aminofenol). Não se observou, portanto, no tempo do ensaio a degradação desse produto. A descontinuidade apresentada no perfil sugere um artefato, ou seja, uma alteração no sistema de detecção que não está vinculado ao processo cinético, como diminuição da intensidade da fonte do espectrofotômetro, etc.

Figura 72 –Absorvância em 300 nm em função do tempo. Condições de degradação:  $c(p\text{-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A_1 = 20,25 \text{ cm}^2$

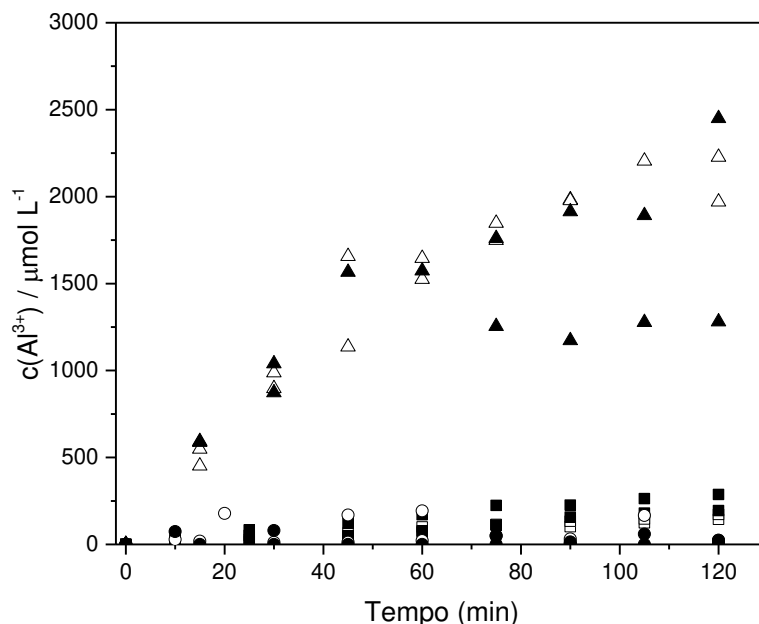


Fonte: O autor

Nos ensaios com solução de p-nitrofenol com pH inicial igual a 7 não ocorreu degradação, mas naquelas com pH inicial a 11 ocorreu degradação, mas com baixa eficiência (entre 15% e 30%). Pelo modelo de regressão não-linear de pseudo primeira ordem, o equilíbrio teria sido atingido (95%) em cerca de 160 minutos, com uma eficiência próxima aos valores já conhecidos em 120 minutos.

Na Figura 73 é apresentada a cinética de liberação de íons Al<sup>3+</sup> em solução durante o processo de degradação do p-nitrofenol em diferentes valores de pH.

Figura 73 – Cinética da liberação de íons  $\text{Al}^{3+}$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por  $\text{Al}^0$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , A1 = 20,25  $\text{cm}^2$  e A2 = 40,50  $\text{cm}^2$



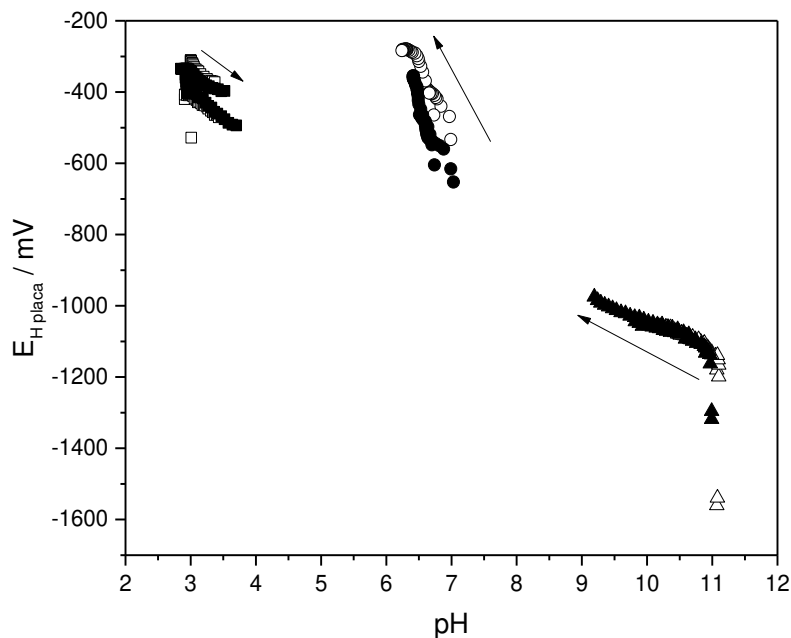
Fonte: O autor

A liberação de íons  $\text{Al}^{3+}$  em meio básico foi quase dez vezes maior que em meio ácido (onde ocorreu a maior degradação do p-nitrofenol) sugerindo uma elevada taxa de redução da água ou do gás oxigênio em pH 11. Ainda em meio ácido, essa taxa foi similar àquela para degradação do p-nitrofenol.

Os valores dos potenciais da placa de  $\text{Al}^0$ , com áreas de exposição A1 e A2, e os valores de pH da solução de p-nitrofenol durante o tempo de reação 120 min, são apresentados na Figura 74.

Nos ensaios com pH inicial a 3,0 houve uma pequena variação do pH (até cerca de 3,7), mostrando uma elevada capacidade tamponante do meio nessa faixa de pH. Esses valores de pH, além de estarem próxima à faixa pseudo-tampão, também estão na região tampão devido aos primeiros hidroxocomplexos do alumínio.

Figura 74 – Comportamento do potencial elétrico da placa de Al<sup>0</sup> em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, Tempo de reação: 120 min, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. As setas indicam o sentido do comportamento



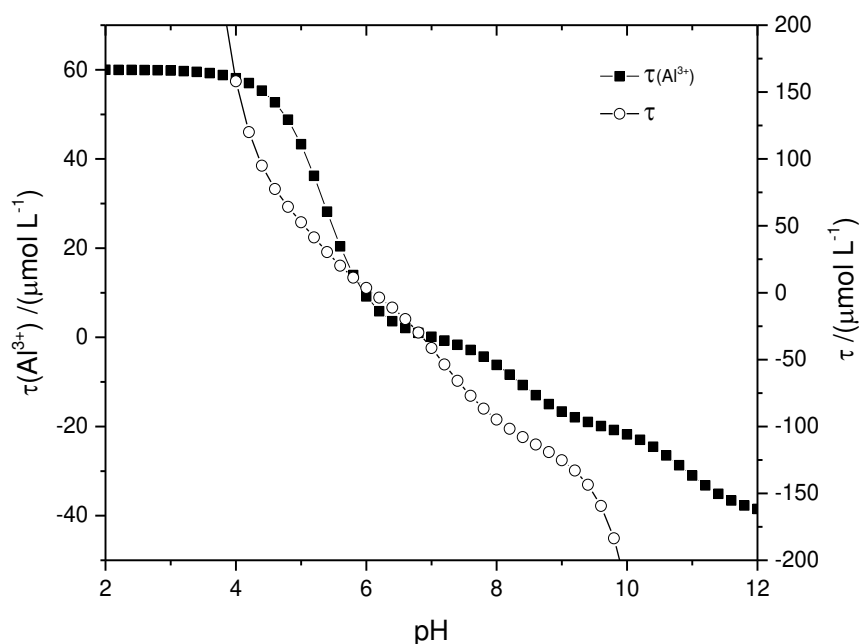
Fonte: O autor

A função tamponante ( $\tau$ ) do sistema ácido-base de Bronsted do íon alumínio pode ser observado na Figura 75, para uma concentração analítica de alumínio igual a 20 μmol L<sup>-1</sup>, assim como a contribuição do alumínio ( $\tau(\text{Al}^{3+})$ ), lembrando que a função tamponante desse é descrito pela Equação 131 (131) (DE OLIVEIRA, 2020) e que, quanto maior a inclinação em uma região de pH, maior o tamponamento do meio.

$$\tau = W a t + q_e(\text{Al}^{3+}) \cdot c(\text{Al}^{3+}) + q_e(p - \text{NP}) \cdot c(p - \text{NP}) \quad (131)$$

$$\tau = \tau(W a t) + \tau(\text{Al}^{3+}) + \tau(p - \text{NP})$$

Figura 75 – Função tamponante para o sistema alumínio (○) e contribuição desse sistema (■) na concentração de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$



Fonte: O autor

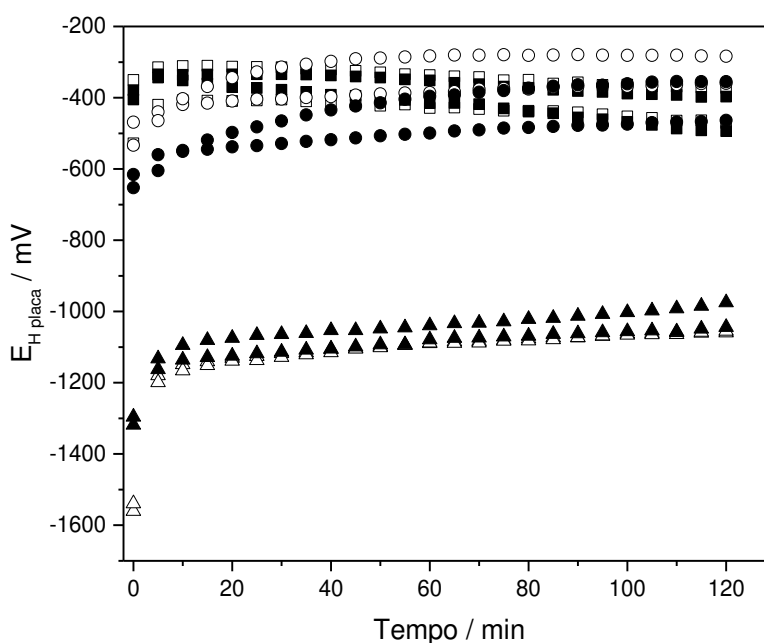
A diferença de inclinações da função tamponante entre as faixas de pH abaixo de 5, aquela acima de 6,0 (que apresenta uma menor inclinação, ou menor poder tamponante), permite explicar a variação mais intensa de pH nos ensaios com pH inicial igual a 7,0 (Figura 74). A variação intensa de pH nos ensaios com pH inicial igual a 11 em uma região muito tamponante, sugere a produção intensa de prótons ou hidroxilas no meio. Dito de maneira diferente, em pH 11,0, pode ter havido um abaixamento do pH devido à absorção de  $\text{CO}_2$  atmosférico, sendo responsável pela diminuição do pH, mas o processo redox, intenso nessa região, como foi discutido na Figura 73 foi responsável pela elevação do pH do meio.

Em pH inicial igual a 7 a espécie predominante em solução é  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (91,25% a 75,26%), (Figura 37, página 93) o que possibilita a formação do precipitado de hidróxido (ou óxido) de alumínio na superfície da placa, passivando-a, e assim, impedindo a reação de oxidação do metal, como pode ser observado pela baixa formação de alumínio em solução e também pela baixa eficiência de degradação do p-nitrofenol.

Além do comportamento tamponante das soluções com pH inicial igual a 11, predominam os hidroxocomplexos aniônicos, e assim diminui a formação do filme passivador. Ainda assim, foi possível observar alguma presença do gel do hidróxido de alumínio sobre a placa.

Os potenciais da placa de alumínio apresentados na Figura 76 assumem valores muito mais negativos em meio básico (pH 11), apresentando uma tendência mais redutora, ou seja, a placa tende a se oxidar mais facilmente em meio básico, entretanto, a redução do p-nitrofenol não foi realizada, em detrimento aos outros processos redutivos em solução. Esse comportamento também foi observado nos ensaios com magnésio, onde o potencial redutor da superfície metálica não foi o único fator determinante na degradação do p-nitrofenol.

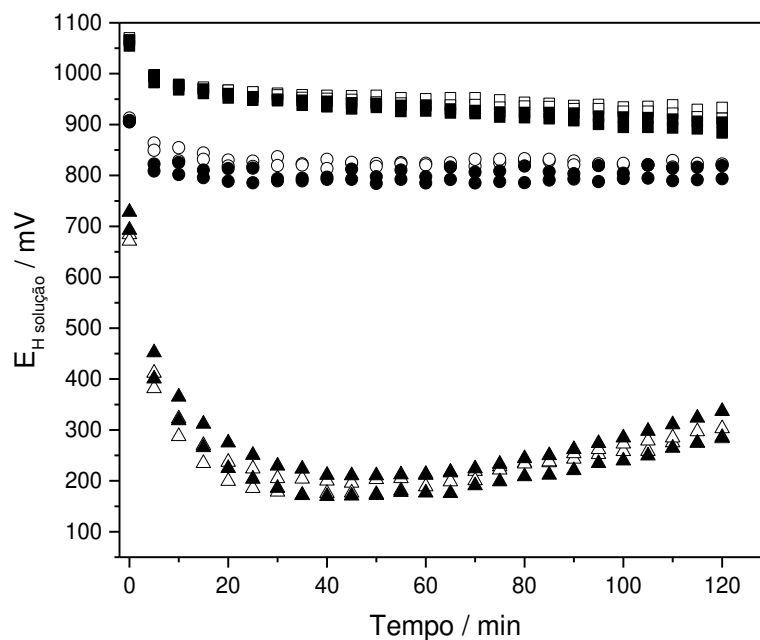
Figura 76 – Cinética da variação do potencial elétrico da placa Al<sup>0</sup> durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>



Fonte: O autor

Na Figura 77 observa-se o potencial redox na solução em contato com a superfície metálica do alumínio.

Figura 77 – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do  $Al^{\circ}$ . ( $\square$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $pH_{inicial} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $pH_{inicial} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A2. Condições:  $c(p-NP)_0 = 100 \mu mol L^{-1}$ , A1 = 20,25  $cm^2$  e A2 = 40,50  $cm^2$



Fonte: O autor

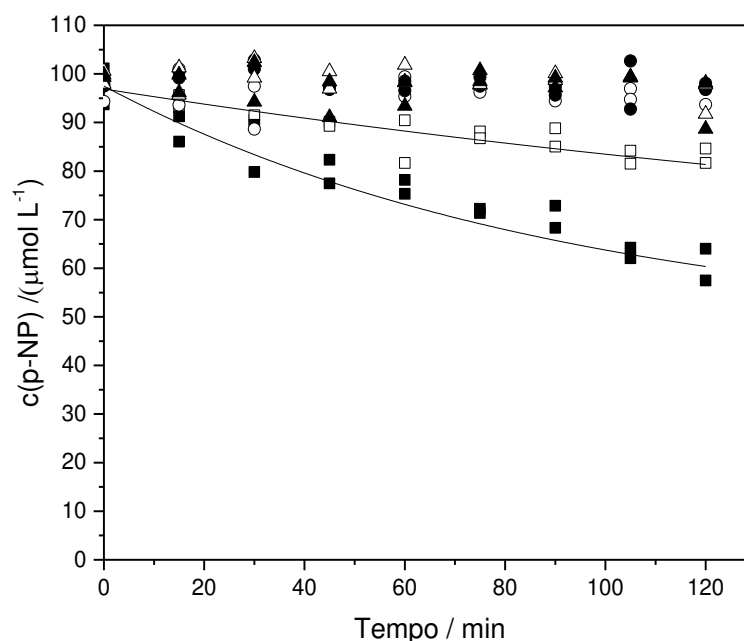
O potencial elétrico da solução de p-nitrofenol na presença de  $Al^{\circ}$  tem seu maior valor ao longo tempo com o pH inicial igual a 3, onde também houve a maior oxidação do p-nitrofenol.

Assim, a solução de p-nitrofenol nestes ensaios possui uma tendência oxidante muito maior em pH inicial igual a 3 do que em pH inicial igual a 11.

#### 4.4.3. Degradação do p-nitrofenol pelo Fe<sup>0</sup>

A cinética de degradação do p-nitrofenol na presença de Fe<sup>0</sup> é apresentada na Figura 78, para as diferentes condições estudadas.

Figura 78 – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do Fe<sup>0</sup>. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais

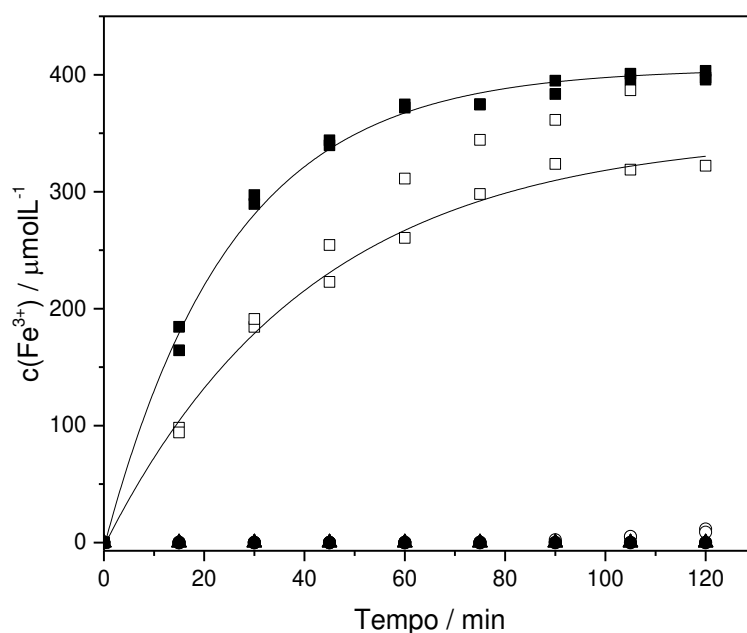


Fonte: O autor

O melhor resultado de degradação do p-nitrofenol por Fe<sup>0</sup> observado na Figura 78 foi pH inicial igual 3, tal como observado para o alumínio. Entretanto, diferentemente do alumínio, na degradação com ferro constata-se que a área de exposição do metal foi limitante ao processo cinético. A eficiência de degradação no tempo de 120 min em pH inicial igual a 3 para áreas de exposição A1 e A2 foi de cerca de 17% e 40%, respectivamente. Os modelos que descrevem a cinética são de pseudo-primeira ordem, e as estimativas dos modelos não ultrapassariam 45% e 54%. Em pH inicial igual 7 e 11 praticamente não ocorre degradação do p-nitrofenol, pois a variação observada está abaixo da resolução analítica do método de determinação do p-nitrofenol.

A concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  na solução pode ser verificada analisando o gráfico da cinética de liberação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em solução (considerou-se que em solução todo  $\text{Fe}^{2+}$  foi oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ ) apresentando na Figura 79.

Figura 79 – Gráfico da cinética da liberação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por  $\text{Fe}^{\circ}$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais



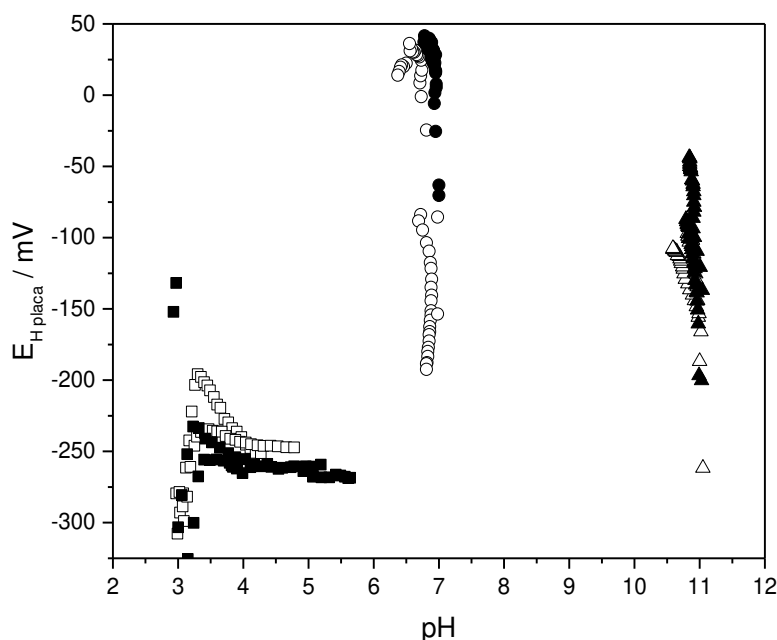
Fonte: O autor

Analisando a Figura 79 em pH inicial igual a 3, a liberação de  $\text{Fe}^{3+}$  em solução foi considerável até os 60 min. Após esse tempo começou a ter uma estabilização, possivelmente devido à camada passivadora formada pelos precipitados na placa. Os modelos que se ajustaram também foram de pseudo-primeira ordem, com constantes cinéticas para as áreas de exposição A1 e A2 de  $0,024 \text{ min}^{-1}$  e  $0,040 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

Nos ensaios em pH inicial igual a 7 e 11, a liberação de  $\text{Fe}^{3+}$  foi ínfima, tendo sido detectada na análise por absorção atômica somente em alguns pontos finais e em concentrações muito pequenas.

O comportamento dos potenciais elétricos da placa de  $\text{Fe}^{\circ}$  em relação ao pH da solução de p-nitrofenol, nas condições estudadas são apresentados na Figura 80.

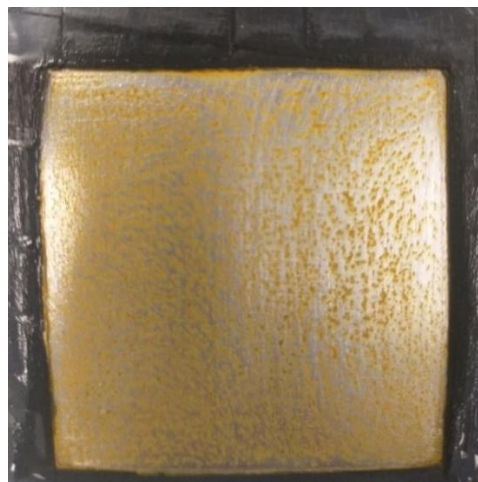
Figura 80 – Comportamento do potencial elétrico da placa de Fe<sup>o</sup> em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, Tempo de reação: 120 min, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>



Fonte: O autor

O comportamento do potencial elétrico da placa de Fe<sup>o</sup> (Figura 80) adquiriu valores mais negativos em pH inicial igual a 3, dentre os valores de pH estudados. E nesse pH inicial igual a 3 o comportamento do potencial apresenta duas regiões distintas, na primeira há um aumento do potencial elétrico da placa com o aumento do pH do meio, a partir de pH 3,3 o potencial elétrico começa a diminuir com o aumento do pH, se estabilizando após um determinado tempo. O valor de pH que ocorre a mudança de comportamento coincide com o pK<sub>a2</sub> do Fe<sup>3+</sup> (3,31), e poderia estar associado ao surgimento de pequenas quantidades de precipitado na placa, apesar da fração de equilíbrio do Fe(OH)<sub>3</sub> em pH 3,3 ser somente de 0,02%, deve-se considerar que para ocorrer precipitação em pH 3,3 teoricamente seria necessário uma c(Fe<sup>3+</sup>)<sub>sat</sub> = 5,28 μmol L<sup>-1</sup>, muito abaixo da observada no gráfico da Figura 79. E experimentalmente observou-se o surgimento de manchas de oxidação na placa a partir deste ponto. A Figura 81 apresenta a foto da placa ao final de um dos ensaios em pH inicial igual 3 (A2)

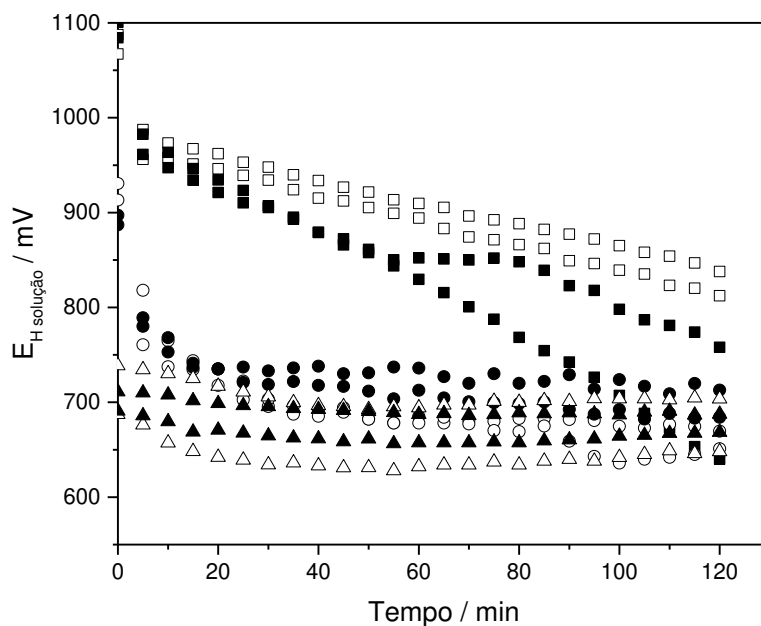
Figura 81. Imagem da placa de  $\text{Fe}^\circ$  após o final da reação (no tempo de 120 min) com solução de p-nitrofenol. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e  $A_2 = 40,50 \text{ cm}^2$



Fonte: O autor

Em pH inicial igual a 7 e 11 a quantidade de ferro em solução para ocorrer a formação de precipitado, seria de  $(c(\text{Fe}^{3+})_{\text{sat}} = 1,71 \text{ nmol L}^{-1})$  e  $(c(\text{Fe}^{3+})_{\text{sat}} = 50,2 \text{ nmol L}^{-1})$ , respectivamente. Isso indica que nesses valores de pH a placa é passivada rapidamente, sem interferir consideravelmente na solução. O que pode ser visualizado na Figura 82 que apresenta o comportamento cinético do potencial elétrico da solução.

Figura 82 – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do  $\text{Fe}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A_1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A_2 = 40,50 \text{ cm}^2$



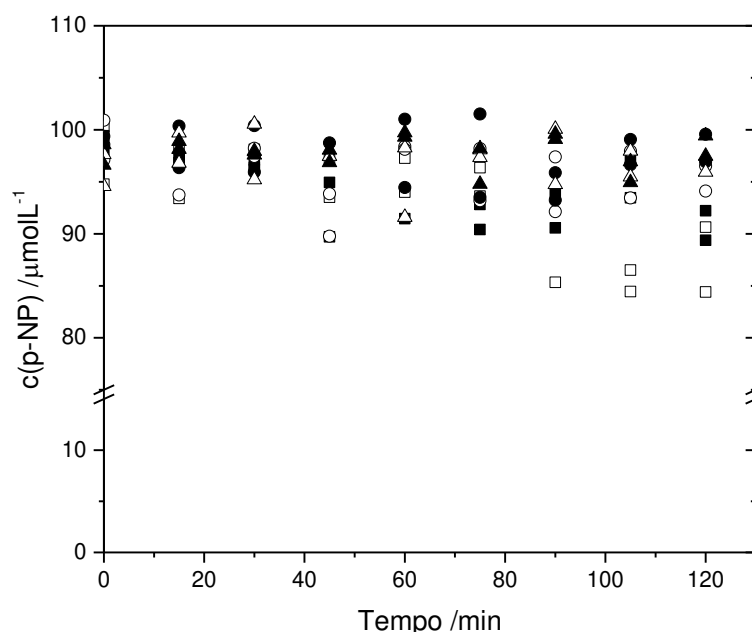
Fonte: O autor

Observa-se na Figura 82 que o potencial elétrico da solução em pH inicial igual a 3 assume um comportamento diferente dos outros valores de pH estudados, tendo diminuído linearmente com o passar do tempo. Esta diminuição é devido ao p-nitrofenol em solução que estava sofrendo redução e diminuindo a tendência oxidante da solução. O mesmo não ocorre em pH inicial igual a 7 e 11, nos quais há uma estabilização do potencial elétrico da solução em pouco tempo de reação, e não há degradação considerável do p-nitrofenol.

#### 4.4.4. Degradação do p-nitrofenol pelo Ni<sup>0</sup>

Na Figura 83 é apresentado a cinética de degradação do p-nitrofenol na presença da placa de Ni<sup>0</sup>, nas diferentes condições estudadas.

Figura 83 – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do Ni<sup>0</sup>. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>

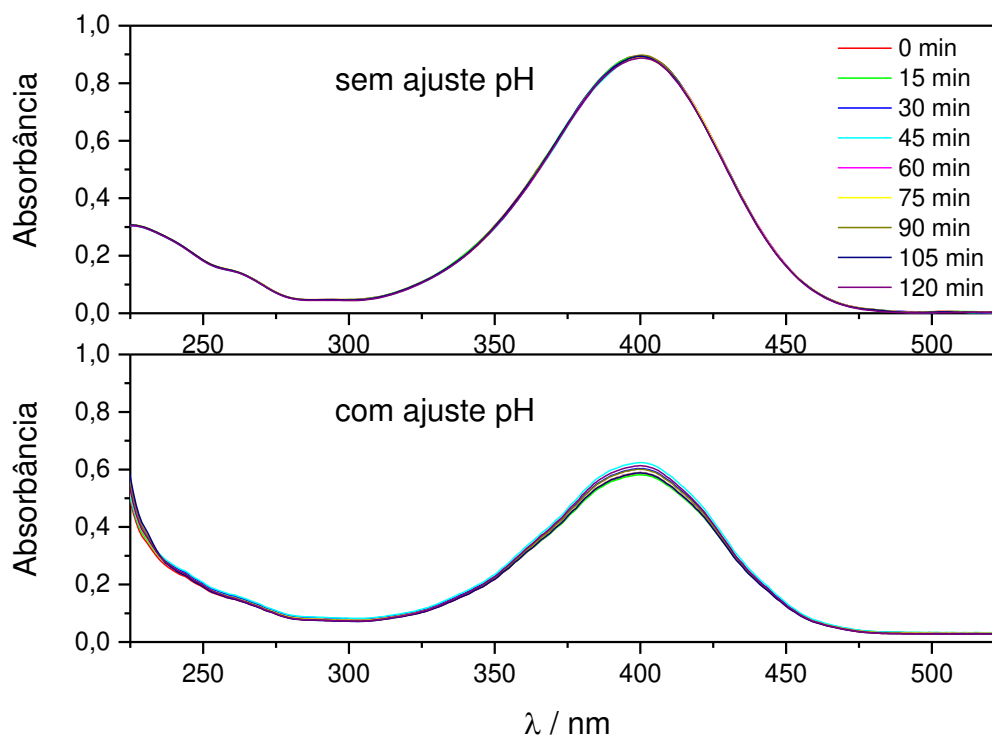


Fonte: O autor

As repostas obtidas e apresentadas na Figura 83 mostram que a degradação do p-nitrofenol por níquel teve valores de redução em pH inicial igual a 3 de cerca de 10 % a 15%. Em pH inicial igual a 7 e 11 pode-se considerar que não houve degradação, pois as diferenças entre as concentrações flutuaram dentro de 5% de erro, e muitas estão abaixo da resolução analítica do método

de determinação ( $rA = 4 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Outro fator que pode ser considerado como erro experimental neste caso, foi a adição de NaOH para ajuste do pH, que pode ser observado na Figura 84.

Figura 84 – Espectros de absorção do p-nitrofenol em diferentes tempos de degradação por  $\text{Ni}^\circ$  obtidos sem ajuste de pH e com ajuste de pH da solução de p-nitrofenol. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e  $A_1 = 20,25 \text{ cm}^2$

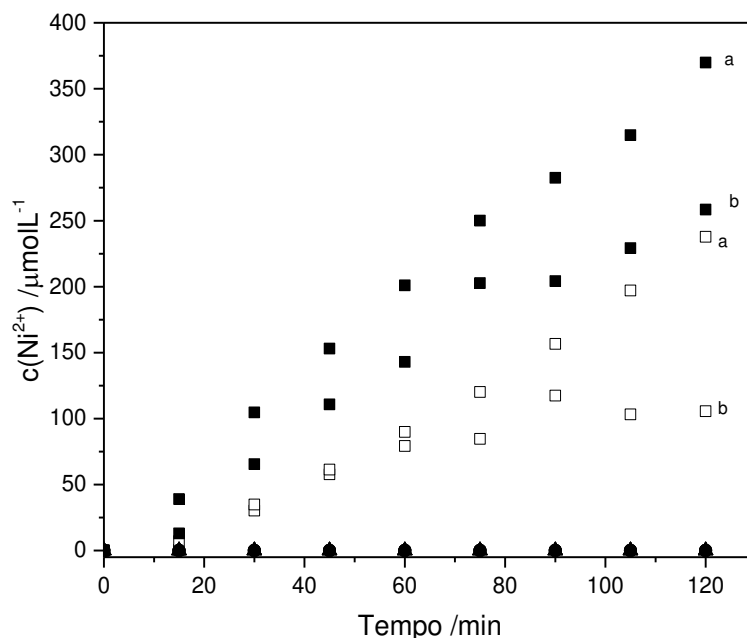


Fonte: O autor

Constata-se na Figura 84 que após a adição de NaOH na solução de p-nitrofenol ocorreu uma diminuição da absorbância (devido ao efeito de diluição) e também há uma leve separação entre os espectros próximos ao comprimento de onda de 400 nm, tal separação não é visível antes da adição de NaOH. Ressalta-se que antes do ajuste a solução já se encontrava em pH próximo de 11, todavia a adição foi realizada para que a amostra passasse pelo mesmo processo da curva analítica de p-nitrofenol.

A Figura 85 ajuda salientar que nos pH inicial 7 e 11 não ocorreu degradação devido ao  $\text{Ni}^\circ$ , pois nesses ensaios não foi detectado  $\text{Ni}^{2+}$  em solução.

Figura 85 – Gráfico da cinética da liberação de íons  $\text{Ni}^{2+}$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por  $\text{Ni}^0$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , A1 =  $20,25 \text{ cm}^2$  e A2 =  $40,50 \text{ cm}^2$ . As letras a e b representam replicatas

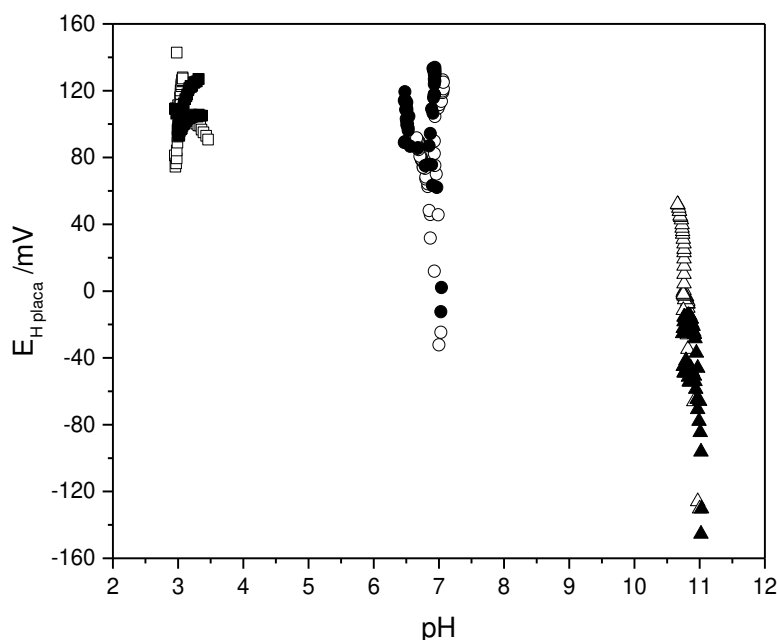


Fonte: O autor

Na Figura 85 observa-se que a liberação de  $\text{Ni}^{2+}$  em solução de p-nitrofenol em valores de pH inicial igual a 3 foi considerável, chegando a concentrações de quase quatro vezes a do p-nitrofenol. Contudo, a redução do p-nitrofenol não foi proporcional a essa liberação dos íons  $\text{Ni}^{2+}$ , sugerindo que os elétrons foram gastos na redução da água ou do oxigênio, mas não em quantidade suficiente para alterar consideravelmente o pH (Figura 86) que se encontra próxima a faixa de pseudo-tampão.

Os valores dos potenciais elétricos da placa de  $\text{Ni}^0$ , com áreas de exposição A1 e A2, e os valores de pH da solução de p-nitrofenol, são apresentados na Figura 86.

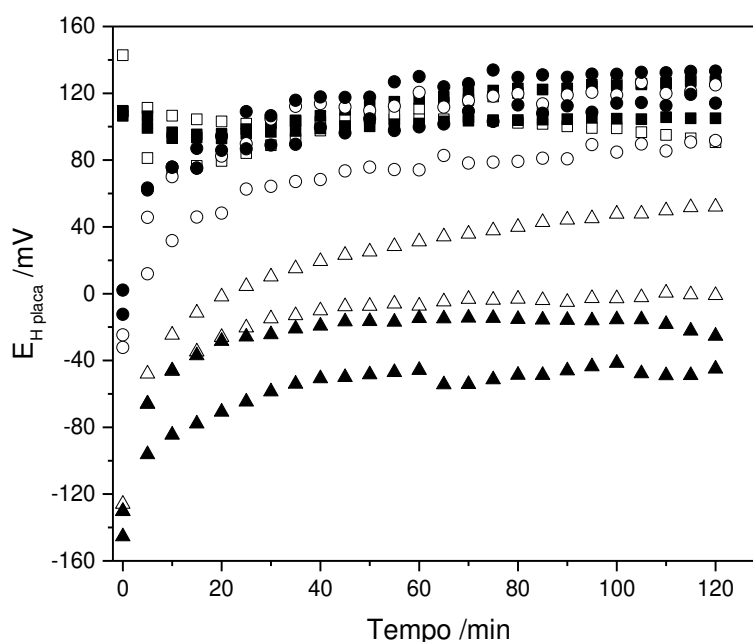
Figura 86 – Comportamento do potencial elétrico da placa de Ni<sup>0</sup> em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, Tempo de reação: 120 min, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>



Fonte: O autor

Analisando a Figura 86 verifica-se que a placa de Ni<sup>0</sup> em nenhuma das condições testadas influenciou consideravelmente no valor de pH da solução de p-nitrofenol (a variação máxima foi em torno de 0,5). Entretanto, o potencial elétrico da placa sofreu variação, que foi mais acentuada nos valores de pH inicial 7 e 11, ficando em torno de 150 mV a variação máxima. A variação do potencial elétrico da placa ao longo do tempo de reação é apresentada na Figura 87.

Figura 87 – Cinética da variação do potencial elétrico da placa Ni<sup>0</sup> durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>



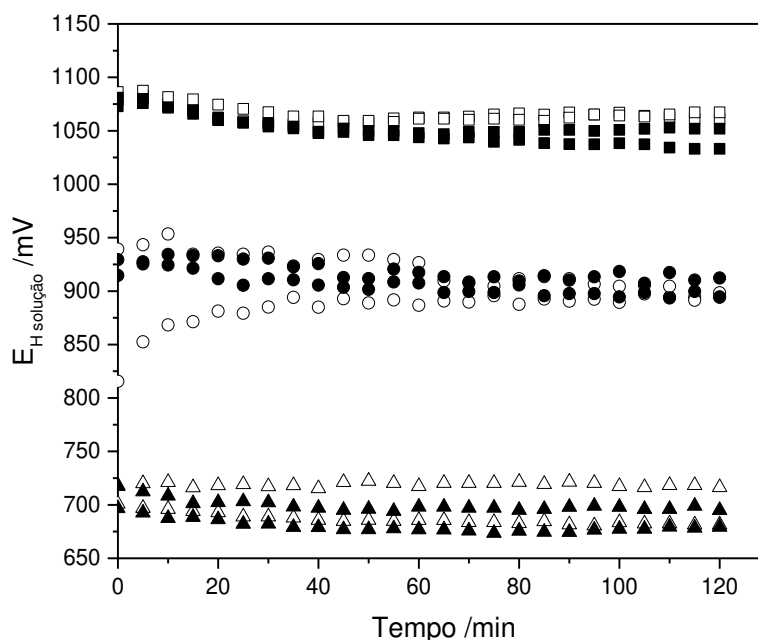
Fonte: O autor

Os potenciais elétricos da placa de Ni<sup>0</sup> apresentados na

Figura 87, mostram que em pH inicial igual a 3 e 7 começam ou assumem valores positivos rapidamente, mostrando que nesses valores de pH a placa passa ter uma tendência menos redutora. E em pH inicial igual a 11 os valores aumentam até próximo de zero, tendo somente uma repetição em A1 ultrapassado para valores positivos.

Ressalta-se, que em um sistema redox deve-se levar em consideração o potencial elétrico do outro par envolvido, que neste caso vamos considerar como sendo da solução de p-nitrofenol, que são apresentados na Figura 88.

Figura 88 – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do Ni°. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>



Fonte: O autor

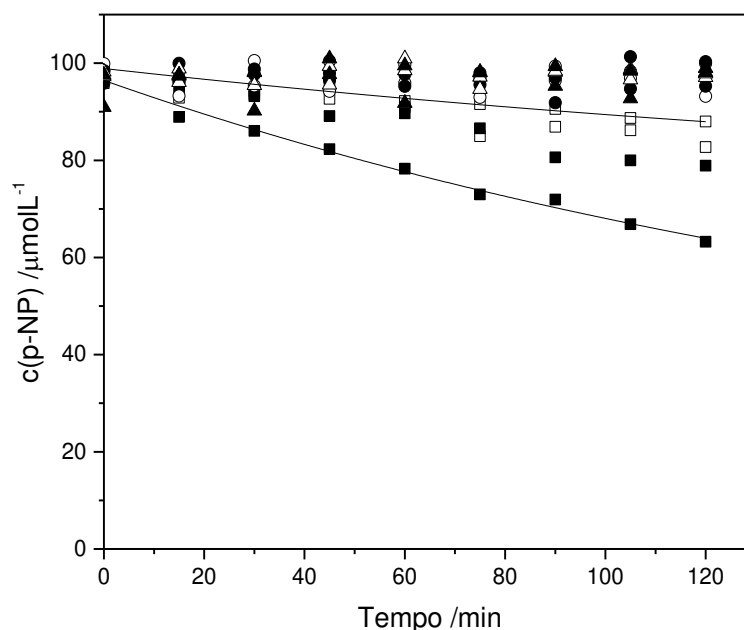
Na Figura 88 é mostrado que o potencial elétrico da solução de p-nitrofenol assume valores distintos de acordo com o pH da solução, ficando mais positivo à medida que o pH diminui, ou seja, assumem uma tendência mais oxidante.

Destaca-se que os valores de potenciais elétricos apresentados na Figura 88 servem para representar os valores médios obtidos das soluções de p-nitrofenol (após os ajustes de pH) antes da adição das placas metálicas.

#### 4.4.5. Degradação do p-nitrofenol pelo Cu°

No gráfico da Figura 89 é apresentada a cinética de degradação do p-nitrofenol pela placa de Cu°, nas condições estudadas. Neste gráfico mostra que as maiores porcentagens de degradação do p-nitrofenol ocorreram em pH inicial igual a 3, assim como para a maioria dos metais estudados até o momento.

Figura 89 – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do  $\text{Cu}^{\circ}$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , A1 = 20,25  $\text{cm}^2$  e A2 = 40,50  $\text{cm}^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais

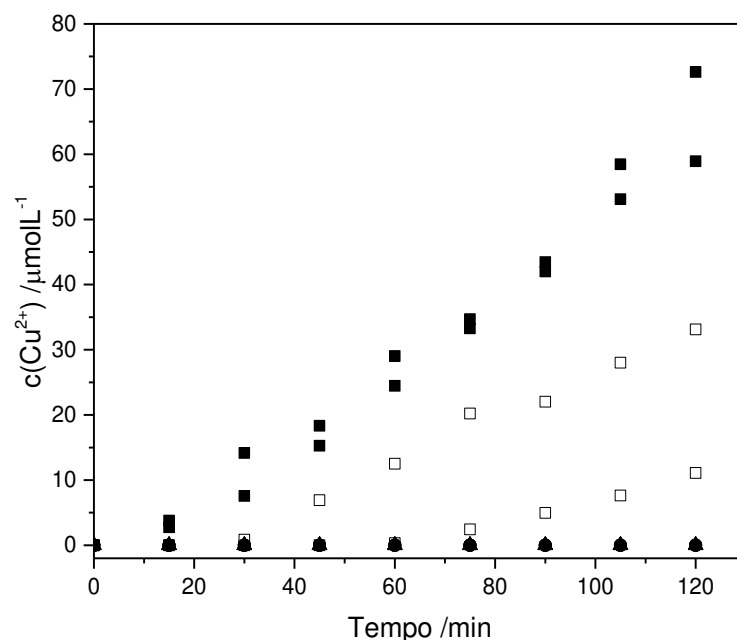


Fonte: O autor

A degradação do p-nitrofenol foi maior nas áreas de exposição A2, ficando em valores de 21% e 36% de degradação, contra 11% e 12% de degradação nas áreas de exposição A1. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem que foram ajustados para as condições em pH inicial igual a 3 onde ocorreram menor e maior redução, estimam que as reduções chegariam no equilíbrio a 30% e 73%, respectivamente, ambos num tempo de 6 horas de reação.

Os resultados demonstram uma baixa repetibilidade dos ensaios com área de exposição A2, contudo, paradoxalmente ao analisar o gráfico da Figura 90 que apresenta o comportamento da cinética de liberação de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, essa situação se inverte.

Figura 90 – Cinética da liberação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por  $\text{Cu}^0$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$

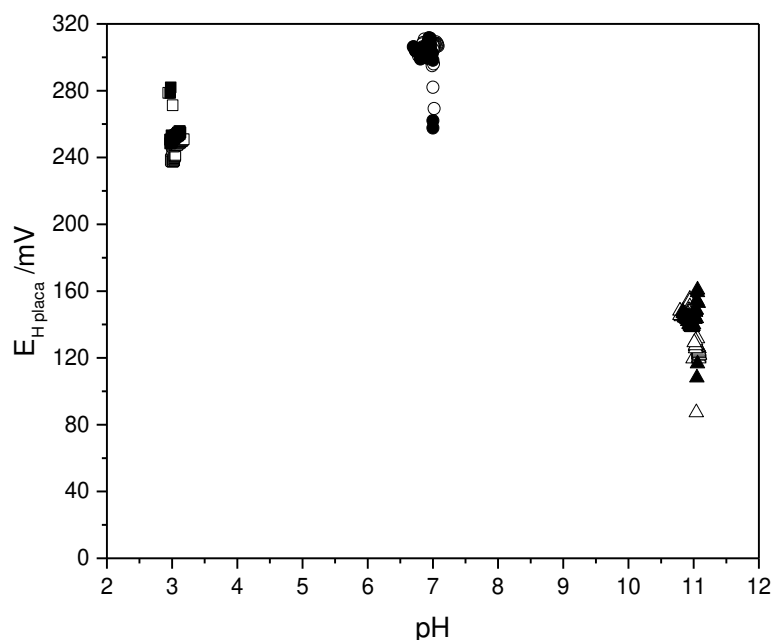


Fonte: O autor

Na Figura 90 é mostrado que realmente em pH inicial igual a 7 e 11 não ocorreu nenhum processo redox entre a placa de  $\text{Cu}^0$  e a solução de p-nitrofenol. Confirmando que o melhor pH para a degradação do p-nitrofenol por  $\text{Cu}^0$  é em pH inicial igual a 3.

Os valores dos potenciais elétricos da placa de  $\text{Cu}^0$ , com áreas de exposição A1 e A2, e os valores de pH da solução de p-nitrofenol, são apresentados na Figura 91.

Figura 91 – Comportamento do potencial elétrico da placa de  $\text{Cu}^0$  em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , A1 = 20,25  $\text{cm}^2$  e A2 = 40,50  $\text{cm}^2$

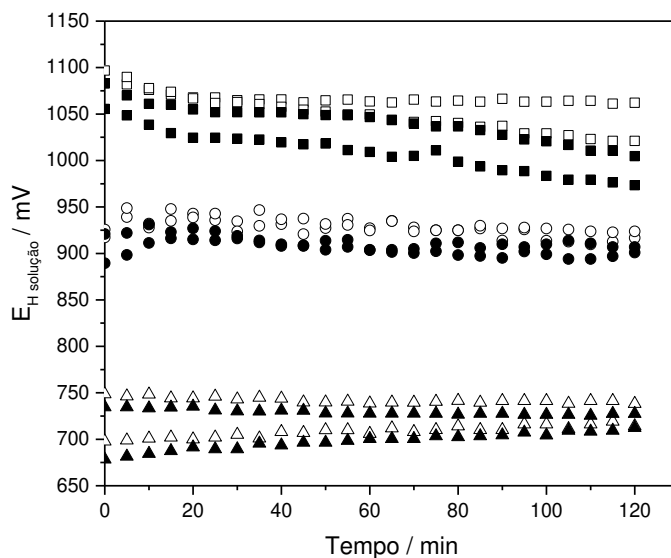


Fonte: O autor

Na Figura 91 é demonstrado que dentre os metais de valência zero estudados, até o momento a de  $\text{Cu}^0$  foi a que teve menor diferença entre as repetições e também mostrou não haver diferenças entre a exposição de área A1 e A2. O potencial elétrico da placa se manteve relativamente constante, a maior variação foi 30 mV, e que em todas as condições ele adquiriu valores positivos. O valor de pH também variou pouco, no máximo 0,3 décadas.

A cinética do potencial elétrico da solução apresentado na Figura 92, mostra que este foi constante em pH inicial igual a 7 e 11, no pH inicial igual a 3 os ensaios tiveram uma pequena variação média de 80 mV. Isso confirma que somente neste pH ocorreram processos redox que alteraram o potencial elétrico da solução, mesmo que numa magnitude pequena.

Figura 92 – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do  $\text{Cu}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , A1 =  $20,25 \text{ cm}^2$  e A2 =  $40,50 \text{ cm}^2$

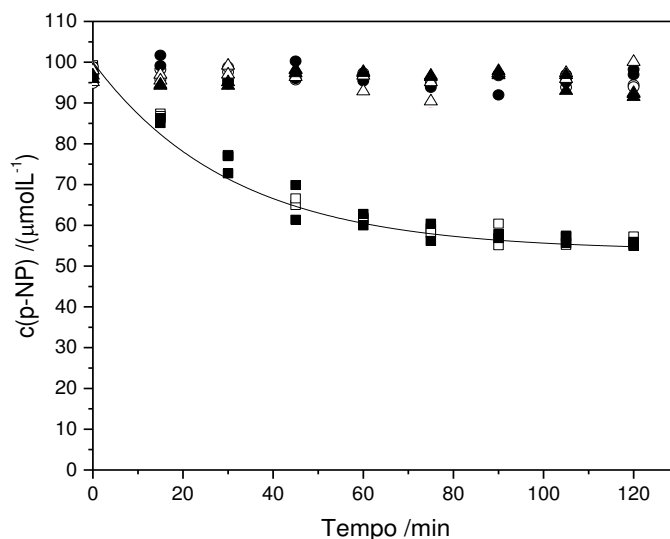


Fonte: O autor

#### 4.4.6. Degradação do p-nitrofenol pelo $\text{Zn}^\circ$

A cinética de degradação do p-nitrofenol na presença de  $\text{Zn}^\circ$  é apresentada na Figura 93, para as diferentes condições estudadas.

Figura 93 – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa na presença do  $\text{Zn}^\circ$ . ( $\square$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , A1 =  $20,25 \text{ cm}^2$  e A2 =  $40,50 \text{ cm}^2$ . A curva se refere a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a condição experimental

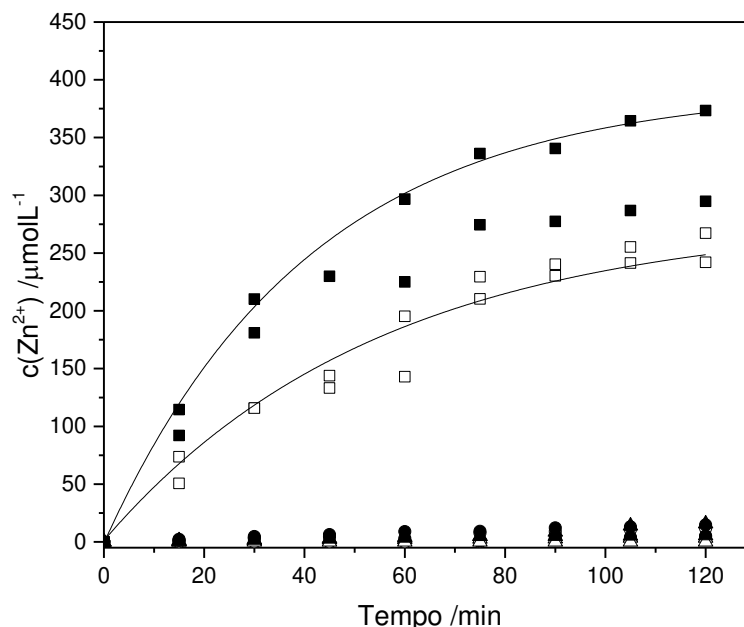


Fonte: O autor

Na Figura 93 é mostrado que em pH inicial igual a 7 e 11 as flutuações das concentrações estão dentro do intervalo da resolução analítica do método de determinação de p-nitrofenol. A degradação do p-nitrofenol só ocorreu em pH inicial igual a 3, tendo alcançado valores de 45% de degradação, que pelo modelo de regressão não linear de pseudo primeira ordem ajustado, já corresponde a 95% do valor estimado no equilíbrio. Também se observa que a área de exposição não foi limitante nos processos de degradação do p-nitrofenol.

No gráfico da Figura 94 se verifica que em pH inicial igual a 7 e 11 a liberação de íons  $Zn^{2+}$  em solução foi muito pequena se comparada a em pH inicial igual a 3. As constantes cinéticas obtidas nos modelos de regressão não linear de pseudo primeira ordem para as condições de pH inicial igual a 3 em A1 e A2, foram de  $0,018 \text{ min}^{-1}$  e  $0,024 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Corroborando com a afirmação que as áreas de exposição não são limitantes ao processo.

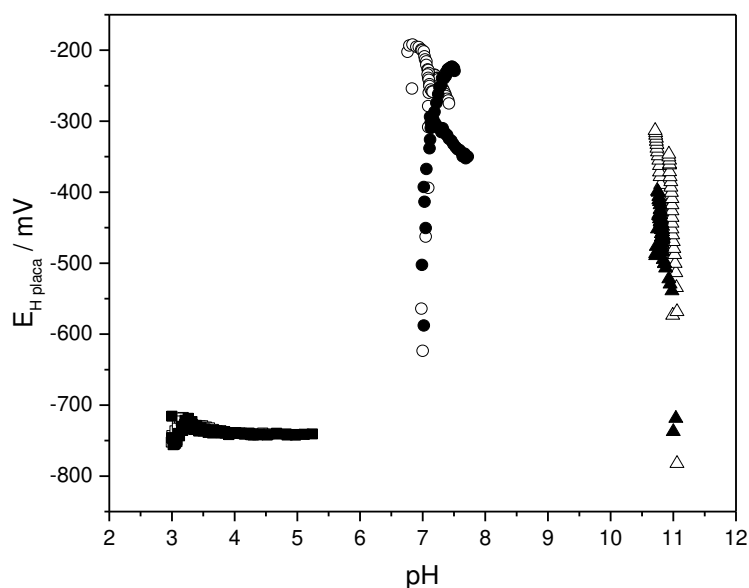
Figura 94 – Gráfico da cinética da liberação de íons  $Cu^{2+}$  durante a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa por  $Ni^{\circ}$ . ( $\square$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A1, ( $\circ$ )  $pH_{inicial} = 7$ , A1, ( $\triangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $pH_{inicial} = 3$  e A2, ( $\bullet$ )  $pH_{inicial} = 7$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $pH_{inicial} = 11$  e A2. Condições:  $c(p-NP)_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $A1 = 20,25 \text{ cm}^2$  e  $A2 = 40,50 \text{ cm}^2$ . As curvas se referem a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicados a duas condições experimentais



Fonte: O autor

Os valores dos potenciais elétricos da placa de  $Zn^{\circ}$ , com áreas de exposição A1 e A2, e os valores de pH da solução de p-nitrofenol durante, são apresentados na Figura 95.

Figura 95 – Comportamento do potencial elétrico da placa de Zn<sup>0</sup> em relação ao pH das soluções de p-nitrofenol. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>



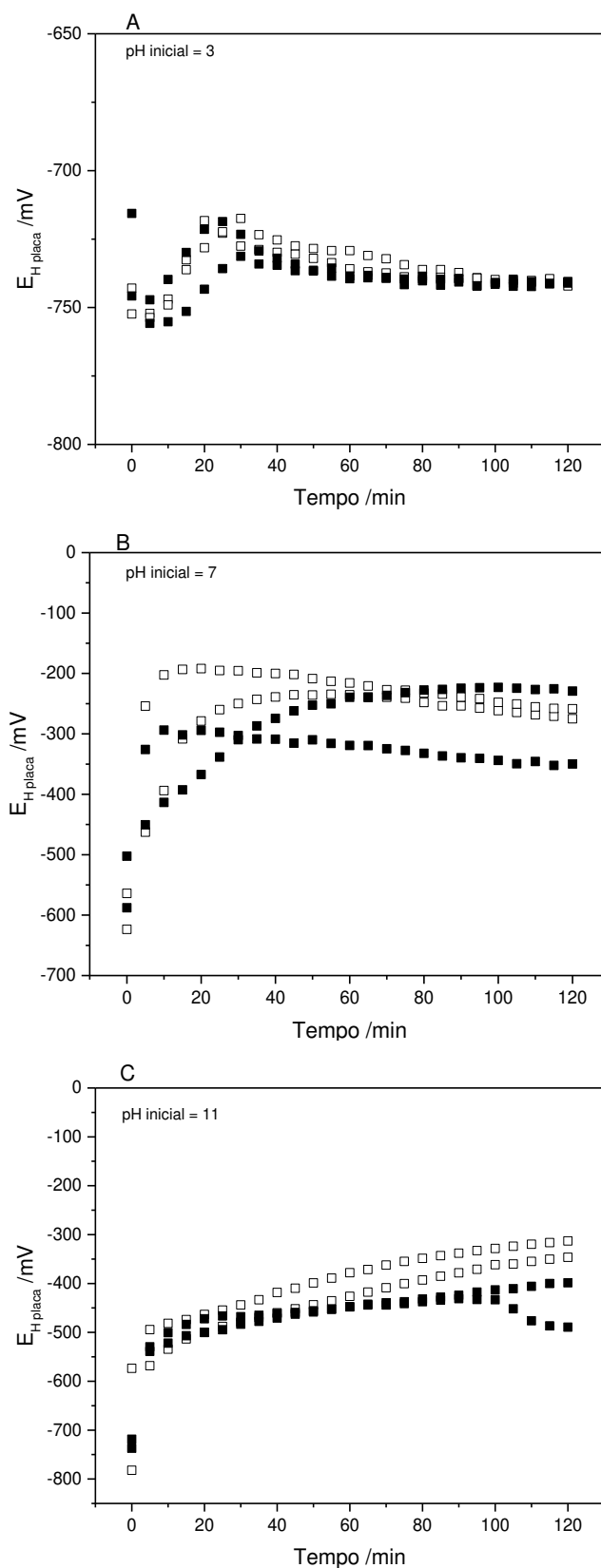
Fonte: O autor

O comportamento do potencial elétrico da placa de zinco em solução de p-nitrofenol apresentado na Figura 95 mostra que em pH inicial igual a 3 não há variação considerável do potencial, pois o mesmo tem um leve aumento no começo e depois volta a valores próximos ao inicial. Entretanto, o mesmo não ocorre com o pH, que sofre variação de mais de 2 décadas, indicando que nos processos redox que estavam ocorrendo havia um consumo de prótons H<sup>+</sup> que está associado a degradação redutiva do p-nitrofenol, considerando que para redução deste a p-aminofenol seria necessário o consumo de dois prótons H<sup>+</sup> por molécula.

Quando se considera as condições em pH inicial igual a 7 e 11, o processo é inverso, há uma variação do potencial elétrico da placa sem uma variação considerável do pH, isso significa que os processos redox que estavam acontecendo não envolveram o consumo/produção de prótons H<sup>+</sup>.

A seguir é apresentado na Figura 96 a cinética do potencial elétrico da placa de p-nitrofenol em solução de p-nitrofenol.

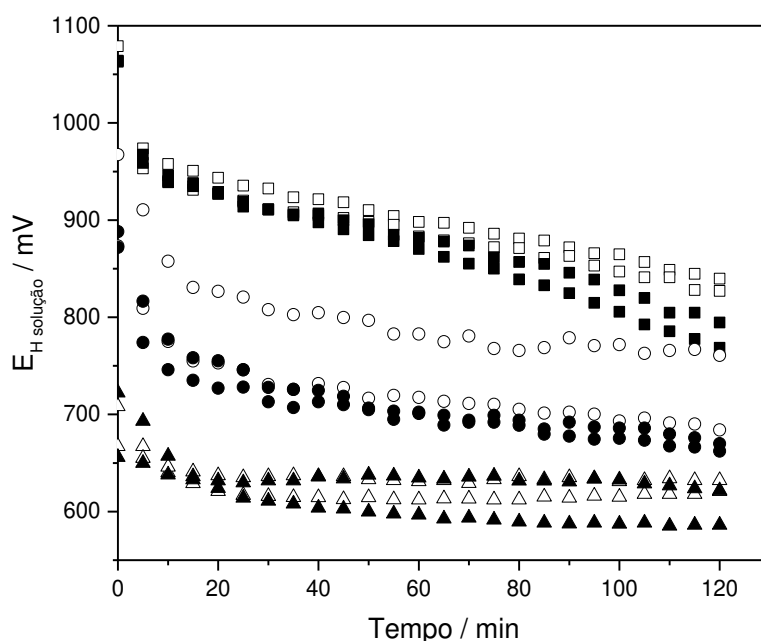
Figura 96 – Cinética da variação do potencial elétrico da placa de Zn<sup>0</sup> durante a degradação do p-nitrofenol em solução de p-nitrofenol 100 μmol L<sup>-1</sup>. Áreas: (□) A1 = 20,25 cm<sup>2</sup>, (■) A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. pH inicial: (A) 3,0; (B) 7,0 e (C) 11,0



Fonte: O autor

Ao analisar o gráfico da Figura 96 fica mais evidente que o potencial elétrico da placa de Zn<sup>0</sup> foi mais comportado e reprodutivo em pH inicial igual a 3, e que novamente verifica-se que não existe diferenças significativas entre as áreas de exposição A1 e A2. O mesmo é verificado quando se considera o potencial elétrico da solução, que é apresentado na Figura 97.

Figura 97 – Cinética da variação do potencial elétrico das soluções de p-nitrofenol na presença do Zn<sup>0</sup>. (□) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A1, (○) pH<sub>inicial</sub> = 7, A1, (△) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A1, (■) pH<sub>inicial</sub> = 3 e A2, (●) pH<sub>inicial</sub> = 7 e A2, (▲) pH<sub>inicial</sub> = 11 e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>



Fonte: O autor

Entretanto, ao contrário do potencial elétrico da placa, o da solução de p-nitrofenol em pH inicial igual a 3 vai diminuindo com o passar do tempo, devido a degradação redutiva do p-nitrofenol. Em pH inicial igual a 7 o potencial elétrico diminui mais rapidamente nos primeiros 15 minutos e depois vai diminuindo lentamente, em pH inicial igual a 11 há uma diminuição nos primeiros 20 minutos e depois ocorre uma estabilização. Nestes casos como constatado na Figura 93 não há degradação de p-nitrofenol, sugerindo que estava ocorrendo a redução da água ou do oxigênio.

#### 4.4.7. Comparação dos metais na degradação do p-nitrofenol

Os dados sobre a degradação do p-nitrofenol em solução aquosa utilizando metais de valência zero Mg<sup>0</sup>, Al<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup> e Zn<sup>0</sup>, estão resumidos na Tabela 14.

Tabela 14 – Resumo dos resultados de degradação do p-nitrofenol pelas placas/cilindro metálicos dos metais de valência zero Mg<sup>0</sup>, Al<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup> e Zn<sup>0</sup>, nas diferentes condições estudadas. Condições: c(p-NP)<sub>0</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>, Tempo de reação: 120 min, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>

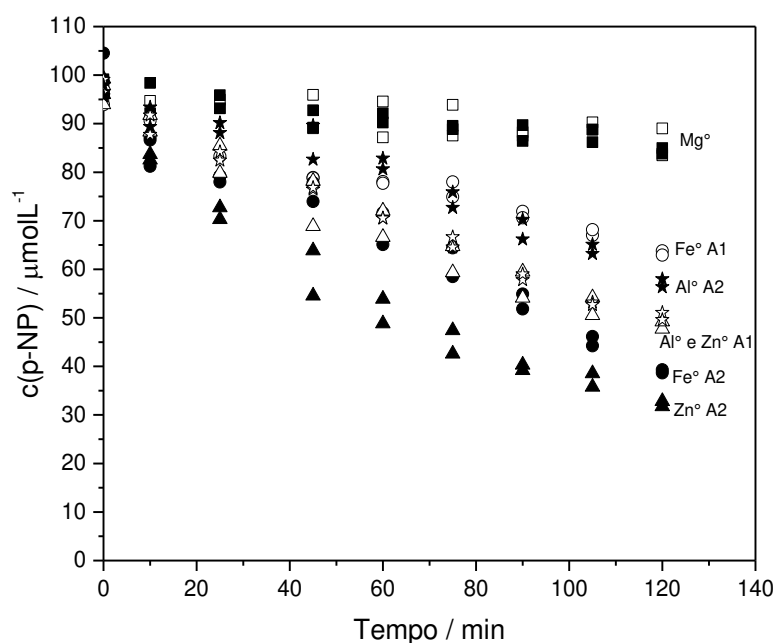
Metal	%degradação do p-NP					
	pH 3		pH 7		pH 11	
	A1	A2	A1	A2	A1	A2
Al <sup>0</sup>	48,59 ± 2,16	40,23 ± 1,22	0	0	29,14 ± 4,11	23,92 ± 7,18
Zn <sup>0</sup>	42,28 ± 2,86	42,83 ± 2,20	0	0	0	4,62 ± 1,13
Fe <sup>0</sup>	14,18 ± 3,77	37,44 ± 8,10	0	0	0	0
Ni <sup>0</sup>	13,37 ± 3,51	7,87 ± 3,13	0	0	0	0
Cu <sup>0</sup>	12,41 ± 1,86	27,69 ± 11,00	0	0	0	0
Mg <sup>0</sup>	7,37 ± 0,88	9,54 ± 3,04	15,03 ± 3,28	20,64 ± 1,85	9,49 ± 0,46	5,02 ± 3,81

Os resultados apresentados na Tabela 14 mostraram que todos os metais conseguiram degradar o p-nitrofenol. Os melhores resultados de degradação obtidos para os metais Mg<sup>0</sup>, Al<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup> e Zn<sup>0</sup> foram 21%, 50%, 40%, 15%, 36% e 45%, respectivamente, em 120 minutos de reação. As melhores eficiências foram obtidas quando o pH inicial da solução foi igual a 3, com exceção dos ensaios com magnésio, com melhores eficiências nos ensaios com pH inicial igual a 7,0.

E dentre os metais o que obteve o melhor resultado foi o Al<sup>0</sup>, conseguindo degradar 50% do p-nitrofenol.

Assim, considerando que os melhores resultados ocorreram em pH inicial igual a 3 optou-se por realizar um estudo com controle de pH, mas não usando solução tampão, pois a molécula do sistema tampão poderia competir pelos elétrons liberados pelos metais e ser degradada. Desta maneira, o ajuste de pH foi realizado utilizando solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  toda vez que o pH ultrapassasse 3,5. Este estudo foi realizado para os metais  $\text{Mg}^\circ$ ,  $\text{Fe}^\circ$  e  $\text{Zn}^\circ$ , pois somente nos estudos com esses metais em pH inicial igual a 3 o valor de pH subiu muito acima de 3,5. Os resultados desse estudo são apresentados na Figura 98.

Figura 98 – Gráfico da cinética da degradação do p-nitrofenol em solução aquosa em pH 3 com controle de pH por metais de valência zero. ( $\square$ )  $\text{Mg}^\circ$  e A1, ( $\star$ )  $\text{Al}^\circ$  e A1, ( $\circ$ )  $\text{Fe}^\circ$  e A1, ( $\triangle$ )  $\text{Zn}^\circ$  e A1, ( $\blacksquare$ )  $\text{Mg}^\circ$  e A2, ( $\star$ )  $\text{Al}^\circ$  e A2, ( $\bullet$ )  $\text{Fe}^\circ$  e A2, ( $\blacktriangle$ )  $\text{Zn}^\circ$  e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$



Fonte: O autor

Os estudos com pH controlado mostraram que ocorre um aumento significativo da degradação do p-nitrofenol pelos metais  $\text{Fe}^\circ$  e  $\text{Zn}^\circ$  quando o pH é mantido próximo de 3. As porcentagens de degradação tiveram seus valores aumentados para o  $\text{Fe}^\circ$  de 40% para 61% e para o  $\text{Zn}^\circ$  de 45% para 68%, todos com área de exposição A2.

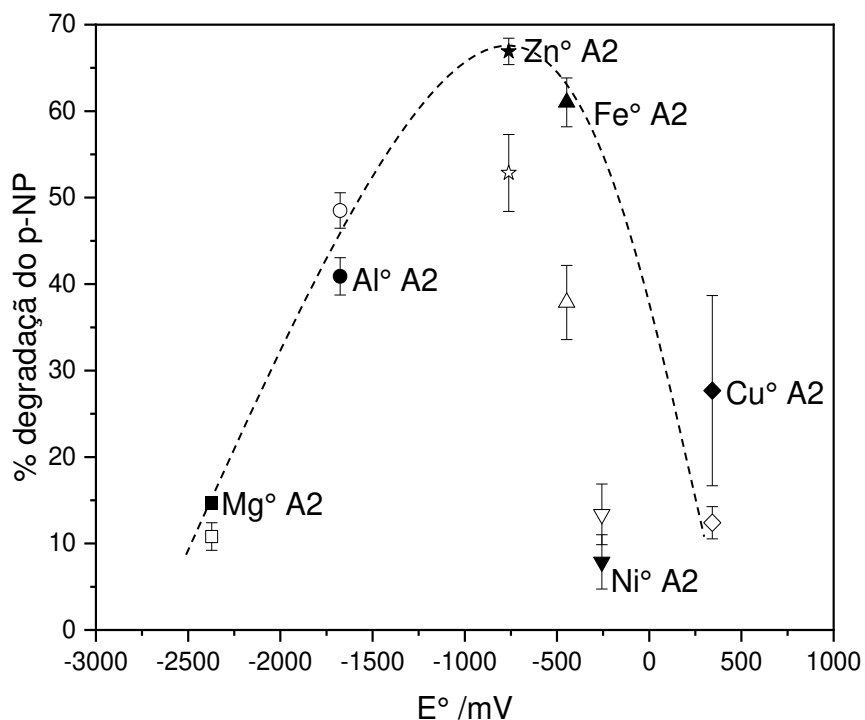
O  $\text{Mg}^\circ$  como esperado não teve uma melhora em sua degradação, visto que foi o único metal que o melhor resultado foi em pH inicial igual a 7, porém

esse resultado serviu para confirmar que para o  $Mg^{\circ}$ , a oferta grande de prótons  $H^+$  atrapalha a degradação do p-nitrofenol, considerando que controle de pH a porcentagem de degradação reduziu de 25% para 16%.

Os resultados obtidos para o  $Fe^{\circ}$  e  $Zn^{\circ}$  podem ser explicados pelo fato que em valor de pH 3 a possibilidade de formação de precipitado e conseqüentemente de uma camada passivadora fica pequena e os processos redox envolvendo a placa conseguem ocorrer por mais tempo. Outros autores que utilizaram  $Fe^{\circ}$  na degradação de p-nitrofenol também chegaram à conclusão que em pH 3 obtinham melhores resultados de degradação (LIANG; YAN; CHEN, 2018; TANG *et al.*, 2015). Há também de considerar que a solução de p-nitrofenol em meio ácido adquire um potencial redox mais oxidante, portanto mais propícia a redução.

Na Figura 99 é apresentado o comportamento observado para a série de metais de valência zero ( $Mg^{\circ}$ ,  $Al^{\circ}$ ,  $Fe^{\circ}$ ,  $Ni^{\circ}$ ,  $Cu^{\circ}$  e  $Zn^{\circ}$ ) estudados na degradação do p-nitrofenol em relação aos seus respectivos potenciais padrão de redução, em pH 3.

Figura 99 – Gráfico do comportamento da porcentagem de degradação do p-nitrofenol em relação aos potenciais padrão de redução dos metais de valência zero. (□) Mg° e A1, (■) Mg° e A2, (○) Al° e A1, (●) Al° e A2, (△) Fe° e A1, (▲) Fe° e A2, (▽) Ni° e A1, (▼) Ni° e A2, (◇) Cu° e A1, (◆) Cu° e A2, (☆) Zn° e A1, (★) Zn° e A2. Condições:  $c(\text{p-NP})_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , tempo de reação: 120 min, pH 3, A1 = 20,25 cm<sup>2</sup> e A2 = 40,50 cm<sup>2</sup>. A linha tracejada foi adicionada apenas para facilitar a visualização do comportamento observado



Fonte: O autor

Observa-se na Figura 99 que a ordem crescente dos seus respectivos potenciais padrão ( $\text{Cu}^\circ < \text{Ni}^\circ < \text{Fe}^\circ < \text{Zn}^\circ < \text{Al}^\circ < \text{Mg}^\circ$ ) não foi a mesma ordem crescente observada experimentalmente da porcentagem de degradação do p-nitrofenol (pH 3) sobre a superfície dos metais observada pelas placas desses metais em pH 3 ( $\text{Ni}^\circ < \text{Mg}^\circ < \text{Cu}^\circ < \text{Al}^\circ < \text{Fe}^\circ < \text{Zn}^\circ$ ).

#### 4.5. Conclusões

O estudo de degradação do p-nitrofenol em solução aquosa pelas placas dos metais de valência zero  $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$  e  $Zn^0$  foi importante para melhorar a compreensão sobre os fatores que influenciam a degradação do p-nitrofenol.

Na faixa de concentração de p-nitrofenol estudada, a área da superfície metálica não foi limitante ao processo para a maioria dos metais, exceto para  $Fe^0$  e  $Zn^0$  (em meio alcalino). O valor de pH da solução foi um parâmetro muito importante, assim como a capacidade tamponante

Os potenciais padrões de redução dos metais não foram suficientes para explicar a degradação do p-nitrofenol sobre as superfícies metálicas.

Um grande problema observado na degradação foram as reações concomitantes, tais como redução do gás oxigênio no meio, ou a descarga de hidrogênio. Foi possível, entretanto, quantificar a influência desses processos concomitantes em relação à reação de interesse.

Não foram realizados estudos com pH constante pois não foi possível avaliar o comportamento de contraíons de ácidos fortes, necessários nesse tipo de experimento ou sistema tamponantes. Apenas o nitrato foi estudado, mas ele sofre redução em diversas condições experimentais.

## Conclusões Gerais

Neste trabalho foram estudados vários parâmetros experimentais importantes para a descrição teórica do comportamento de espécies de interesse (nitrato e p-nitrofenol) sobre a superfície metálica dos metais de valência zero  $Mg^0$ ,  $Al^0$ ,  $Fe^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Cu^0$ ,  $Zn^0$ .

Foi possível observar separar as alterações nas diferenças de potenciais elétricos do metal de valência zero e da solução, assim como a alteração no pH ausência e presença dos compostos de interesse.

A partir desse estudo foi possível identificar três metais que podem ser usados para a redução nitrato a nitrito, que é uma etapa importante na determinação do primeiro e cujo método analítico mais comum utiliza cádmio metálico, formando um resíduo com características ambientalmente desfavoráveis. Neste trabalho, o método para determinação de nitrato utilizando alumínio recoberto com cobre foi utilizado. Uma vantagem adicional do método em relação ao uso do cádmio foi a possibilidade de aumentar a frequência analítica pela reação em paralelo para várias amostras. O cobre (0) ou cobre (I) atua como um mediador redox e superfície catalítica.

Neste trabalho também foi possível discernir entre reação da placa e os processos redutivos concomitantes às semirreações de interesse. Assim, a influência da redução do oxigênio e da água puderam ser associadas às regiões de pH e influência sobre as reações. Em algumas condições foi possível observar uma possível inibição da descarga de hidrogênio pelo p-nitrofenol, aumentando a eficiência da redução desse último.

A partir das ideias do Método XXI para descrição de processos em solução aquosa foi possível explicar qualitativa e quantitativamente vários fenômenos observados no meio, aumentando a compreensão sobre os processos que ocorrem nesse tipo de degradação.

O aparato experimental utilizado foi também muito importante para observar o comportamento eletroquímico do meio, e permitiu comparar seus valores com modelos teóricos que consideram as influências do pH do meio, cinéticas de

redução dos processos envolvidos, densidades de correntes devido a cada processo. A estimativa de correntes de troca dos diferentes metais para os processos redutivos permitirá avaliar as características estruturais dos p-nitrofenol e explicar as constantes cinéticas a serem determinadas.

O p-nitrofenol foi reduzido principalmente nas superfícies de Fe<sup>0</sup> e Zn<sup>0</sup>, 61% e 68%, respectivamente. Para esses metais a área da superfície metálica foi limitante no processo, e o processo ocorre com eficiência em pH 3, diminuindo com o aumento desse valor.

Esse trabalho traz uma grande contribuição ao estudo de degradação com auxílio de nanopartículas de metais de valência zero. Isso porque, paradoxalmente, ao estudar o comportamento redox em dimensões macroscópicas, foi possível compreender processos que não seriam possíveis de serem estudados em escala nanométrica, assim como permitir que fenômenos devido à nanoescala possam ser identificados, quando comparados com aqueles observados em macroescala. Houve uma grande quantidade de dados coletados que poderão vir a ser tratados sobre diferentes ópticas, como por exemplo, converter o consumo das espécies em correntes elétricas e assim avaliar modelos eletroquímicos tais com a Equação de Tafel ou de Butler Volmer, e assim definir parâmetros de interesse para a previsão de comportamento de degradação de orgânicos, tais com a corrente limite, etc.

### **Etapas Futuras**

- Desenvolvimento de um modelo para explicar o comportamento de concentrações, pH e diferenças de potenciais observados para cada superfície metálicas com nitrato e com p-nitrofenol.
- Desenvolvimento de método para determinação de nitrato utilizando a redução a nitrito em superfície de zinco e de magnésio.
- Estudo do comportamento das superfícies metálicas em contato com soluções de cloreto, sulfato, perclorato, carbonato, fosfato, etc.
- Avaliação da degradação de compostos sobre superfícies metálicas em condições pHstáticas.

## Referências

ALAHY, Md Eshrat E.; MUKHOPADHYAY, Subhas Chandra. Detection methods of nitrate in water: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, [S. l.], v. 280, p. 210–221, 2018. DOI: 10.1016/j.sna.2018.07.026.

ALIMOHAMMADI, Mahmood; LATIFI, Noshin; NABIZADEH, Ramin; YAGHMAEIAN, Kamyar; MAHVI, Amir Hossein; YOUSEFI, Mahmood; FOROOHAR, Peyman; HEMMATI, Saeedeh; HEIDARINEJAD, Zoha. Determination of nitrate concentration and its risk assessment in bottled water in Iran. **Data in Brief**, [S. l.], v. 19, p. 2133–2138, 2018. DOI: 10.1016/j.dib.2018.06.110.

ANDRADE, Carlos Eduardo O.; OLIVEIRA, André F.; NEVES, Antônio A.; QUEIROZ, Maria Eliana L. R. A new spectrophotometric method for determination of EDTA in water using its complex with Mn(III). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 168, p. 253–257, 2016. DOI: 10.1016/j.saa.2016.06.011.

APHA-AWWA-WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th. ed. Washington, DC: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998.

ARAUJO, Pedro W.; BRERETON, Richard G. Experimental design II. Optimization. **Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 15, n. 2, p. 63–70, 1996. DOI: 10.1016/0165-9936(96)80762-X.

BAHADORAN, Zahra; MIRMIRAN, Parvin; JEDDI, Sajad; AZIZI, Fereidoun; GHASEMI, Asghar; HADAEGH, Farzad. Nitrate and nitrite content of vegetables, fruits, grains, legumes, dairy products, meats and processed meats. **Journal of Food Composition and Analysis**, [S. l.], v. 51, p. 93–105, 2016. DOI: 10.1016/j.jfca.2016.06.006.

BAO, Zunsheng; HU, Qing; QI, Weikang; TANG, Yang; WANG, Wei; WAN, Pingyu; CHAO, Jingbo; YANG, Xiao Jin. Nitrate reduction in water by aluminum alloys particles. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 196, p. 666–673, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.080.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. ed. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

BEZERRA, Antonia Diana Alves; ROCHA, Janelane Coelho Da; NOGUEIRA, Elcivania Rodrigues; ARAÚJO, Francisco Gabriel Dias Mota; FARIAS, Magda Kokay; BRANDÃO, Maíra Gadelha Alves; PANTOJA, Lydia Dayanne Maia. Teor de nitrato em águas subterrâneas da região metropolitana de Fortaleza, Ceará: um Alerta. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, Londrina, v. 38, n. 2, p. 129-136, Jul./Dez. 2017. DOI: 10.5433/1679-0367.2017v38n2p129.

BIGGS, A. I. A spectrophotometric determination of the dissociation constants of p-nitrophenol and papaverine. **Transactions of the Faraday Society**, [S. l.], v. 50, p. 800–802, 1954. DOI: 10.1039/TF9545000800.

BIGUELINI, Cristina Poll; GUMY, Mariane Pavani. Saúde ambiental: Índices de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos na região sudoeste do Paraná. **Revista Faz Ciência**, [S. l.], v. 14, n. 20, p. 153–175, 2012.

BOKARE, Alok D.; CHOI, Wonyong. Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 43, n. 18, p. 7130–7135, 2009. DOI: 10.1021/es9013823.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **RESOLUÇÃO RDC Nº 166, DE 24 DE JULHO DE 2017**. 2017. Disponível em: [http://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412](http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412). Acesso em: 25 fev. 2020.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Nº 430, De 13 De Maio De 2011**. 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 30 jan. 2019.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017**. 2017. Disponível em: [http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005\\_03\\_10\\_2017.html](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html). Acesso em: 13 maio. 2019.

BROWN, Theodore L.; LEMAY JR., H. Eugene; BURSTEN, Bruce E.; MURPHY, Catherine J.; WOODWARD, Patrick M.; STOLTZFUS, Matthew W. **Química A Ciência Central**. 13. ed. São Paulo, SP: Pearson Education do Brasil Ltda., 2016.

BUROW, Karen R.; NOLAN, Bernard T.; RUPERT, Michael G.; DUBROVSKY, Neil M. Nitrate in Groundwater of the United States, 1991–2003. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 44, n. 13, p. 4988–4997, 2010. DOI: 10.1021/es100546y.

CAMPANELLA, Beatrice; ONOR, Massimo; PAGLIANO, Enea. Rapid determination of nitrate in vegetables by gas chromatography mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 980, p. 33–40, 2017. DOI: 10.1016/j.aca.2017.04.053.

CAUSSE, Jean; THOMAS, Olivier; JUNG, Aude-Valérie; THOMAS, Marie-Florence. Direct DOC and nitrate determination in water using dual pathlength and second derivative UV spectrophotometry. **Water Research**, [S. l.], v. 108, p. 312–319, 2017. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.010.

CHEN, Dan; XIAO, Zhixing; WANG, Hongyu; YANG, Kai. Toxic effects of vanadium (V) on a combined autotrophic denitrification system using sulfur and hydrogen as electron donors. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 264, p. 319–326, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.05.093.

CHETTY, Adrian A.; PRASAD, Surendra. Flow injection analysis of nitrate and nitrite in commercial baby foods. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 197, p. 503–508, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.10.079.

CRUZ, Kaíque Augusto Moreira Lourenço. **Determinação de Nitrato e Nitrito em Sistema de Injeção em Fluxo Utilizando Coluna de Cobre (I)**. 2019. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2019.

CUMPSTEY, Andrew F.; HENNIS, Philip J.; GILBERT-KAWAI, Edward T.; FERNANDEZ, Bernadette O.; GRANT, Daniel; JENNER, William; POUDEVIGNE, Matthieu; MOYSES, Helen; LEVETT, Denny ZH.; COBB, Alexandra; MEALE, Paula; MITCHELL, Kay; PÖHNL, Helmut; MYTHEN, Monty G.; GROCOTT, Michael PW.; MARTIN, Daniel S.; FEELISCH, Martin. Effects of dietary nitrate supplementation on microvascular physiology at 4559 m altitude – A randomised controlled trial (Xtreme Alps). **Nitric Oxide**, [S. l.], v. 94, p. 27–35, 2020. DOI: 10.1016/j.niox.2019.10.004.

CUNHA, Maria Cândida. A AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS NITRATO NOS POÇOS TUBULARES QUE ABASTECEM NOVA PARNAMIRIM. **Connexio: Revista Científica da Escola de Gestão e Negócios**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 11–18, 2012.

CURRIE, Lloyd A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 67, n. 10, p. 1699–1723, 1995. DOI: 10.1351/pac199567101699.

DAMASKIN, B.; PETRI, O. **Fundamentos da Electroquímica Teórica**. Moscou: Editora Mir, 1985.

DE OLIVEIRA, André Fernando. BUFFERING FUNCTION: A GENERAL APPROACH FOR BUFFER BEHAVIOR. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, Viçosa, MG, v. 6, n. 3, p. 0387–0396, 2020. DOI: 10.18540/jcecvl6iss3pp0387-0396.

DE SOUSA, Paloma Viana Ferreira; DE OLIVEIRA, André Fernando; DA SILVA, Antônio Alberto; LOPES, Renata Pereira; FERREIRA DE SOUSA, Paloma Viana; FERNANDO DE OLIVEIRA, André; ALBERTO DA SILVA, Antônio; LOPES, Renata Pereira. Environmental remediation processes by zero valence copper: reaction mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 26, n. 15, p. 14883–14903, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04989-3.

DOEHLERT, David H. Uniform Shell Designs. **Applied Statistics**, [S. l.], v. 19, n. 3, p. 231, 1970. DOI: 10.2307/2346327.

DOWNES, M. T. An improved hydrazine reduction method for the automated determination of low nitrate levels in freshwater. **Water Research**, [S. l.], v. 12, n. 9, p. 673–675, 1978. DOI: 10.1016/0043-1354(78)90177-X.

DRAPER, Norman R.; SMITH, Harry. **Applied Regression Analysis**. Third ed. New York, NY: Wiley, 1998. v. 87 DOI: 10.1002/9781118625590.

DU, Xiuke; YE, Song; DONG, Daming. Rapid determination of nitrate in drinking water using ion-exchange-enhanced infrared spectroscopy. **Journal of Food Process Engineering**, [S. l.], v. 42, n. 6, 2019. DOI: 10.1111/jfpe.13164.

EKBERG, Christian; BROWN, Paul L. **Hydrolysis of Metal Ions**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.

FANG, Liping; LIU, Kai; LI, Fangbai; ZENG, Wenbin; HONG, Zebin; XU, Ling; SHI, Qiantao; MA, Yibing. New insights into stoichiometric efficiency and synergistic mechanism of persulfate activation by zero-valent bimetal (Iron/Copper) for organic pollutant degradation. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 403, p. 123669, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123669.

FENG, Shihui; ZHANG, Peng; DUAN, Wenyan; LI, Hao; CHEN, Quan; LI, Jing; PAN, Bo. P-nitrophenol degradation by pine-wood derived biochar: The role of redox-active moieties and pore structures. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 741, p. 140431, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140431.

FERRARI, Giovana Arrighi; CRUZ, Felipe Santana de Oliveira; MOREIRA, Renata Pereira Lopes; PUIATTI, Gustavo Alves; MORAES, Luiza Dumont de Miranda; OLIVEIRA, André Fernando. Development of a method to evaluate the efficiency of nanoscale zero-valent iron (nzvi) to degrade pollutants. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, Viçosa, MG, v. 5, n. 3, p. 0299-0307f, 2019. DOI: 10.18540/jcecvl5iss3pp0299-0307f.

FERREIRA, Sérgio L. C.; DOS SANTOS, Walter N. ...; QUINTELLA, Cristina M.; NETO, Benício B.; BOSQUE-SENDRA, Juan M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. **Talanta**, [S. l.], v. 63, n. 4, p. 1061–1067, 2004. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.01.015.

FU, Fenglian; DIONYSIOU, Dionysios D.; LIU, Hong. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 267, p. 194–205, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

GRIESS, Peter. Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Weselsky und

Benedikt „Ueber einige Azoverbindungen”. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 426–428, 1879. DOI: 10.1002/cber.187901201117.

HAN, Yuling; SHI, Nan; WANG, Huifang; PAN, Xiong; FANG, Hua; YU, Yunlong. Nanoscale zerovalent iron-mediated degradation of DDT in soil. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 23, n. 7, p. 6253–6263, 2016. DOI: 10.1007/s11356-015-5850-3.

HARRIS, Daniel C. **Quantitative Chemical Analysis**. Ninth ed. New York, NY: W. H. Freeman and Company, 2015.

HAYNES, William M.; LIDE, David R.; BRUNO, Thomas J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data**. 97th Editi ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2016.

HOU, Mingtao; TANG, Yang; XU, Jie; PU, Yuan; LIN, Aijun; ZHANG, Lili; XIONG, Jinping; YANG, Xiao Jin; WAN, Pingyu. Nitrate reduction in water by aluminum–iron alloy particles catalyzed by copper. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 2401–2407, 2015. DOI: 10.1016/j.jece.2015.08.014.

HU, Limin; WANG, Peng; LIU, Guoshuai; ZHENG, Qingzhu; ZHANG, Guangshan. Catalytic degradation of p-nitrophenol by magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a persulfate activator under microwave irradiation. **Chemosphere**, [S. l.], v. 240, p. 124977, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124977.

ILOSVAY, M. L. Sur les réactions des acides azoteux et azotique. **Bulletin de la Société Chimique de Paris**, [S. l.], v. 2, p. 347–351, 1889.

INCZEDY, Janos J. The use of electron activity concept in the calculation of oxidation-reduction equilibria. **Analytical Letters**, [S. l.], v. 2, n. 11, p. 601–608, 1969. DOI: 10.1080/00032716908051335.

ITO, Kazuaki; TAKAYAMA, Yohichi; MAKABE, Nobuyuki; MITSUI, Ryo; HIROKAWA, Takeshi. Ion chromatography for determination of nitrite and nitrate in seawater using monolithic ODS columns. **Journal of Chromatography A**, [S. l.], v. 1083, n. 1–2, p. 63–67, 2005. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.05.073.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”)**. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Online ver ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. DOI: 10.1351/goldbook.

IVANOV, V. M. The 125th Anniversary of the Griess Reagent. **Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 59, n. 10, p. 1002–1005, 2004. DOI: 10.1023/B:JANC.0000043920.77446.d7.

JÄRUP, Lars; ÅKESSON, Agneta. Current status of cadmium as an environmental health problem. **Toxicology and Applied Pharmacology**, [S. l.],

v. 238, n. 3, p. 201–208, 2009. DOI: 10.1016/j.taap.2009.04.020.

KALAYCIOĞLU, Zeynep; ERIM, F. Bedia. Nitrate and Nitrites in Foods: Worldwide Regional Distribution in View of Their Risks and Benefits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 67, n. 26, p. 7205–7222, 2019. DOI: 10.1021/acs.jafc.9b01194.

KAMPHAKE, L. J.; HANNAH, S. A.; COHEN, J. M. Automated analysis for nitrate by hydrazine reduction. **Water Research**, [S. l.], v. 1, n. 3, p. 205–216, 1967. DOI: 10.1016/0043-1354(67)90011-5.

KHATRI, Jayraj; NIDHEESH, P. V.; ANANTHA SINGH, T. S.; SURESH KUMAR, M. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 348, p. 67–73, 2018. DOI: 10.1016/J.CEJ.2018.04.074.

LEE, Giehyeon; PARK, Jaeseon; HARVEY, Omar R. Reduction of Chromium(VI) mediated by zero-valent magnesium under neutral pH conditions. **Water Research**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 1136–1146, 2013. DOI: 10.1016/j.watres.2012.11.028.

LELES, Patricia G.; NASCIMENTO, Mayra A.; CRUZ, Jean C.; DE SOUSA, Paloma V. F.; LOPES, Renata P. STUDY OF THE CHROMIUM(VI) REMOVAL FROM AQUEOUS SYSTEMS BY COBALT NANOPARTICLES. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 42, n. 5, p. 497–504, 2019. DOI: 10.21577/0100-4042.20170363.

LI, Jun; JI, Qingqing; LAI, Bo; YUAN, Donghai. Degradation of p-nitrophenol by Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/persulfate system: Optimization, performance and mechanisms. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 80, p. 686–694, 2017. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.09.002.

LIANG, Z.; YAN, Q.; CHEN, D. Degradation of p-Nitrophenol by Nanoscale Zero-Valent Iron Produced by Microwave-Assisted Ball Milling. **Journal of Environmental Engineering (United States)**, [S. l.], v. 144, n. 3, 2018. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001332.

LIBERATO, Priscila A.; SILVA, Astréa F. de S.; OKUMURA, Leonardo L.; DINIZ, Juliana A.; OLIVEIRA, André Fernando De. INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA ESTIMATIVA DE pKa POR MÉTODO VOLTAMÉTRICO. **Química Nova**, [S. l.], v. 43, n. 10, p. 1408–1415, 2020. DOI: 10.21577/0100-4042.20170636.

LIEN, Hsing Lung; WILKIN, Richard. Reductive activation of dioxygen for degradation of methyl tert-butyl ether by bifunctional aluminum. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 36, n. 20, p. 4436–4440, 2002. DOI: 10.1021/es011449a.

LIMA, Maria Lucilene Alves de. **Águas Subterrâneas Potencialmente Impactadas por Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) na Área Urbana da Cidade de Porto Velho: Um Estudo da Geografia da Saúde**. 2008. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Federal de Rondônia - UNIR, Porto Velho, RO, 2008.

LIN, Kunning; LI, Peicong; MA, Jian; YUAN, Dongxing. An automatic reserve flow injection method using vanadium (III) reduction for simultaneous determination of nitrite and nitrate in estuarine and coastal waters. **Talanta**, [S. l.], v. 195, n. September 2018, p. 613–618, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.11.077.

LIOU, Ya Hsuan; LIN, Chin Jung; HUNG, I. Chun; CHEN, Szu Ying; LO, Shang Lien. Selective reduction of  $\text{NO}_3^-$  to  $\text{N}_2$  with bimetallic particles of Zn coupled with palladium, platinum, and copper. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 181–182, p. 236–242, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.071.

LIOU, Ya Hsuan; LIN, Chin Jung; WENG, Shih Chi; OU, Hsin Hung; LO, Shang Lien. Selective decomposition of aqueous nitrate into nitrogen using iron deposited bimetallics. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 43, n. 7, p. 2482–2488, 2009. DOI: 10.1021/es802498k.

LIU, Yong; WANG, Jianlong. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 671, p. 388–403, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.317.

MASSAH, Jafar; ASEFPOUR VAKILIAN, Keyvan. An intelligent portable biosensor for fast and accurate nitrate determination using cyclic voltammetry. **Biosystems Engineering**, [S. l.], v. 177, p. 49–58, 2019. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2018.09.007.

MCCAFFERTY, E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 45, n. 7, p. 1421–1438, 2003. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00231-7.

MIN, Lujuan; ZHANG, Peng; FAN, Mingyi; XU, Xuejing; WANG, Cuiping; TANG, Jingchun; SUN, Hongwen. Efficient degradation of p-nitrophenol by Fe@pomelo peel-derived biochar composites and its mechanism of simultaneous reduction and oxidation process. **Chemosphere**, [S. l.], v. 267, p. 129213, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129213.

MIRANDA, Katrina M.; ESPEY, Michael G.; WINK, David A. A Rapid, Simple Spectrophotometric Method for Simultaneous Detection of Nitrate and Nitrite. **Nitric Oxide**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 62–71, 2001. DOI: 10.1006/niox.2000.0319.

MULLIN, J. B.; RILEY, J. P. The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters, with particular reference to sea-water. **Analytica Chimica Acta**,

[S. l.], v. 12, n. C, p. 464–480, 1955. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)87865-4.

MÜNDEL, Thomas; DAIBER, Andreas. Inorganic nitrite and nitrate in cardiovascular therapy: A better alternative to organic nitrates as nitric oxide donors? **Vascular Pharmacology**, [S. l.], v. 102, p. 1–10, 2018. DOI: 10.1016/j.vph.2017.11.003.

NEDRICH, Sara M.; CHAPPAZ, Anthony; HUDSON, Michelle L.; BROWN, Steven S.; BURTON, G. Allen. Biogeochemical controls on the speciation and aquatic toxicity of vanadium and other metals in sediments from a river reservoir. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 612, p. 313–320, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.141.

NIDHEESH, P. V.; KHATRI, Jayraj; ANANTHA SINGH, T. S.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Review of zero-valent aluminium based water and wastewater treatment methods. **Chemosphere**, [S. l.], v. 200, p. 621–631, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.155.

NORDSTROM, D. K.; WILDE, F. D. Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method). **U.S. Geological Survey TQRI Book 9**. [s.l.]. 2005.

OLIVEIRA, André Fernando De. **Equilíbrios em solução aquosa: orientados à aplicação: sistemas ácido-base de Bronsted e outros equilíbrios**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2009.

OLIVEIRA, André Fernando De. **Química de Soluções: Avaliação de Equilíbrios Químicos em Solução Aquosa**. Viçosa, MG, Brasil: Editora UFV, 2021. a.

OLIVEIRA, André Fernando De. **Alfa (r) Suplemento Excel**, 2021. b. Disponível em: <https://www.solucaoquimica.com/alfa-r-suplemento-excel> Acesso em: 24 fev. 2020.

PARK, Jaehyeong; BAE, Sungjun. Formation of Fe nanoparticles on water-washed coal fly ash for enhanced reduction of p-nitrophenol. **Chemosphere**, [S. l.], v. 202, p. 733–741, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.152.

PEREIRA, Cintia Andreia Alves; NAVA, Mariana Riboli; WALTER, Jilvana Barbara; SCHERER, Claudio Eduardo; DALFOVO, Amanda Dominique Kupfer; BARRETO-RODRIGUES, Marcio. Application of zero valent iron (ZVI) immobilized in Ca-Alginate beads for C.I. Reactive Red 195 catalytic degradation in an air lift reactor operated with ozone. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 401, p. 123275, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123275.

PEROVIĆ, Marija; OBRADOVIĆ, Vesna; KOVAČEVIĆ, Srđan; MITRINOVIĆ, David; ŽIVANČEV, Nevena; NENIN, Tanja. Indicators of Groundwater Potential for Nitrate Transformation in a Reductive Environment. **Water Environment**

**Research**, [S. I.], v. 89, n. 1, p. 4–16, 2017. DOI: 10.2175/106143016X14733681696121.

PONDER, Sherman M.; DARAB, John G.; MALLOUK, Thomas E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. **Environmental Science and Technology**, [S. I.], v. 34, n. 12, p. 2564–2569, 2000. DOI: 10.1021/es9911420.

PUIATTI, Gustavo Alves; CRUZ, Felipe Santana de Oliveira; NASCIMENTO, Mayra Aparecida; OLIVEIRA, André Fernando de; LOPES, Renata Pereira. Degradation of the Direct Red 80 dye by chitosan bead-supported Fe/Ni nanoparticles in a fluidized bed reactor. **Chemical Papers**, [S. I.], v. 1, 2020. DOI: 10.1007/s11696-020-01165-7.

RAMAVANDI, B.; MORTAZAVI, S. B.; MOUSSAVI, G.; KHOSHGARD, A.; JAHANGIRI, M. Experimental investigation of the chemical reduction of nitrate ion in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [S. I.], v. 102, n. 2, p. 313–329, 2011. DOI: 10.1007/s11444-010-0274-z.

RASHID, Ghazunfar; AVAIS, Muhammad; AHMAD, Syed Saleem; MUSHTAQ, Muhammad Hassan; AHMED, Rais; ALI, Mahboob; HAQUE, Muhammad Naveed-ul; AHMAD, Mehtab; KHAN, Mumtaz Ali; KHAN, Naimat Ullah. Influence of Nitrogen Fertilizer on Nitrate Contents of Plants: A Prospective Aspect of Nitrate Poisoning in Dairy Animals. **Pakistan Journal of Zoology**, [S. I.], v. 51, n. 1, p. 249–255, 2019. DOI: 10.17582/journal.pjz/2019.51.1.249.255.

ROOHPARVAR, Rasool; SHAMSPUR, Tayebah; MOSTAFAVI, Ali; BAGHERI, Habib. Indirect ultra-trace determination of nitrate and nitrite in food samples by in-syringe liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, [S. I.], v. 142, n. May, p. 135–139, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2018.06.027.

SAH, R. N. Nitrate-nitrogen determination—a critical review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [S. I.], v. 25, n. 17–18, p. 2841–2869, 1994. DOI: 10.1080/00103629409369230.

SARKAR, Priyanka; DEY, Apurba. 4-Nitrophenol biodegradation by an isolated and characterized microbial consortium and statistical optimization of physicochemical parameters by Taguchi Methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. I.], v. 8, n. 5, p. 104347, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104347.

SINGH, Priyanka; SINGH, Manish Kumar; BEG, Younus Raza; NISHAD, Gokul Ram. A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples. **Talanta**, [S. I.], v. 191, n. August 2018, p. 364–381, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.08.028.

STUMM, Werner; MORGAN, James J. **Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters**. [s.l.] : Wiley, 1996.

SUZUKI, Tasuma; MORIBE, Mai; OYAMA, Yukinori; NIINAE, Masakazu. Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 183, n. 3, p. 271–277, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.074.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 41, n. 9, p. 1743–1767, 1999. DOI: 10.1016/S0010-938X(99)00012-8.

TANG, Lin; TANG, Jing; ZENG, Guangming; YANG, Guide; XIE, Xia; ZHOU, Yaoyu; PANG, Ya; FANG, Yan; WANG, Jiajia; XIONG, Weiping. Rapid reductive degradation of aqueous p-nitrophenol using nanoscale zero-valent iron particles immobilized on mesoporous silica with enhanced antioxidation effect. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 333, p. 220–228, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.025.

THORSTENSON, D. C. The concept of electron activity and its relation to redox potentials in aqueous geochemical systems. **USGS Open File Report 84-072**, [S. l.], v. USGS OFR, n. 84– 072, p. 45, 1984.

TU, Xinhai; XIAO, Bangding; XIONG, Jian; CHEN, Xudong. A simple miniaturised photometrical method for rapid determination of nitrate and nitrite in freshwater. **Talanta**, [S. l.], v. 82, n. 3, p. 976–983, 2010. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.06.002.

VALIENTE, Nicolás; GÓMEZ-ALDAY, Juan J.; JIRSA, Franz. Spectrophotometric determination of nitrate in hypersaline waters after optimization based on the Box-Behnken design. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 145, p. 951–958, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2018.12.007.

VOLLPRECHT, Daniel; KROIS, Lisa Marie; SEDLAZECK, Klaus Philipp; MÜLLER, Peter; MISCHITZ, Robert; OLBRICH, Tobias; POMBERGER, Roland. Removal of critical metals from waste water by zero-valent iron. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 208, p. 1409–1420, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.180.

WANG, Qiu-Hua; YU, Li-Ju; LIU, Yang; LIN, Lan; LU, Ri-gang; ZHU, Jian-ping; HE, Lan; LU, Zhong-Lin. Methods for the detection and determination of nitrite and nitrate: A review. **Talanta**, [S. l.], v. 165, n. December 2016, p. 709–720, 2017. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.12.044.

WANG, Shu; LIN, Kunning; CHEN, Nengwang; YUAN, Dongxing; MA, Jian. Automated determination of nitrate plus nitrite in aqueous samples with flow injection analysis using vanadium (III) chloride as reductant. **Talanta**, [S. l.], v. 146, p. 744–748, 2016. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.06.031.

WARD, Mary H.; JONES, Rena R.; BRENDER, Jean D.; DE KOK, Theo M.; WEYER, Peter J.; NOLAN, Bernard T.; VILLANUEVA, Cristina M.; VAN BRED A, Simone G. Drinking water nitrate and human health: An updated

review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. MDPI AG, , 2018. DOI: 10.3390/ijerph15071557.

WARREN, Kara D.; ARNOLD, Robert G.; BISHOP, Tammie L.; LINDHOLM, Larson C.; BETTERTON, Eric A. Kinetics and mechanism of reductive dehalogenation of carbon tetrachloride using zero-valence metals. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 41, n. 2–3, p. 217–227, 1995. DOI: 10.1016/0304-3894(94)00117-Y.

WOOD, E. D.; ARMSTRONG, F. A. J.; RICHARDS, F. A. Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 23–31, 1967. DOI: 10.1017/S002531540003352X.

WOOLLARD, David C.; INDYK, Harvey E. Colorimetric determination of nitrate and nitrite in milk and milk powders – Use of vanadium (III) reduction. **International Dairy Journal**, [S. l.], v. 35, n. 1, p. 88–94, 2014. DOI: 10.1016/j.idairyj.2013.08.011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Nitrate and nitrite in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality** WHO Press. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2016.

WU, Xingyu; SONG, Xingfu; CHEN, Hang; YU, Jianguo. Experimental study and quantum chemical calculation of free radical reactions in p-nitrophenol degradation during electrochemical oxidation process. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], p. 101769, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101769.

XIANG, Shuhong; CHENG, Wencai; NIE, Xiaoqin; DING, Congcong; YI, Facheng; ASIRI, Abdullah M.; MARWANI, Hadi M. Zero-valent iron-aluminum for the fast and effective U(VI) removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 85, p. 186–192, 2018. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.01.039.

YU, Shaoqing; HU, Jun; WANG, Jianlong. Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 177, n. 1–3, p. 1061–1067, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.028.

ZHANG, Heng; JI, Qingqing; LAI, Leiduo; YAO, Gang; LAI, Bo. Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by mFe/Cu-air-PS system. **Chinese Chemical Letters**, [S. l.], v. 30, n. 5, p. 1129–1132, 2019. DOI: 10.1016/j.ccllet.2019.01.025.

ZHANG, Mi; CHEN, Xiaoqing; ZHOU, He; MURUGANANTHAN, Muthu;

ZHANG, Yanrong. Degradation of p-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 264, p. 39–47, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.060.

ZHANG, Yan; LI, Fadong; ZHANG, Qiuying; LI, Jing; LIU, Qiang. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and ground-waters using environmental isotopes. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 490, p. 213–222, 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.004.

ZHAO, Chaoxia; XUE, Li; ZHOU, Yanping; ZHANG, Yi; HUANG, Kama. A microwave atmospheric plasma strategy for fast and efficient degradation of aqueous p-nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], p. 124473, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124473.

ZHAO, Weirong; ZHU, Xi; WANG, Yan; AI, Zhuyu; ZHAO, Dongye. Catalytic reduction of aqueous nitrates by metal supported catalysts on Al particles. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 254, p. 410–417, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.144.

ZHENG, Jinsen; QU, Ying; KILASARA, Method M.; MMARI, William N.; FUNAKAWA, Shinya. Nitrate leaching from the critical root zone of maize in two tropical highlands of Tanzania: Effects of fertilizer-nitrogen rate and straw incorporation. **Soil and Tillage Research**, [S. l.], v. 194, p. 104295, 2019. DOI: 10.1016/j.still.2019.104295.

ZHOU, Peng; ZHANG, Jing; ZHANG, Gucheng; LI, Wenshu; LIU, Yang; CHENG, Xin; HUO, Xiaowei; LIU, Yunxin; ZHANG, Yongli. Degradation of dimethyl phthalate by activating peroxydisulfate using nanoscale zero valent tungsten: Mechanism and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 359, p. 138–148, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.123.