

CRISTIANA RESENDE MARCELO

**DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EMPREGANDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

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*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M314d
2017 Marcelo, Cristiana Resende, 1982-
Degradação de poluentes orgânicos empregando
nanopartículas metálicas / Cristiana Resende Marcelo. – Viçosa,
MG, 2017.

xvii, 92f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Metais. 2. Poluentes. 3. Nanotecnologia. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 620.16

CRISTIANA RESENDE MARCELO

**DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EMPREGANDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

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: 24 de fevereiro de 2017.

Karla Moreira Vieira

Ann Honor Munteer

Maria Eliana Lopes R. de Queiroz

André Fernando de Oliveira
(Coorientador)

Renata Pereira Lopes Moreira
(Orientadora)

*Ao meu companheiro e amigo, Elias Ricardo.
Aos meus pais, Osmar e Dora.
Aos meus irmãos, Fabiano e Luna.
Ao meu sobrinho e minha cunhada, Gui e Bel.
Aos familiares e amigos.
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que por tantas vezes fez surgir em mim forças inexplicáveis para superar todos os obstáculos, me dando sabedoria e serenidade, e por seu amor imensurável.

Aos professores Renata e André Fernando, pela orientação, pela confiança em mim depositada e pela gentileza com que sempre me trataram.

Aos membros da banca examinadora, pela participação e pelas valiosas contribuições, sobretudo para o meu crescimento intelectual e profissional.

Ao Elias Ricardo, meu companheiro, amigo, parceiro de todas as horas, por seu amor sincero, paciência, amparo e incentivo constante. Não posso deixar de agradecê-lo também pelas inúmeras vezes que me auxiliou durante os experimentos.

Aos meus pais, meus irmãos, meus cunhados e meu sobrinho, pelo amor incondicional, pelos momentos de consolo e carinho, e por estarem sempre presentes, participando de cada etapa da minha vida.

A minha família, que de forma direta ou indireta estiveram comigo, sofrendo com as minhas dores e alegrando-se com os meus contentamentos, em especial aos meus entes queridos, que partiram dessa vida terrena durante esse meu período de doutoramento, mas que mesmo em outro plano, estão olhando por mim.

Aos amigos Adriana, Aretha, Marciano e Débora, pelas trocas de conhecimentos e de confissões das mais variadas sensações inerentes ao processo de pós-graduação, por toda palavra amiga e por todo conselho.

Aos amigos do laboratório de pesquisa Mayra, Paloma, Mari, Jean, Marina, Carol, Héryca, Gustavo, Felipe, Filipe, Júlio, Lucas, e tantos outros colegas, com quem dividi várias experiências.

Ao Dept^o de Fitotecnia/UFV, principalmente aos colegas Beatriz (Bia) e Autieres e prof. Antônio Alberto e ao Dept^o de Química/UFMG, em especial ao prof. Guilherme, pelo auxílio fundamental nas análises de cromatografia e de absorção atômica.

Aos amigos, professores e funcionários do DEQ/UFV, pela convivência e carinho em todos os momentos.

Aos colegas de trabalho da UFMA e da UEMG, sobretudo aos que se tornaram amigos íntimos, pela amizade e apoio durante essa caminhada.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a conclusão desse trabalho.

A todas essas pessoas, minha sincera gratidão.

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”*

Marie Currie

BIOGRAFIA DO AUTOR

CRISTIANA RESENDE MARCELO, filha de Osmar Leite Marcelo e Maria das Dores Resende Marcelo, nasceu em 09 de abril de 1982, no município de Itaquaquecetuba-SP.

Em março de 2001, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em julho de 2005, nas modalidades licenciatura e bacharelado. Durante a graduação, trabalhou com pesquisas no Departamento de Química/UFV nas áreas de química orgânica e de físico-química.

Em agosto de 2005, iniciou o mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica nessa mesma universidade, sob a orientação do prof. Cláudio Ferreira Lima, submetendo-se à defesa da dissertação em agosto de 2007 com ênfase em físico-química.

Foi professora do Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET), campus III, onde atuou por 2 anos consecutivos (agosto/2007 a julho/2009) nos cursos técnicos de Eletrotécnica, Mecânica e Informática e no curso superior de Engenharia de Controle e Automação, lecionando disciplinas de química.

Em agosto de 2009, integrou o corpo docente do curso de Licenciatura em Química da Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG), Unidade Ubá. Nesta universidade, foi coordenadora do curso de 2010 a 2011 e chefe de departamento de 2012 a 2014, lecionou disciplinas de físico-química, participou e coordenou diversos projetos de pesquisa e de extensão, participou de bancas de trabalhos de conclusão de curso, principalmente nas linhas de ensino de Química e de Química Ambiental, na condição de examinadora e também de orientadora, além de ter desenvolvido outras atividades. Durante esse período, retornou à Universidade Federal de Viçosa (UFV) para iniciar o doutorado em Agroquímica, que teve início em março de 2012.

Em junho de 2015, foi empossada na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) para atuar como docente da área de química no curso de Licenciatura em Educação do Campo do Campus de Bacabal.

Concluiu o doutorado em Agroquímica, na área de habilitação em Química Analítica, defendendo a tese em fevereiro de 2017.

LISTA DE FIGURAS

1 Introdução geral

Figura 1 Estrutura molecular do inseticida acetamiprido.....2

Figura 2 Estrutura molecular do corante reativo azul 4 (RB4).....7

Capítulo 1 Degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni

Figura 1 Estrutura química do acetamiprido.....32

Figura 2 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas de Fe/Ni nas escalas de tamanho de: (A) 100 nm e (B) 20 nm.....38

Figura 3 Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) das nanopartículas de Fe/Ni.....39

Figura 4 Cromatogramas das alíquotas recolhidas em diferentes intervalos de tempo durante a reação de do acetamiprido com nanopartículas de Fe/Ni em sistema aquoso. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH = 3; T = 25 °C.....40

Figura 5 Degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni na: (●) presença e (■) ausência de TBA. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH = 3; T = 25 °C.....41

Figura 6 Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do acetamiprido nas diferentes doses de nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 3; T = 25 °C.....42

Figura 7 Influência da dose de nanopartículas de Fe/Ni na cinética de degradação do acetamiprido. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 3; T = 25 °C.....42

Figura 8 Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação por nanopartículas de Fe/Ni para as diferentes concentrações iniciais de acetamiprido. Condições experimentais: dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3; T = 25 °C.....43

Figura 9 Influência da concentração inicial do acetamiprido na cinética de degradação empregando nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3; T = 25 °C.....44

Figura 10 Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; T = 25 °C.....45

Figura 11 Influência do pH na cinética de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	45
Figura 12 Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni em diferentes temperaturas. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3.....	48
Figura 13 Influência da temperatura na cinética de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3.....	48
Figura 14 Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni na presença de diferentes concentrações de eletrólito (SO_4^{2-}). Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	49

Capítulo 2 Degradação do corante reativo azul 4 por nanopartículas de cobre de valência zero

Figura 1 Estrutura química do corante reativo azul 4 (RB4).....	60
Figura 2 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nZVC nas escalas de tamanho: (A) 200 nm, (B) 100 nm e (C) 50 nm.....	65
Figura 3 Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) de nZVC.....	66
Figura 4 Espectros de absorção no UV-Vis em diferentes intervalos de tempo da reação do corante RB4 com nanopartículas de Fe/Ni.....	67
Figura 5 Espectros de absorção no UV-Vis em diferentes instantes da reação do corante RB4 com nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC: $2,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	68
Figura 6 Degradação do corante RB4 por nZVC sob diferentes ambientes de reação: na presença de TBA ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$); na ausência de TBA; atmosfera oxigênica (O_2); atmosfera anóxica (N_2). Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC = $1,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	69
Figura 7 Degradação do corante RB4 com diferentes fontes de Cu (I): (●) óxido de cobre (I) e (■) nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Cu = $1,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	70

Figura 8 Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do corante RB4 por nZVC baseadas nos modelos cinéticos semi-empíricos de: (A) primeira ordem e (B) segunda ordem. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC = $2,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	71
Figura 9 Curvas cinéticas linearizadas do modelo de segunda ordem para a reação de degradação do corante RB4 nas diferentes doses de nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	72
Figura 10 Influência da dose de nZVC na cinética de degradação do corante RB4. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	72
Figura 11 Curvas cinéticas linearizadas do modelo de segunda ordem para a reação de degradação empregando nZVC para as diferentes concentrações iniciais do corante RB4. Condições experimentais: dose de nZVC = $2,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	73
Figura 12 Influência da concentração inicial do corante RB4 na cinética de degradação por nZVC. Condições experimentais: dose de nZVC = $2,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	74
Figura 13 Curvas cinéticas linearizadas do modelo de segunda ordem para a reação de degradação do corante RB4 por nZVC em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC: $1,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	75
Figura 14 Influência do pH na cinética de degradação do corante RB4 por nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC: $1,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Inseto: região de pH entre 3 e 5.....	75
Figura 15 Curvas cinéticas linearizadas do modelo de segunda ordem para a reação de degradação do corante RB4 por nZVC sob diferentes temperaturas. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC = $1,00 \text{ g L}^{-1}$	77
Figura 16 Influência da temperatura na cinética de degradação do corante RB4 por nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC: $1,00 \text{ g L}^{-1}$	78

Apêndices

Figura 1 Efeito da dose de nanopartículas de Fe/Ni na degradação do acetamiprido. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 3; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	88
Figura 2 Efeito da concentração inicial do acetamiprido na degradação por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	88
Figura 3 Efeito do pH na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	89

Figura 4 Efeito da temperatura na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3.....	89
Figura 5 Efeito do eletrólito (Na_2SO_4) na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; composição de Fe/Ni: $0,10 \text{ g Ni/g Fe}$; pH 3, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	90
Figura 6 Efeito da dose de nZVC na degradação do corante RB4. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	90
Figura 7 Efeito da concentração inicial do corante RB4 na degradação por nZVC. Condições experimentais: dose de nZVC = $2,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	91
Figura 8 Efeito do pH na degradação do corante RB4 por nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC: $1,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	91
Figura 9 Efeito da temperatura na degradação do corante RB4 por nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC = $1,00 \text{ g L}^{-1}$	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Recomendações de uso do Mospilan [®] de acordo com cultura/pragas.....	2
Tabela 2 Especificações dos produtos Frontmax [®]	4
Tabela 3 Descrição das propriedades físicas, químicas e ecotoxicológicas do acetamiprido.....	5
Tabela 4 Propriedades físicas, químicas e toxicológicas do corante RB4.....	7

RESUMO

MARCELO, Cristiana Resende, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Degradação de poluentes orgânicos empregando nanopartículas metálicas.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientador: André Fernando de Oliveira.

O presente trabalho investigou a degradação de poluentes orgânicos (acetamiprido e corante reativo azul 4) por nanopartículas metálicas. Foi avaliado o efeito de diferentes parâmetros na cinética de degradação: concentração inicial do contaminante (C_0), dose de nanopartículas, temperatura e pH. Para o acetamiprido, empregando nanopartículas de Fe/Ni, foi alcançada uma eficiência de degradação de aproximadamente 100% em apenas 5 min de reação. Os ensaios realizados na presença do álcool *terc*-butílico (TBA), um capturador de radicais hidroxil, promoveram o decréscimo da eficiência de degradação de aproximadamente 100% para apenas 10%, demonstrando que se trata de um processo predominantemente oxidativo, sendo $\cdot\text{OH}$ o principal responsável pela degradação. Estudos cinéticos da reação do acetamiprido com nanopartículas de Fe/Ni foram realizados, aplicando-se um modelo semi-empírico de pseudo-primeira ordem. Para essa reação, a constante de velocidade (k_{obs}) variou de 0,126 para 0,828 min^{-1} quando a dose de nanopartículas foi aumentada de 0,200 para 0,500 g L^{-1} e de 0,828 para 0,180 min^{-1} quando a C_0 do inseticida foi de 20,0 para 50,0 mg L^{-1} . A elevação da temperatura de 10 para 40 °C proporcionou um aumento no valor de k_{obs} de 0,138 para 0,216 min^{-1} e a energia de ativação estimada para a reação foi de 10,7 kJ mol^{-1} . Em relação ao pH, verificou-se que k_{obs} variou de 0,348 para 0,120 min^{-1} com o decréscimo do pH do sistema de 5 para 2. O reuso das nanopartículas de Fe/Ni foi avaliado, observando uma eficiência de degradação de 70% no segundo ciclo de reação com o acetamiprido. No caso da reação do corante reativo azul 4 (RB4) com nanopartículas de Cu^0 (nZVC), obteve-se cerca de 90% de degradação em apenas 10 min de reação. Verificou-se que as espécies de Cu^+ são, possivelmente, os principais agentes da degradação oxidativa do corante. O modelo semi-empírico de segunda ordem foi o mais adequado para explicar a cinética de degradação de RB4 por nZVC. A constante de velocidade (k_2) para esta reação aumentou de 0,004 para 0,047 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ e de 0,047 para 0,002 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ nas respectivas variações de dose de nZVC de 0,500 para 2,00 g L^{-1} e de C_0 de RB4 de 15,00 para 50,00 mg L^{-1} . O pH inicial da solução de RB4 em condições mais ácidas favoreceu a cinética da reação, obtendo-se k_2 de 0,0021 a 0,003 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ao variar o pH de 3 a 8. Elevando-se a temperatura de 10 para 30 °C obteve-se um aumento de k_2 de 0,005 para 0,020 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$, sendo estimada uma energia de ativação de 42,4 kJ mol^{-1} . Nos experimentos de

reuso, obteve-se uma eficiência de degradação de 73% no segundo ciclo, com pequena diminuição da constante de velocidade. Os resultados demonstram que as nanopartículas metálicas de Fe/Ni e de Cu⁰ são promissoras no tratamento de águas contaminadas por acetamiprido e corante têxtil reativo azul 4, respectivamente.

ABSTRACT

MARCELO, Cristiana Resende, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa. February, 2017. **Degradation of organic pollutants using metallic nanoparticles.** Advisor: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisor: André Fernando de Oliveira.

The degradation of organic pollutants (acetamiprid and Reactive Blue 4 dye) by metallic nanoparticles was investigated in this work. The effects of the following parameters: initial concentration of the contaminant (C_0), nanoparticles dosage, temperature and pH were evaluated. The efficiency of the acetamiprid degradation utilizing Fe/Ni nanoparticles reached approximately 100% within 5 min of reaction. Degradation tests performed on the presence of tert-butyl alcohol, a hydroxyl radical scavenger, presented a reduced degradation efficiency (from approximately 100% to 10%) demonstrating the process is predominately oxidative, and $\cdot\text{OH}$ was mainly responsible for the degradation. Kinetic studies of the acetamiprid reaction with the Fe/Ni nanoparticles were performed applying pseudo-first order semi-empirical model. For this reaction, the reaction rate constant (k_{obs}) varied from 0.126 to 0.828 min^{-1} when the nanoparticles dose was increased from 0.200 g L^{-1} to 0.500 g L^{-1} and k_{obs} varied from 0.828 to 0.180 min^{-1} when insecticide C_0 was increased from 20.0 to 50.0 mg L^{-1} . The temperature rise from 10 to 40 °C proportionated an increase on the k_{obs} from 0.138 to 0.216 min^{-1} and the estimated activation energy was 10.7 kJ mol^{-1} . The decrease of the system pH from 5 to 2 resulted on a variation of the k_{obs} from 0.348 to 0.120 min^{-1} . Fe/Ni nanoparticles reuse was evaluated, it was verified a 70% degradation efficiency in the second cycle of reaction with acetamiprid. In the case of the dye reaction with the Cu^0 nanoparticles, an approximately a 90% degradation efficiency was obtained within 10 min. It was verified the Cu^+ species are, possibly, the main degradation agents of the dye. It was found that the second-order semi-empirical model was the most adequate to explain the dye degradation kinetics. The reaction rate constant (k_2) for this reaction increased from 0.004 to 0.047 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ and from 0.047 to 0.002 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ on the respective variations nanoparticles dose from 0.500 to 2.00 g L^{-1} and dye C_0 from 15.00 to 50.00 mg L^{-1} . The initial pH of the dye solution under more acidic conditions favored the reaction kinetics, yielding k_2 values from 0.0021 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ to 0.003 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ by varying the pH from 3 to 8. The temperature rise from 10 to 30 °C resulted in k_2 increase from 0.005 to 0.020 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$, with an estimated activation energy of 42.4 kJ mol^{-1} . In the material reuse experiments, a degradation efficiency of 73% was obtained, with a small decrease in the rate constant. The results demonstrate the Fe/Ni and Cu^0 metallic nanoparticles are

promising in the treatment of water contaminated with acetamiprid and Reactive Blue 4, respectively.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 Acetamiprido: características e implicações ambientais.....	1
1.2 Reativo azul 4: características e implicações ambientais.....	6
1.3 Degradação de compostos orgânicos empregando nanopartículas metálicas.....	9
1.3.1 Nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI).....	10
1.3.2 Nanopartículas de cobre de valência zero (nZVC).....	13
1.4 Parâmetros que afetam a reatividade das nanopartículas metálicas.....	14
1.4.1 Dose das nanopartículas.....	14
1.4.2 Concentração inicial do contaminante.....	15
1.4.3 pH.....	15
1.4.4 Temperatura.....	15
1.5 Proposta geral da pesquisa.....	16
1.6 Referências bibliográficas.....	17
CAPÍTULO 1 DEGRADAÇÃO DO ACETAMIPRIDO POR NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Fe/Ni.....	31
1 Introdução.....	31
2 Materiais e métodos.....	33
2.1 Reagentes e soluções.....	33
2.2 Preparo e caracterização das nanopartículas de Fe/Ni.....	33
2.3 Experimentos de degradação do acetamiprido.....	34
2.4 Identificação das espécies responsáveis pela degradação.....	35
2.5 Determinação de carbono orgânico total (TOC).....	35
2.6 Estudos cinéticos.....	35
2.7 Experimentos de reuso das nanopartículas.....	37
3 Resultados e discussão.....	38
3.1 Caracterização das nanopartículas de Fe/Ni.....	38
3.2 Degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni.....	39
3.3 Estudos cinéticos da degradação do acetamiprido.....	41
3.3.1 Influência da dose de nanopartículas de Fe/Ni.....	42
3.3.2 Influência da concentração inicial do acetamiprido.....	43
3.3.3 Influência do pH.....	45
3.3.4 Influência da temperatura.....	48
3.3.5 Influência do sulfato.....	49

4 Reuso das nanopartículas de Fe/Ni.....	50
5 Conclusão.....	51
6 Referências bibliográficas.....	52
CAPÍTULO 2 DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 4 POR NANOPARTÍCULAS DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO.....	58
1 Introdução.....	58
2 Materiais e métodos.....	61
2.1 Reagentes e soluções.....	61
2.2 Preparo e caracterização das nanopartículas de Cu ⁰	61
2.3 Experimentos de degradação do corante RB4.....	62
2.4 Identificação das espécies responsáveis pela degradação.....	62
2.5 Determinação do carbono orgânico total (TOC).....	63
2.6 Estudos cinéticos.....	63
2.7 Experimentos de reuso das nanopartículas.....	64
3 Resultados e discussão.....	65
3.1 Caracterização das nanopartículas de Cu ⁰	65
3.2 Degradação do corante RB4 por nZVC.....	66
3.3 Estudos cinéticos da degradação do corante RB4.....	71
3.3.1 Influência da dose de nanopartículas de nZVC.....	71
3.3.2 Influência da concentração inicial do corante RB4.....	73
3.3.3 Influência do pH inicial.....	74
3.3.4 Influência da temperatura.....	76
4 Reuso das nanopartículas de Cu ⁰	78
5 Conclusão.....	79
6 Referências bibliográficas.....	80
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	87
APÊNDICES.....	88
Apêndice A Efeito da dose de nanopartículas de Fe/Ni na degradação do acetamiprido.....	88
Apêndice B Efeito da concentração inicial do acetamiprido na degradação por nanopartículas de Fe/Ni.....	88
Apêndice C Efeito do pH na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni.....	88

Apêndice D Efeito da temperatura na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni.....	89
Apêndice E Efeito do eletrólito (Na ₂ SO ₄) na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni.....	89
Apêndice F Efeito da dose de nZVC na degradação do corante RB4.....	90
Apêndice G Efeito da concentração inicial do corante RB4 na degradação por nZVC.....	90
Apêndice H Efeito do pH na degradação do corante RB4 por nZVC.....	91
Apêndice I Efeito da temperatura na degradação do corante RB4 por nZVC.....	92

1 INTRODUÇÃO GERAL

Fontes antropogênicas associadas às atividades agrícolas e industriais são responsáveis por gerar uma complexa mistura de poluentes orgânicos perigosos para o meio ambiente (RAMNANI et al., 2016; ZHOU et al., 2015; AL-GUBORY, 2014). Muitos desses poluentes, tais como corantes têxteis e pesticidas, chegam a atingir os recursos hídricos (REDDY et al., 2016).

A presença de poluentes orgânicos nos ambientes aquáticos pode resultar em riscos ecológicos de forma a comprometer o ecossistema, reduzir a biodiversidade e, inclusive, potencializar a escassez de água (GINEBREDÁ et al., 2014; ARENAS-SANCHEZ et al., 2016). Além disso, a exposição contínua e o desconhecimento dos efeitos sinérgicos e antagônicos dos poluentes constituídos por compostos bioativos levantam questionamentos sobre os malefícios para a saúde da população e os impactos nos ecossistemas receptores (LAGARRIGUE et al., 2016; GUO et al., 2015; GINEBREDÁ et al., 2014).

Considerando que a geração de poluentes provenientes da agricultura e da produção industrial têm aumentado continuamente em diversos países, a poluição ambiental por essas atividades humanas pode ser considerada de grande preocupação mundial (GUO et al., 2015; RAMNANI et al., 2016).

1.1 ACETAMIPRIDO: CARACTERÍSTICAS E IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

Os pesticidas representam uma das mais importantes classes de poluentes orgânicos, devido a sua ampla utilização e toxicidade (MITSIKA et al., 2013). Embora existam mobilizações para reduzir o uso de pesticidas agrícolas através de incentivos à adoção de métodos alternativos de controle de pragas, doenças e ervas daninhas, esses agentes ainda são empregados em larga escala nos mais diversos países (HILLOCKS, 2012; ZHANG et al., 2015; YADAV et al., 2015; BOCCOLINI et al., 2013). Isso porque os pesticidas atuam na proteção de culturas, proporcionando maior rendimento agrícola (DELCOUR et al., 2015; YADAV et al., 2015).

Dentre os pesticidas atualmente disponíveis no mercado, os neonicotinóides são considerados a classe mais importante de inseticidas, empregados principalmente como substitutos aos inseticidas organofosforados, organoclorados, carbamatos e piretróides (ÇAVAS et al., 2012; JESCHKE; NAUEN, 2008; WANG et al., 2013). Sua aplicação agrícola é difundida em vários países, dada a importância na ação seletiva sobre o sistema

Introdução Geral

nervoso central do inseto, funcionando como agonista dos receptores nicotínicos da acetilcolina no neurônio pós-sináptico, o que causa um colapso nervoso e leva a praga à morte (JESCHKE; NAUEN, 2008; ELBERT et al., 2008; YANG et al., 2013).

Acetamiprido ou *acetamiprid* é um dos principais representantes dos inseticidas neonicotinóides. Em função da sua estrutura química (figura 1), pertence ao grupo dos neonicotinóides cloronicotinil, também denominado neonicotinóides de 1ª geração (YANG et al., 2013; JESCHKE; NAUEN, 2008).

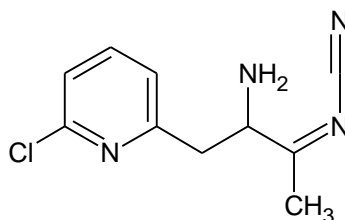


Figura 1. Estrutura molecular do inseticida acetamiprido.

Segundo a ANVISA (2015), o acetamiprido pode ser aplicado em uma variedade de culturas, tanto por meio foliar como no caso do algodão, batata, eucalipto, feijão, maçã, melancia, melão, pinhão-manso, tomate e trigo, quanto por aplicação direta sobre o tronco de culturas de café e citros. Também pode ser usado em sementes de algodão, arroz, milho, soja e trigo (ANVISA, 2015).

No Brasil, dentre os produtos comerciais para fins agrícolas e com registro no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o Mospilan® é um dos mais conhecidos. Trata-se de um inseticida sistêmico, com formulação composta por 20% (m/m) de acetamiprido como ingrediente ativo, que deve ser empregado nas culturas em dosagens adequadas, como mostra a tabela 1 (MOSPILAN, 2017):

Tabela 1. Recomendações de uso do Mospilan® de acordo com cultura/pragas (MOSPILAN, 2017)

CULTURAS	PRAGAS (Nomes comum / científico)	DOSE / 100 L de água g p.c. ^a /100 L (g.i.a. ^b /100 L)	DOSE / Hectare g p.c. ^a /ha (g i.a. ^b /ha)
ALGODÃO	Pulgão-do-algodoeiro (<i>Aphis gossypii</i>)	-	100 (20)
BATATA	Pulgão-verde (<i>Myzus persicae</i>)	50 (10)	300 (60)
FEIJÃO	Mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i> raça B)	-	250-300 (50-60)
MAÇÃ	Mosca-das-frutas (<i>Anastrepha fraterculus</i>) Mariposa-oriental (<i>Grapholita molesta</i>)	30-40 (6-8)	-

Introdução Geral

Tabela 1 (continuação)

MAMÃO	Cochonilha (<i>Aonidiella comperei</i>)	75 (15)	-
	Cigarrinha (<i>Empoasca spp</i>)	25 (5)	-
MELÃO	Mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i> raça B) Pulgão-das-Inflorescências (<i>Aphis gossypii</i>)	25-30 (5-6)	250-300 (50-60)
MELANCIA	Mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i> raça B) Pulgão-das-Inflorescências (<i>Aphis gossypii</i>)	25-30 (5-6)	250-300 (50-60)
PINHÃO MANSO	Cigarrinha-verde (<i>Empoasca spp</i>)	20-25 (4-5)	-
TOMATE	Pulgão-verde (<i>Myzus persicae</i>) Trips (<i>Frankliniella schultzei</i>)	25 (5)	250 (50)
	Mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i> raça B)	25-40 (5-8)	250-400 (50-80)
TRIGO	Pulgão-da-folha (<i>Metopolophium dirhodum</i>) Pulgão-da-espiga (<i>Sitobion avenae</i>)	-	375 (75)

^apeso corpóreo; ^bingrediente ativo

Além do uso agrícola, o acetamiprido apresenta aplicações veterinárias, especialmente no combate a ectoparasitas (ÇAVAS et al., 2012). Esse inseticida está presente por exemplo na formulação dos produtos Frontmax[®], um ectoparasiticida comercializado no Brasil, indicado para o tratamento e controle de infestações causadas por carrapatos e pulgas em cães e gatos, que atua inclusive na eliminação de ovos, larvas e pupas (FRONTMAX POUR-ON PARA CÃES, 2017; FRONTMAX POUR-ON PARA GATOS, 2017). A tabela 2 apresenta as especificações dos produtos Frontmax[®]:

Introdução Geral

Tabela 2. Especificações dos produtos Frontmax® (FRONTMAX POUR-ON PARA CÃES, 2017; FRONTMAX POUR-ON PARA GATOS, 2017)

Produto	Ectoparasita-alvo	Composição/100 mL do produto	Posologia	
			peso do animal	conteúdo (bisnaga)
Frontmax® Pour-on para cães	carrapatos <i>Rhipicephalus sanguineus</i> pulgas <i>Ctenocephalides</i> sp.	5 g de acetamiprido 2,5 g de piriproxifeno 22 g de permetrina	1 a 4 kg	1 mL
			4 a 10 kg	2 mL
			10 a 25 kg	5 mL
			25 a 40 kg	8 mL
			acima de 40 kg	12 mL
Frontmax® Pour-on para gatos	pulgas <i>Ctenocephalides</i> sp.	5 g de acetamiprido 2,5 g de piriproxifeno	até 4 kg	1 mL
			acima de 4 kg	2 mL

Os compostos provenientes de formulações de pesticidas, bem como seus metabólitos, são considerados fontes de contaminação e, por isso, podem provocar sérios prejuízos aos ecossistemas e à saúde humana. Neste sentido, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de investigar a ocorrência, o destino e os riscos potenciais de poluentes orgânicos oriundos de pesticidas (PROIA et al., 2013; RABIET et al., 2010; GRUNG et al., 2015; PAPADAKIS et al., 2015; YADAV et al., 2015).

De acordo com Proia et al. (2013), os pesticidas são originários principalmente de atividades agrícolas e entram no ambiente aquático por meio de fontes difusas, ou seja, de origens diversas, basicamente por processo de escoamento. Estudos realizados por Rabiet et al. (2010) mostraram que o transporte de pesticidas para as águas superficiais é, em grande parte, influenciada pelas propriedades intrínsecas de cada composto, embora possa ser dependente também das condições climáticas e do tipo e modo de uso do solo. Além disso, Grung et al. (2015) chamam atenção para a falta de compreensão do nível de contaminação por pesticida em função da distribuição geográfica, dos tipos de compostos inseridos no ambiente e do seu grau de risco.

Sabe-se que os resíduos de pesticidas podem estar associados a elevadas taxas de doenças crônicas em humanos, tais como câncer, diabetes, doenças neurodegenerativas (Parkinson, Alzheimer e Esclerose Lateral Amiotrófica), defeitos congênitos e doenças reprodutivas. Também podem ser altamente tóxicos para a vida aquática e para a microflora do solo (YADAV et al., 2015). A presença de substâncias tóxicas nos organismos vivos pode provocar efeitos adversos, sendo que a resposta à exposição ao contaminante depende do grau de toxicidade da substância e do período dessa exposição (DONG et al., 2015).

Em se tratando do uso do acetamiprido, Shi et al. (2013) relatam que a liberação desse inseticida em águas superficiais e subterrâneas ou seu acúmulo no solo apresentam

Introdução Geral

risco potencial de contaminação para o meio ambiente. Esse risco potencial deve-se às propriedades físicas e químicas do acetamiprido, principalmente em relação à sua elevada solubilidade (MILHOME et al., 2009; KUMAR et al., 2015). As principais propriedades do acetamiprido estão descritas na tabela 3:

Tabela 3. Descrição das propriedades físicas, químicas e ecotoxicológicas do acetamiprido

Propriedades	
CAS	160430-64-8
Fórmula molecular	$C_{10}H_{11}ClN_4$
Massa molar	222,67 g mol ⁻¹
Ponto de fusão	98,9 °C ^a
Ponto de ebulição	363,55 °C ^b
Pressão de vapor a 25 °C	1,316 x 10 ⁻¹¹ atm ^a
Entalpia de vaporização ($\Delta_{vap}H$)	60,96 kJ mol ⁻¹
Constante da lei de Henry (K_H)	5,3 x 10 ⁻⁵ Pa m ³ mol ^{-1 c}
Solubilidade em água a 25 °C	4,25 g L ^{-1 a}
Coefficiente de partição octanol/água (K_{ow})	0,80 ^a
Tempo de meia-vida (DT50)	1 a 8 dias (solo) ^a 34 dias (água) ^a
Coefficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc})	107 mL g ^{-1 c}
Potencial de periculosidade ambiental	classe II (muito perigoso) ^d
Classificação toxicológica	classe III (medianamente tóxico) ^d
Limite máximo de resíduo (LMR)	0,01 a 1,0 mg kg ^{-1 e}
Ingestão diária aceitável (IDA)	0,024 mg kg ^{-1 p.c. e}

a: USEPA, 2002; b: ILAB-ACD; c: MILHOME et al., 2009; d: MOSPILAN, 2017; e: ANVISA, 2015

O acetamiprido pertence ao grupo de pesticidas com toxicidade de classe III, o que indica ser um agroquímico de toxicidade moderada (ANVISA, 2015). Apesar de não ser muito tóxico para humanos, já que a sua ação tóxica é seletiva a insetos e não a mamíferos, há relatos de que o acetamiprido demonstra potencial citotóxico e genotóxico em células humanas (TANG et al., 2012; ÇAVAS et al., 2012; ÇAVAS et al., 2014).

Em relação ao meio ambiente, é considerado um poluente muito tóxico, apresentando um potencial de periculosidade ambiental de classe II (MOSPILAN, 2017). Os efeitos cumulativos de resíduos desse pesticida também são preocupantes, principalmente pela questão do uso indiscriminado na agricultura, visto que nem sempre

sua aplicação é realizada conforme as recomendações do fabricante (CARRA et al., 2015).

Diante do potencial de toxicidade e de persistência do acetamiprido no meio ambiente (ÇAVAS et al., 2012; FAN et al., 2013; TOKIEDA et al., 1999; DUJAKOVIC et al., 2010; PRAMANIK et al., 2006; SANYAL et al., 2008; MINEAU; PALMER, 2013; SINGH et al., 2012), as buscas por mecanismos que promovam a sua degradação vêm sendo continuamente reportadas na literatura (CARRA et al., 2015; KANJILAL et al., 2015; LI et al., 2014; MITSIKA et al., 2013; WANG et al., 2013).

1.2 REATIVO AZUL 4: CARACTERÍSTICAS E IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

O setor têxtil é um dos maiores setores industriais do mundo, sendo que no Brasil os altos índices de produção, consumo e geração de empregos tornam esse segmento de grande relevância para a economia nacional e mundial. Esses fatores fazem do país o maior centro têxtil da América do Sul e um dos maiores produtores de têxteis e de vestuário do mundo (ABIT, 2013; ABDI, 2008; GORINI, 2000).

O processo produtivo têxtil envolve a transformação das fibras em fios e os fios em tecidos, com etapas que vão desde a obtenção de fibras têxteis, passando pela preparação para tecelagem, tecelagem, beneficiamento/acabamento até a etapa de lavanderia/confecção. É na fase de beneficiamento que ocorre o processo de tingimento, cujo intuito é modificar a cor original dos tecidos que serão empregados na confecção de vestuários e artigos diversos (FIEMG; FEAM, 2016).

Na etapa de beneficiamento, emprega-se grande diversidade de corantes, uma vez que o tingimento é um dos fatores fundamentais para o sucesso comercial dos produtos têxteis (CARNEIRO et al., 2007). Corantes são compostos químicos que possuem em sua estrutura grupos cromóforos, tais como nitro, nitroso, azo e carbonila, com diferentes substituintes, responsáveis por influenciar no tipo de coloração (KIMURA et al., 1999; RAMAN; KANMANI, 2016).

Um corante bastante utilizado na indústria têxtil, especialmente no tingimento de fibras naturais, é o corante reativo azul 4 ou *Reactive Blue 4* (RB4). Corantes reativos são moléculas poliaromáticas altamente solúveis em água, sendo os corantes azo e antraquinonas os dois tipos mais importantes dessa classe de corantes (KARAER; KAYA, 2016; SHAN et al., 2015).

Introdução Geral

O corante RB4 pertencente ao grupo de corantes antraquinonas (KARAER; KAYA, 2016), cuja estrutura química está representada na figura 2. As características desse corante têxtil estão descritas na tabela 4.

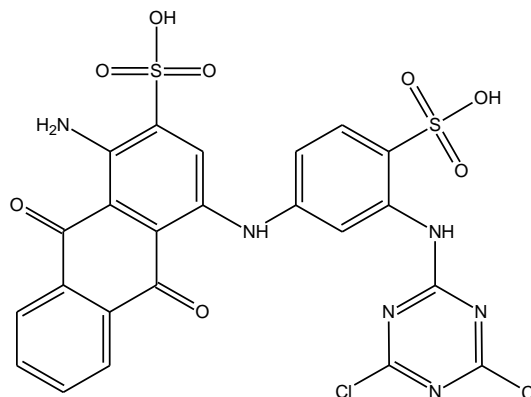


Figura 2. Estrutura molecular do corante reativo azul 4 (RB4).

Tabela 4. Propriedades físicas, químicas e toxicológicas do corante RB4

Propriedades	
CAS	13324-20-4
Fórmula molecular	$C_{23}H_{14}Cl_2N_6O_8S_2$ ^a
Massa molecular	637,43 g mol ⁻¹ ^a
Ponto de fusão	349,84 °C ^b (EPI Suite TM)
Pressão de vapor	2,38 x 10 ⁻³² atm ^b (EPI Suite TM) 1,42 x 10 ⁻³³ atm ^b (SPARC On-Line)
Solubilidade em água	100 g L ⁻¹ ^a
Constante da lei de Henry (K _H)	1,66 x 10 ⁻³¹ ^b (EPI Suite TM) 2,58 x 10 ⁻²⁵ ^b (EPI Suite TM) 2,19 x 10 ⁻²⁷ ^b (SPARC On-Line)
Coefficiente de partição octanol/água (log K _{ow})	1,72 ^b (EPI Suite TM) 4,20 ^b (SPARC On-Line)
pKa	0,80; 1,44; 7,83; 12,05 ^b (SPARC On-Line) 0,9; 1,5; 2,6; 5,5 (ILAB-ACD)
Toxicidade Aguda (DL50 oral – ratazana) ^a	8,98 mg kg ⁻¹

a: Sigma-Aldrich, 2017; b: Epolito et al., 2005

Embora promovam benefícios econômicos, as indústrias têxteis geram efluentes com altas concentrações de compostos químicos de estruturas complexas e altamente coloridos, que se não controlados cuidadosamente durante o processo de descarte podem

ser extremamente prejudiciais ao meio ambiente (MONTEAGUDO et al., 2010; VERMA et al., 2012; GARDINER; BORNE, 1978). O despejo dessa carga poluidora no ambiente pode provocar alterações nos corpos receptores, tais como mudança da cor, diminuição da capacidade de autodepuração e inibição da penetração da luz solar. Essas alterações podem provocar danos à fauna e à flora, podendo inclusive levar espécies à morte. Além disso, há possibilidade de indução da microtoxidade e genotoxicidade em diversos organismos e de supressão dos sistemas imunes de seres humanos (VERMA et al., 2012).

Estima-se que pelo menos 20% dos corantes sejam descartados nos efluentes das industriais têxteis, oriundos das perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (ZANONI; CARNEIRO, 2001). Por serem geralmente tóxicos e não biodegradáveis, os corantes têxteis são considerados resíduos perigosos (MONTEAGUDO et al., 2010). Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo de exposição, isto é, ingestão oral, sensibilização da pele e sensibilização das vias respiratórias, e ao tempo dessa exposição (ZANONI; CARNEIRO, 2001; GUARATINI; ZANONI, 2000).

A presença de anel aromático e átomos de halogênio na estrutura química do poluente orgânico, tal como observado no corante RB4, aumenta a resistência à biodegradabilidade e a toxicidade para a vida aquática. Além disso, compostos com anéis heretocíclicos e átomos de carbono quaternário proporcionam maior persistência no meio ambiente (GARDINER; BORN, 1978).

Outro fato importante é que os compostos de antraceno já são reconhecidos na literatura como substâncias tóxicas e, devido à estreita semelhança estrutural, os derivados de antraquinona também são considerados potencialmente tóxicos. Além da toxicidade, estudos demonstram que derivados de antraquinonas podem apresentar propriedades mutagênicas (SENDELBACH, 1989).

Por causa dos aspectos ambientais e toxicológicos, o corante RB4 tem atraído a atenção de diversos pesquisadores (MONTEAGUDO et al., 2010; AYODELE; TOGUNWA, 2014; EPOLITO et al., 2005; BINUPRIYA et al., 2010; KARAER; KAYA, 2016; GOZMEN et al., 2009). No entanto, estudos de descoloração de águas contendo corantes reativos antraquinonas ainda são relativamente modestos se comparados aos estudos com corantes reativos azo (EPOLITO et al., 2008).

1.3 DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EMPREGANDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

A falta de tratamento adequado dos efluentes que são lançados constantemente nos corpos d'água é uma das agressões mais impactantes sobre os recursos hídricos (PEREIRA; FREIRE, 2005). Na maioria das vezes, esses rejeitos apresentam elevada carga de substâncias químicas que podem alterar as propriedades físicas, químicas e biológicas das águas naturais ou para o abastecimento.

Atualmente diversos tratamentos, sejam convencionais ou avançados, podem ser empregados para remover poluentes orgânicos. Esses tratamentos envolvem processos de floculação, coagulação, precipitação, sedimentação, filtração, adsorção, tratamentos biológicos, oxidação química, processos oxidativos avançados (POAs), eletroquímicos, dentre outros (ZHOU et al., 2015; ADELEYE et al., 2016; SARKKA et al., 2015).

Apesar da disponibilidade de diversas tecnologias desenvolvidas para a remoção/degradação de poluentes orgânicos em sistemas aquosos, nem sempre se obtém o resultado desejado. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias inovadoras é crucial para promover o tratamento das matrizes contaminadas, a fim de garantir fonte de água potável para as gerações futuras (O'CARROLL et al., 2013).

Nessa perspectiva, materiais metálicos com tamanho em nanoescala vêm ganhando considerável atenção no campo científico e tecnológico, se mostrando promissores nos processos de tratamento e remediação de águas, solos e sedimentos contaminados (ZHANG et al., 2010; ZHANG et al., 2012; ELLIOTT; ZHANG, 2001; SCHRICK et al., 2002; XIE et al., 2014). Essa funcionalidade deve-se à combinação da elevada reatividade e do pequeno tamanho, que fazem com que as nanopartículas metálicas sejam veículos altamente flexíveis para as mais variadas aplicações ambientais (ELLIOTT; ZHANG, 2001).

As nanopartículas metálicas podem ser compostas por milhões de átomos, o que confere várias vantagens em relação às partículas em microescala, tais como maior área superficial específica, alta energia de superfície e maior densidade de sítios reativos na superfície (FERRANDO et al., 2008; ZHANG et al., 2010; HOSSEINI; TOSCO, 2013). Por isso, elas apresentam grande capacidade em adsorver, interagir e reagir com átomos, moléculas ou sistemas complexos (CRANE; SCOTT, 2012). Essas habilidades fazem com que a eliminação de contaminantes possa ocorrer por mecanismos diversos como por processos redutivos, processos oxidativos, adsorção e precipitação/co-precipitação (CHEN et al., 2012).

Segundo Adeleye et al. (2016), vários estudos demonstram que a aplicação da nanotecnologia tem considerável potencial para descontaminação de água. Em comparação com as tecnologias convencionais, pode ser uma alternativa viável para a degradação/remoção de poluentes orgânicos, inclusive de pesticidas e corantes.

Os métodos de síntese das nanopartículas são numerosos, sendo dependentes do material a ser sintetizado e da finalidade de uso. Os principais métodos são via radiólise, processo de liga mecânica, decomposição térmica, redução química e redução eletroquímica (LIU et al., 2014; CRANE; SCOTT, 2012).

1.3.1 NANOPARTÍCULAS DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO (nZVI)

As nanopartículas metálicas mais comumente empregadas no tratamento de águas contaminadas são aquelas à base de ferro de valência zero (ZVI), devido sobretudo aos diversos atributos como elevada reatividade, baixo custo, fácil acesso à matéria-prima e toxicidade considerada irrelevante (CRANE; SCOTT, 2012; LIU et al., 2014). No entanto, o ferro apresenta o inconveniente de ser altamente susceptível à corrosão em soluções aquosas ou em contato com o ar, sendo que em determinadas condições os íons de ferro oriundos da oxidação do metal podem formar precipitados, como hidróxidos ou óxidos de ferro. Essas espécies tendem a se depositar na superfície das nanopartículas, recobrando-as, o que diminui ou até mesmo anula a reatividade das nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI) ao longo do tempo (WENG et al., 2014; LIU et al., 2014; O'CARROLL et al., 2013).

Para evitar esses problemas, um método eficaz é combinar o Fe^0 a outro metal durante a síntese das nanopartículas. A combinação de nZVI com outro metal é referido como nanometal bimetálico ou nanopartículas bimetálicas (O'CARROLL et al., 2013; LIU et al., 2014). Devido às distintas características e interações mútuas dos átomos que compõem os sistemas bimetálicos, esses nanomateriais apresentam propriedades específicas que estão associadas aos efeitos sinérgicos, como por exemplo catalíticos, magnéticos e óticos, proporcionados pelos dois metais (FERRANDO et al., 2008).

Nanopartículas bimetálicas para eliminar poluentes ambientais foram utilizadas pela primeira vez por Fowkes e Anderson em 1970. Hoje em dia, as aplicações das nanopartículas bimetálicas são bastante relatadas, alcançando a remoção de diversos tipos de poluentes ambientais, sejam eles metais tóxicos, compostos orgânicos ou oxiníons (LIU et al., 2014; O'CARROLL et al., 2013; CRANE; SCOTT, 2012). As pesquisas envolvem principalmente os sistemas de Fe/Ni e Fe/Pd, embora nanopartículas de Fe/Pt

(ZHOU et al., 2010; ZHANG et al., 1998), Fe/Cu (LAI et al., 2014; ZHOU et al., 2010), Fe/Co (ZHOU et al., 2010), dentre outros, também tenham sido empregadas.

A introdução de um segundo metal resulta, na maioria das vezes, em maior velocidade de reação, bem como na inibição da formação de subprodutos mais tóxicos do que os poluentes originais (SCHRICK et al., 2002; HAN; YAN, 2014). Além disso, pode promover às nanopartículas maior mobilidade (XIE et al., 2014). Nesses sistemas, o ferro, com um potencial padrão de redução menor, é normalmente ativo e atua como um doador de elétrons, ao passo que o segundo metal, com maior potencial padrão, tende a melhorar a reatividade de nZVI (LIU et al., 2014).

Dados da literatura apontam que as nanopartículas bimetálicas, principalmente de Fe/Pd e Fe/Ni, têm melhor desempenho na degradação de contaminantes comparada a outras bimetálicas, exibindo velocidade de reação com maior ordem de grandeza que as correspondentes nanopartículas monometálicas (TEE et al., 2005; ZHANG et al., 1998; TIAN et al., 2009; SCHRICK et al., 2002). Isso porque a adição do segundo metal catalítico proporciona a produção de hidrogênio atômico ou hidreto na superfície da nanopartícula em degradações redutivas e também inibe o acúmulo de produtos de corrosão nos sítios reativos da superfície do metal (Fe^0) (BOKARE et al., 2007).

Em comparação com Fe/Pd, o Fe/Ni demonstra, na maioria dos casos, um efeito catalítico menos pronunciado. Isso se deve às diferenças na estrutura atômica da superfície e de suas propriedades eletrônicas (ZHANG et al., 1998). No entanto, a maior estabilidade eletroquímica em ambientes aquosos, o menor custo e a boa resistência química a solutos de águas naturais fazem das nanopartículas de Fe/Ni mais atrativas e adequadas para processos de remediação e de tratamento de efluentes (LIN et al., 2005; HAN; YAN, 2014; TIAN et al., 2009). Por apresentar potencial padrão de redução mais próximo ao do ferro ($E^0 \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$), o níquel ($E^0 \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,28 \text{ V}$) exibe menor efeito galvânico do que o paládio ($E^0 \text{Pd}^{2+}/\text{Pd} = +0,98 \text{ V}$), o que pode ser vantajoso por sustentar a reatividade do Fe^0 por mais tempo (HAN; YAN, 2014).

O ferro de valência zero pode atuar tanto em processos redutivos quanto em processos oxidativos. No sistema bimetálico, o mecanismo da degradação redutiva de compostos orgânicos halogenados geralmente envolve a corrosão do ferro metálico, produzindo hidrogênio molecular que se adere à superfície do segundo metal, sendo convertido em hidrogênio atômico nos sítios catalíticos, onde ocorre a hidrogenação da molécula (LIU et al., 2014). As equações 1-5 descrevem as principais etapas do mecanismo redutivo:

- Mecanismo do processo redutivo:

1) Transferência de elétrons



2) Ativação pelo segundo metal



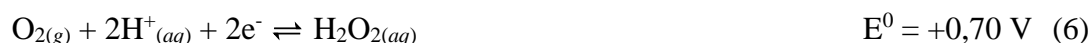
3) Hidrogenação/Desalogenação



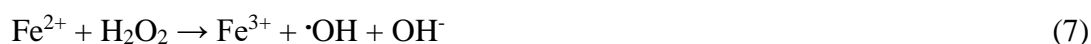
Na degradação oxidativa, o oxigênio presente em sistema óxico pode receber elétrons proveniente da corrosão do ferro metálico, levando à formação de íons ferrosos e de moléculas de peróxido de hidrogênio *in situ* ($E^0 \text{ O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = +0,70 \text{ V}$), estabelecendo assim as condições da reação de Fenton. Portanto, o processo completo pode ser chamado de reação Fenton-like (equações 1, 6 e 7). Os íons ferrosos são então capazes de reagir com as moléculas de peróxido de hidrogênio num processo eletroquímico, de forma a produzir radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), espécie responsável pela oxidação da molécula do poluente orgânico (equação 8) (FEITZ et al., 2005; MEKEWI et al., 2016).

- Mecanismo do processo oxidativo:

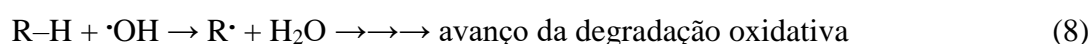
1) Transferência de elétrons



2) Formação do radical hidroxil



3) Fragmentação via radical



Nesses processos oxidativos, o segundo metal componente da nanopartícula bimetálica, tal como o Ni, pode funcionar como um mediador da transferência de elétrons do Fe^{2+} , como mostra a equação 9 (BOKARE et al., 2007):

4) Reação redox entre Fe e Ni nas bimetálicas



1.3.2 NANOPARTÍCULAS DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO (nZVC)

Várias são as pesquisas envolvendo degradação de compostos orgânicos por nanopartículas bimetálicas de Fe/Cu (WEN-YING et al., 2008; WANG et al., 2015b; ZHU et al., 2010; CHANG et al., 2011; WEN-YING; TING-YAO, 2007; KOUTSOSPYROS et al., 2012; MA et al.; 2004). Entretanto, autores que optaram por utilizar nanopartículas monometálicas à base de cobre de valência zero (nZVC) também obtiveram bons resultados nos processos de degradação de moléculas orgânicas (WEN et al., 2014; RAUT et al, 2016; HUANG et al., 2012; MEKEWI et al., 2016; LIOU et al., 2007; LI et al., 2015; JAIN et al., 2015; DONG et al., 2014).

O principal mecanismo de degradação envolvendo nZVC ocorre via processo oxidativo, já que, assim como Fe^0 , o Cu^0 também pode ser utilizado para degradar compostos orgânicos, de modo que a corrosão do metal sob condições óxicas seja capaz de promover a formação de H_2O_2 *in situ* (WEN et al., 2014). Esse comportamento é possível porque o Cu^0 apresenta propriedades semelhantes às do Fe^0 , ou seja, é um bom doador de elétron (BOKARE; CHOI, 2014).

Mesmo que o cobre tenha maior potencial padrão de redução ($E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = +0,34 \text{ V}$ e $E^0 \text{Cu}^+/\text{Cu}^0 = +0,52 \text{ V}$) do que o ferro, os íons de cobre formados podem reagir com as moléculas de peróxido de hidrogênio e formar radical hidroxil, assim como ocorre nos sistemas Fenton-like empregando ferro (LI et al., 2015; BOKARE; CHOI, 2014; WEN et al., 2014). Inclusive, segundo Bokare e Choi (2014), o cobre apresenta a vantagem de reagir em faixa de pH mais ampla do que o ferro. Dessa forma, o mecanismo oxidativo das nanopartículas de Cu^0 é geralmente semelhante às de Fe^0 , em que $\cdot\text{OH}$ é reconhecido como a principal espécie de oxigênio reativa (equações 10-14) (WEN et al., 2014):

- Mecanismo do processo oxidativo:

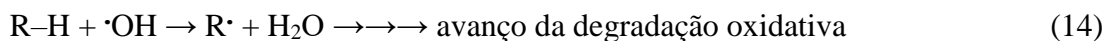
1) Transferência de elétrons



2) Formação do radical hidroxil



3) Fragmentação via radical



Em relação à liberação de íons pelas nZVC, sabe-se que pode ser um potencial de risco ecológico e à saúde humana, no entanto, os íons de cobre gerados podem ser recuperados por diversos processos, como por exemplo precipitação, métodos eletroquímicos ou biorredução (WANG et al., 2015a; WEN et al., 2014; DONG et al., 2014).

1.4 PARÂMETROS QUE AFETAM A REATIVIDADE DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Alguns parâmetros podem afetar as reações de degradação de poluentes orgânicos pelas nanopartículas metálicas, tais como: dose das nanopartículas metálicas, concentração inicial do composto orgânico, temperatura e pH.

1.4.1 DOSE DAS NANOPARTÍCULAS

A dose de nanopartículas, ou seja, a quantidade de nanopartículas dispersas em um dado volume de solução, é um parâmetro frequentemente avaliado nos estudos cinéticos de degradação. A grande área de superfície específica e a elevada densidade de superfície reativa são algumas das vantagens das nanopartículas metálicas nos processos de degradação (LIU et al., 2015; BOKARE et al., 2007). Essas, dentre outras características, fazem com que os materiais em escala nanométrica sejam altamente reativos (CRANE; SCOTT, 2012).

Desse modo, desde que o processo de degradação em sistemas aquosos ocorra na interface do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}$, a área da superfície da nanopartícula pode afetar a velocidade de degradação (BOKARE et al., 2008). Além disso, o número de sítios ativos na superfície das nanopartículas também pode influenciar a cinética de degradação (BOKARE et al., 2008; HUANG et al., 2013).

1.4.2 CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CONTAMINANTE

A degradação de compostos orgânicos no sistema contendo nanopartículas metálicas pode ser considerada como uma reação heterogênea. Portanto, é provável que ocorra na superfície metálica após a adsorção da molécula nos sítios reativos da nanopartícula (FANG et al., 2011).

Desde que a capacidade de adsorção seja finita em uma dose fixa de nanopartícula, o aumento do número de moléculas do poluente orgânico na solução pode levar a uma adsorção competitiva pelo sítio ativo (BOKARE et al., 2008; HUANG et al., 2013). Sendo assim, o número de moléculas adsorvidas e degradadas na superfície pode influenciar a eficiência de degradação e a constante de velocidade. Por isso, a investigação da concentração inicial do contaminante é relevante nos estudos de degradação com nanopartículas metálicas (BOKARE et al., 2008).

1.4.3 pH

O pH influencia fortemente as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície das nanopartículas metálicas. Baixos valores de pH tendem a acelerar a corrosão do metal de valência zero e altos valores de pH podem promover a formação de hidro(óxidos) metálicos que causam a passivação da superfície metálica. Assim, a reatividade das nanopartículas é condicionada ao pH do sistema (O'CARROLL et al., 2013). Além disso, o meio ácido pode dissolver a camada de óxido da superfície das nanopartículas que é formada durante o processo de síntese, aumentando o número de sítios reativos onde ocorre a degradação (WEN et al., 2014; SHIH et al., 2011).

No entanto, segundo Bokare et al. (2008), o pH da solução aquosa é um parâmetro complexo, pois pode estar relacionado também com o estado de ionização da superfície da nanopartícula e com grupos ionizáveis dos reagentes e produtos. Por isso, o pH pode afetar o caminho dominante da reação (O'CARROLL et al., 2013).

1.4.4 TEMPERATURA

Reações químicas são geralmente sensíveis às mudanças de temperatura e o efeito dessa propriedade nos sistemas contendo nanopartículas metálicas é um importante parâmetro a ser avaliado, já que são capazes de alterar a constante de velocidade da reação (FAN et al., 2009; LIEN; ZHANG, 2007; SU et al., 2011). Essa dependência da

velocidade com a temperatura pode ser expressa por meio da equação de Arrhenius, equação 15 (ESPENSON, 1995):

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

em que k é a constante de velocidade da reação (com unidade dependente da ordem da reação), A é uma constante chamada de fator pré-exponencial ou fator de frequência (expressa na mesma unidade de k), E_a é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), R é a constante dos universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

A equação de Arrhenius é geralmente usada na sua forma logarítmica, como mostra a equação 16 (ESPENSON, 1995). Portanto, a energia de ativação pode ser estimada a partir da inclinação da reta obtida pela relação linear entre $\ln k$ e $1/T$ (LIEN; ZHANG, 2007).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

1.5 PROPOSTA GERAL DA PESQUISA

Com base nos aspectos teóricos apresentados acima, esse trabalho propõe-se empregar nanopartículas metálicas para degradar poluentes orgânicos em solução aquosa e avaliar a influência de diferentes parâmetros na eficiência e na cinética de degradação. O capítulo 1 reporta o estudo da degradação do inseticida acetamiprido por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni e o capítulo 2 o estudo da degradação do corante têxtil reativo azul 4 (RB4) por nanopartículas de Cu^0 .

1.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI. **Agência Brasileira de Desenvolvimento da Indústria**. Relatório de acompanhamento setorial - têxtil e confecção. Volume I. ABID: junho de 2008. 18p. Disponível em: < <http://www.abdi.com.br/Estudo/textil%20e%20confeccao%20junho%2008.pdf>>. Acesso em: 03/11/2016.

ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. Indústria têxtil e de confecção brasileira: cenários, desafios, perspectivas e demandas. Abit: Brasília, junho de 2013. 43p. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf>. Acesso em: 03/11/2016.

ADELEYE, S.A.; CONWAY, J.R.; GARNER, K.; HUANG, Y.; SU, Y.; KELLER, A.A. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. **Chemical Engineering Journal**, 286, p.640-662, 2016.

AL-GUBORY, K.H. Environmental pollutants and lifestyle factors induce oxidative stress and poor prenatal development. **Reproductive BioMedicine Online**, 29, p.17-31, 2014.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. A29Acetamiprido. Disponível em:<[http://portal.ANVISA.gov.br/wps/wcm/connect/a7dda90041a2aa099b3a9fde61db78cc/A29++Acetamiprido+\(2\).pdf?MOD=AJPERES](http://portal.ANVISA.gov.br/wps/wcm/connect/a7dda90041a2aa099b3a9fde61db78cc/A29++Acetamiprido+(2).pdf?MOD=AJPERES)>. Acesso em: 09/04/2015.

ARENAS-SÁNCHEZ, A.; RICO, A.; VIGHI, M. Effects of water scarcity and chemical pollution in aquatic ecosystems: State of the art. **Science of the Total Environment**, 572, p.390-403, 2016.

AYODELE, O. B.; TOGUNWA, O. S. Catalytic activity of copper modified bentonite supported ferrioxalate on the aqueous degradation and kinetics of mineralization of Direct Blue 71, Acid Green 25 and Reactive Blue 4 in photo-Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, 470, p.285-293, 2014.

BINUPRIYA, A.R.; SATHISHKUMAR, M.; KU, C.S.; YUN, S. Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 76, p.179-185, 2010.

BOCCOLINI, P.M.M.; BOCCOLINI, C.S.; MEYER, A.; CHRISMAN, J.R.; GUIMARÃES, R.M.; VERÍSSIMO, G. Pesticide exposure and low birth weight prevalence in Brazil. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 216, p.290-294, 2013.

BOKARE, A.; CHIKATE, R.C.; SHEKHARY, C.; RODE, C.V.; PAKNIKAR, K. Effect of surface chemistry of Fe-Ni nanoparticles on mechanistic pathways of azo dye degradation. **Environmental Science & Technology**, 41 (21), p.7437-7443, 2007.

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

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

CARNEIRO, P.A.; NOGUEIRA, R.F.P.; ZANONI, M.V.B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, 74, p.127-132, 2007.

CARRA, I.; SIRTORI, C.; PONCE-ROBLES, L.; PÉREZ, J.A.S.; MALATO, S.; AGUERA, A. Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. **Chemosphere**, 130, p.73-81, 2015.

ÇAVAS, T.; ÇINKILIÇ, N.; VATAN, Ö.; YILMAZ, D.; COŞKUN, M. In vitro genotoxicity evaluation of acetamiprid in CaCo-2 cells using the micronucleus, comet and γ H2AX foci assays. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, 104, p.212-217, 2012.

ÇAVAS, T.; ÇINKILIÇ, N.; VATAN, Ö.; YILMAZ, D. Effects of fullerol nanoparticles on acetamiprid induced cytotoxicity. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, 114, p.1-7, 2014.

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

CHEN, J.; QIU, X.; FANG, Z.; YANG, M.; POKEUNG, T.; GU, F.; CHENG, W.; LAN, B. Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles. **Chemical Engineering Journal**, 181-182, p.113-119, 2012.

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

DELCOUR, I.; SPANOGHE, P.; UYTTENDAELE, M. Literature review: Impact of climate change on pesticide use. **Food Research International**, 68, p.7-15, 2015.

DONG, G.; AI, Z.; ZHANG, L. Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals. **Water Research**, 66, p.22-30, 2014.

DONG, Z.; LIU, Y.; DUAN, L.; BEKELE, D.; NAIDU, R. Uncertainties in human health risk assessment of environmental contaminants: A review and perspective. **Environment International**, 85, p.120-132, 2015.

DUJAKOVIC, N.; GRUJIC, S.; RADISIC, M.; VASILJEVIC, T.; LAUSEVIC, M. Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. **Analytical Chimica Acta**, 678, p.63-72, 2010.

ELBERT, A.; HAAS, M.; SPRINGER, B.; THIELERT, W.; NAUEN, R. Mini-review applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection. **Pest Management Science**, 64, p.1099-1105, 2008.

ELLIOTT, D.W.; ZHANG, W. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. **Environmental Science & Technology**, 35, p.4922-4926, 2001.

EPOLITO, W.J., LEE, Y.H.; BOTTOMLEY, L.A.; PAVLOSTATHIS, S.G. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, 67, p.35-46, 2005.

EPOLITO, W.J., YANG, H.; BOTTOMLEY, L.A.; PAVLOSTATHIS, S.G. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Journal of Hazardous Materials**, 160, p.594-600, 2008.

ESPENSON, J.H. **Chemical kinetics and reaction mechanisms**. 2^a ed. New York: McGraw-Hill, 1995. 281p. (series in advances chemistry)

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

FAN, L.; ZHAO, G.; SHI, H.; LIU, M.; LI, Z. A highly selective electrochemical impedance spectroscopy-based aptasensor for sensitive detection of acetamiprid. **Biosensors and Bioelectronics**, 43, p.12-18, 2013.

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

FEITZ, A.J.; JOO, S.H.; GUANA, J.; SUNA, Q.; SEDLAK, D.L.; WAITE, D. Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 265, p.88-94, 2005.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R.L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, 108 (3), p.845-910, 2008.

FIEMG; FEAM. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. 65p. Disponível em: <https://www.google.com.br/?gws_rd=ssl#q=+Guia+T%C3%A9cnico+Ambiental+da+Ind%C3%BAstria+T%C3%AAtil+fiemg>. Acesso em: 03/11/2016.

FRONTMAX POUR-ON PARA CÃES: ectoparasiticida. Goiânia, GO: Clarion Biociências Ltda, 2017. Bula de Medicamento Veterinário. Disponível em: <<http://www.clarionbio.com.br/produto.php?id=330>>. Acesso em: 27/03/2017.

FRONTMAX POUR-ON PARA GATOS: ectoparasiticida. Goiânia, GO: Clarion Biociências Ltda, 2017. Bula de Medicamento Veterinário. Disponível em: <<http://www.clarionbio.com.br/produto.php?id=331>>. Acesso em: 27/03/2017.

GARDINER, K.D.; BORNE, B.J. Textile waste waters: treatment and environmental effects. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, 94, p.339-348, 1978.

GINEBREDÁ, A., KUZMANOVIC, M., GUASCH, H., ALDA, M. L. DE, LÓPEZ-DOVAL, J. C., MUÑOZ, I., RICART, M.; ROMANI, A. M.; SABATER, S.; BARCELÓ, D. Assessment of multi-chemical pollution in aquatic ecosystems using toxic units: compound prioritization, mixture characterization and relationships with biological descriptors. **Science of the Total Environment**, 468-469, p.715-723, 2014.

GORINI, A.P.F. Panorama do setor têxtil no Brasil e no mundo: reestruturação e perspectivas. **BNDES Setorial**, 12, p.17-50, 2000.

GÖZMEN, B.; KAYAN, B.; GIZIR, A.M.; HESENOV, A. Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by diferente advanced oxidation methods. **Journal of Hazardous Materials**, 168, p.129-136, 2009.

GRUNG, M.; LIN, Y.; ZHANG, H.; STEEN, A.O.; HUANG, J.; ZHANG, G.; LARSSSEN, T. Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China – A review. **Environment International**, 81, p.87-97, 2015.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, 23 (1), p.71-78, 2000.

GUO, W.; ZHANG, J.; LI, W.; XU, M.; LIU, S. Disruption of iron homeostasis and resultant health effects upon exposure to various environmental pollutants: A critical review. **Journal of Environmental Sciences**, 34, p.155-164, 2015.

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

HILLOCKS, R.J. Farming with fewer pesticides: EU pesticide review and resulting challenges for UK agriculture. **Crop Protection**, 31, p.85-93, 2012.

HOSSEINI, S.M.; TOSCO, T. Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. **Water Research**, 47, p.326-338, 2013.

HUANG, C.; LO, S.; LIEN, H. Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant. **Chemical Engineering Journal**, 203, p.95-100, 2012.

HUANG, Q.; LIU, W.; PENG, P.; HUANG, W. Reductive dechlorination of tetrachlorobisphenol A by Pd/Fe bimetallic catalysts. **Journal of Hazardous Materials**, 262, p.634-641, 2013.

JAIN, S.; JAIN, A.; KACHHAWAH, P.; DEVRA, V. Synthesis and size control of copper nanoparticles and their catalytic application. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 25, p.3995-4000, 2015.

JESCHKE, P.; NAUEN, R. Review Neonicotinoids - from zero to hero in insecticide chemistry. **Pest Management Science**, 64, p.1084-1098, 2008.

KANJILAL, T.; BHATTACHARJEE, C.; DATTA, S. Bio-degradation of acetamiprid from wetland wastewater using indigenous *Micrococcus luteus* strain SC 1204: Optimization, evaluation of kinetic parameter and toxicity. **Journal of Water Process Engineering**, 6, p.21-31, 2015.

KARAER, H.; KAYA, I. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue 4. **Microporous and Mesoporous Materials**, 232, p.26-38, 2016.

KIMURA, I.Y.; GONÇALVES JR., A.C., STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. de. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.51-57, 1999.

KOUTSOSPYROS, A.; PAVLOV, J.; FAWCETT, J.; STRICKLAND, D.; SMOLINSKI, B.; BRAIDA, W. Degradation of high energetic and insensitive munitions compounds by Fe/Cu bimetal reduction. **Journal of Hazardous Materials**, 219-220, p.75-81, 2012.

KUMAR, S.; CHAUHAN, N.; GOPAL, M.; KUMAR, R.; DILBAGHI, N. Development and evaluation of alginate–chitosan nanocapsules for controlled release of acetamiprid. **International Journal of Biological Macromolecules**, 81, p.631-637, 2015.

LAGARRIGUE, M., CAPRIOLI, R.M., PINEAU, C. Potencial of MALDI imaging for the toxicological evaluation of environmental pollutants. **Journal of Proteomics**, 144, p.133-139, 2016.

LAI, B.; ZHANG, Y.; CHEN, Z.; YANG, P.; ZHOU, Y.; WANG, J. Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron–copper (Fe/Cu) bimetallic particles. **Applied Catalysis B: Environmental**, 144, p.816-830, 2014.

LI, S.; MA, X.; JIANG, Y.; CAO, X. Acetamiprid removal in waste water by the low-temperature plasma using dielectric barrier discharge. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 106, p.146-153, 2014.

LI, P.; SONG, Y.; WANG, S.; TAO, Z.; YU, S.; LIU, Y. Enhanced decolorization of methyl Orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, 22, p.132-138, 2015.

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

LIN, C.J.; LO, S.; LIOU, Y.H. Degradation of aqueous carbon tetrachloride by nanoscale zerovalent copper on a cation resin. **Chemosphere**, 59, p.1299-1307, 2005.

LIOU, Y.H.; LO, S.L.; LIN, C.J. Size effect in reactivity of copper nanoparticles to carbon tetrachloride degradation. **Water Research**, 41, p.1705-1712, 2007.

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

MA, L.M.; DING, Z.G.; GAO, T.Y.; ZHOU, R.F.; XU, W.Y.; LIU, J. Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system. **Chemosphere**, 55, p.1207-1212, 2004.

MEKEWI, M.A.; DARWISH, A.S.; AMIN, M.S.; ESHAQ, G.; BOURAZAN, H.A. Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation. **Egyptian Journal of Petroleum**, 25, p.269-279, 2016.

MILHOME, M.A.L.; SOUSA, D.O.B. de; LIMA, F.A.F.; NASCIMENTO, R. F. do. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 14, 3, p.363-372, 2009.

MINEAU, P.; PALMER, C. **Neonicotinoid Insecticides na Birds - The Impacto for the Nation's Most Widely Used Insecticides on Birds**. American Bird Conservancy: March 2013. 96p.

MITSIKA, E.E., CHRISTOPHORIDIS, C., FYTIANOS, K. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. **Chemosphere**, 93, p.1818-1825, 2013.

MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., AGUIRRE, M. MARTÍN. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. **Chemical Engineering Journal**, 162, p.702-709, 2010.

MOSPILAN: inseticida. Sorocaba, SP: Iharabras S.A. Indústrias Químicas, 2017. Bula de Pesticida. Disponível em: <<http://www.ihara.com.br/upload/produtos/bula/1426167226.pdf>>. Acesso em: 05/01/2017.

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

PAPADAKIS, E.; TSABOULA, A.; KOTOPOULOU, A.; KINTZIKOGLOU, K.; VRYZAS, Z.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, 536, p.793-802, 2015.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, 28 (1), p.130-136, 2005.

PRAMANIK, S.K.; BHATTACHARYYA, J.; DUTTA, S., DEY, P.K.; BHATTACHARYYA, A. Persistence of acetamiprid in/on Mustard (*Brassica juncea* L.). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 76, p.356-360, 2006.

PROIA, L.; OSORIO, V.; SOLEY, S.; KÖCK-SCHULMEYER, M.; PÉREZ, S.; BARCELÓ, D.; ROMANÍ, A.M.; SABATER, S. Effects of pesticides and pharmaceuticals on biofilms in a highly impacted river. **Environmental Pollution**, 178, p.220-228, 2013.

RABIET, M.; MARGOUM, C.; GOUY, V.; CARLUER, N.; COQUERY, M. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency. **Environmental Pollution**, 158, p.737-748, 2010.

RAMAN, C.D., KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valente iron: A review. **Journal of Environmental Management**, 177, p.341-355, 2016.

RAMNANI, P.; SAUCEDO, N.M.; MULCHANDANI, A. Carbon nanomaterial-based eletrochemical biosensors for label-free sensing of environmental pollutants. **Chemosphere**, 143, p.85-98, 2016.

RAUT, S.S.; KAMBLE, S.P.; KULKARNI, P.S. Efficacy of zero-valent copper (Cu⁰) nanoparticles and reducing agentes for dechlorination of mono chloroaromatics. **Chemosphere**, 159, p.359-366, 2016.

REDDY, P.A.K.; REDDY, P.V.L.; KWON, E.; KIM, K.; AKTER, T.; KALAGARA, S. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. **Environment International**, 91, p.94-103, 2016.

SANYAL, D.; CHAKMA, D.; ALAM, S. Persistence of a neonicotinoid insecticide, acetamiprid on Chili (*Capsicum annum* L.). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 81, p.365-368, 2008.

SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment: A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 754, p.46-56, 2015.

SCHRICK, B.; BLOUGH, J.L.; JONES, A.D.; MALLOUK, T.E. Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, 14, p.5140-5147, 2002.

SENDELBACH, L.E. A review of the toxicity and Carcinogenicity of anthraquinone derivates. **Toxicology**, 57, p.227-240, 1989.

SHAN, B.; TONG, X.; XIONG, W.; QIU, W.; TANG, B.; LU, R.; MA, W.; LUO, Y.; ZHANG, S. A new kind of H-acid monoazo-anthraquinone reactive dyes with surprising colour. **Dyes and Pigments**, 123, p.44-54, 2015.

SHI, H.; ZHAO, G.; LIU, M.; FAN, L.; CAO, T. Aptamer-based colorimetric sensing of acetamiprid in soil samples: sensitivity, selectivity and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, 260, p.754-761, 2013.

SHIH, Y.-H.; CHEN, M.-Y.; SU, Y.-F. Pentachlorophenol reduction by Pd/Fe bimetallic nanoparticles: effects of copper, nickel, and ferric cations. **Applied Catalysis B: Environmental**, 105, p.24-29, 2011.

SIGMA-ALDRICH. Reactive Blue 4. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/244813?lang=pt®ion=BR>>. Acesso: 27/01/2017.

SINGH, T.B.; MUKHOPADHAYAY; S.K.; SAR, T.K.; GANGULY, S. Acetamiprid induces toxicity in mice under experimental conditions with prominent effect on the hematobiochemical parameters. **Drug Metabolism & Toxicology**, 3 (6), p.1-5, 2012.

SU, J.; LIN, S.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Dechlorination of p-chlorophenol from aqueous solution using bentonite supported Fe/Pd nanoparticles: Synthesis, characterization and kinetics. **Desalination**, 280, p.167-173, 2011.

TANG, H.; LI, J.; HU, H.; XU, P. A newly isolated strain of *Stenotrophomonas* sp. hydrolyzes acetamiprid, a synthetic insecticide. *Process Biochemistry*, 47, p.1820-1825, 2012.

TEE, Y.; GRULKE, E.; BHATTACHARYYA. Role of Ni/Fe nanoparticle composition on the degradation of trichloroethylene from water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 44, p.7062-7070, 2005.

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

TOKIEDA, M.; OZAWA, M.; KOBAYASHI, S.; GOMYO, T.; TAKEDA, M. Research on the actual residues for acetamiprid in crops and soils. **Journal of Pesticide Science**, 24, p.115-122, 1999.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Office of prevention, pesticides and toxic substances agency (7501C), 2002. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC099050_15-Mar-02.pdf>. Acesso em: 13/06/2015.

VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, 93, p.154-168, 2012.

WANG, G.; CHEN, X.; YUE, W.; ZHANG, H.; LI, F.; XIONG, M. Microbial degradation of acetamiprid by ochrobactrum sp. D-12 Isolated from contaminated soil. **PLoS ONE**, 8 (12), p.1-9, 2013.

WANG, L.; HABIBUL, N.; HE, D.; LI, W.; ZHANG, X.; JIANG, H.; YU, H. Copper release from copper nanoparticles in the presence of natural organic matter. **Water Reserarch**, 68, p.12-23, 2015a.

WANG, Y.; ZHAO, H.; ZHAO, G. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. **Applied Catalysis B: Environmental**, 164, p.396-406, 2015b.

WEN, G.; WANG, S.; MA, J.; HUANG, T.; LIU, Z.; ZHAO, L.; XU, J. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition. **Journal of Hazardous Materials**, 275, p.193-199, 2014.

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

WEN-YING, X.; TING-YAO, G. Dechlorination of carbon tetrachloride by catalyzed Fe-Cu process. **Journal of Environmental Sciences**, 19, p.792-799, 2007.

WEN-YING, X.; PING, L.; JIN-HONG, F. Reduction of nitrobenzene by the catalyzed Fe/Cu process. **Journal of Environmental Sciences**, 20, p.915-921, 2008.

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

YADAV, I.C.; DEVI, N.L.; SYED, J.H.; CHENG, Z.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K.C. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. **Science of the Total Environment**, 511, p.123-137, 2015.

YANG, H.; WANG, X.; ZHENG, J.; WANG, G.; HONG, Q.; LI, S.; LI, R.; JIANG, J. Biodegradation of acetamiprid by *Pigmentiphaga* sp. D-2 and the degradation pathway. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 85, p.95-102, 2013.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, 29 (174), p.61-64, 2001.

ZHANG, W.; WANG, C.; LIEN, H. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. **Catalysis Today**, 40, p.387-395, 1998.

ZHANG, X.; LIN, Y.; SHAN, X.; CHEN, Z. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, 158, p.566-570, 2010.

ZHANG, Z.; HU, S.; BAIG, S.A.; TANG, J.; XU, X. Catalytic dechlorination of Aroclor 1242 by Ni/Fe bimetallic nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 385, p.160-165, 2012.

ZHANG, X.; GUO, Q.; SHEN, X.; YU, S.; QIU, G. Water quality, agriculture and food safety in China: Current situation, trends, interdependencies, and management. **Journal of Integrative Agriculture**, 14 (11), p.2365-2379, 2015.

ZHOU, T.; LI, Y.; LIM, T. Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols by Pd/Fe nanoparticles: Comparisons with other bimetallic systems, kinetics and mechanism. **Separation and Purification Technology**, 76, p.206-214, 2010.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, 212, p.739-762, 2015.

ZHU, N.; LUAN, H.; YUAN, S.; CHEN, J.; WU, X.; WANG, L. Effective dechlorination of HCB by nanoscale Cu/Fe particles. **Journal of Hazardous Materials**, 176, p.1101-1105, 2010.

CAPÍTULO 1 DEGRADAÇÃO DO ACETAMIPRIDO POR NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Fe/Ni¹

1 INTRODUÇÃO

Neonicotinóides estão entre os inseticidas mais eficazes para o controle de insetos parasitas sugadores como pulgões, moscas brancas, cigarrinhas e gafanhotos (ELBERT et al., 2008). De acordo com Jeschke e Nauen (2008), a descoberta de inseticidas neonicotinóides pode ser considerada um marco na pesquisa agroquímica. Estes compostos, que incluem imidacloprido, acetamiprido, clotianidina, tiametoxam, tiacloprido, dinotefurano e nitempiram, fazem parte de um importante grupo de neurotoxinas que agem especificamente como agonistas dos receptores nicotínicos da acetilcolina de insetos (nAChR) (BLACQUIERE et al., 2012).

Resíduos de pesticidas podem ser encontrados em baixas concentrações em ambientes aquáticos e efluentes (ng ou $\mu\text{g L}^{-1}$), razão pela qual são chamados de micropoluentes ou contaminantes emergentes (LUO et al., 2014; CARRA et al., 2015a; CARRA et al., 2015b). Mesmo em concentrações baixas, podem representar uma ameaça para o meio ambiente por causa da sua acumulação (CARRA et al., 2015a). O uso indevido desses compostos também pode ser um fator que leva à contaminação ambiental. Devido a esses aspectos, numerosas estratégias vêm sendo desenvolvidas para promover a efetiva degradação de pesticidas neonicotinóides.

Métodos de degradação, tais como processos oxidativos avançados (CARRA et al., 2015a; CARRA et al., 2015b; BANIC et al., 2014; MITSIKA et al., 2013), fotocatalítico (GUZSVANY et al., 2009), biodegradação (KANJILAL, et al., 2015; YANG et al., 2013) e metais de valência zero (LOPES et al., 2008), têm sido relatados para remover neonicotinóides de soluções aquosas. No entanto, partículas de ferro de valência zero em nanoescala (nZVI) vêm sendo intensivamente propostas como material de remediação ambiental, especialmente para o tratamento de sistemas aquosos contaminados com hidrocarbonetos halogenados (SAN ROMAN et al., 2013).

A oxidação de contaminantes orgânicos pelo processo Fenton-like com catalisador heterogêneo é possível de ser promovida desde que nZVI atuem na degradação oxidativa, e não apenas na redutiva. Quando esses processos ocorrem sob condições aeróbias, a oxidação de Fe^0 a Fe^{2+} é acompanhada da produção de H_2O_2 a partir

¹ Trabalho publicado na forma de artigo: *Separation and Purification Technology*, 171 (2016), 256-262

da redução de O_2 . A combinação resultante de H_2O_2 e Fe^{2+} (também conhecido como “reagente Fenton”) possui forte capacidade oxidante, como resultado da produção de radicais hidroxil após a oxidação do íon ferroso por H_2O_2 (MYLON et al., 2010). No entanto, a formação de óxido ou hidróxido de ferro (III) sobre a superfície de ZVI geralmente prejudica a reatividade das nanopartículas. Assim, para resolver esse problema, um segundo metal catalítico, como por exemplo Ni, Cu ou Pd, tem sido incorporado ao ZVI formando as nanopartículas bimetálicas ou nanometal bimetálico (FANG et al., 2011; O’CARROLL et al., 2013).

A incorporação de um metal catalítico às nanopartículas de Fe é, portanto, uma abordagem conveniente para facilitar a produção de hidrogênio molecular e aumentar a eficiência de degradação de nZVI (WEI et al., 2014). Além disso, devido ao seu tamanho extremamente pequeno e elevada energia de superfície, partículas de nZVI são vulneráveis à agregação via forças atrativas magnéticas e de Van der Waals, diminuindo assim a sua eficiência na reação. Para prevenir a agregação das nanopartículas, pesquisadores descobriram que partículas nZVI recobertas por um segundo metal catalítico, tal como Ni, promovendo maior velocidade da reação (XIE et al., 2014).

Nanopartículas bimetálicas podem tanto adquirir uma combinação ou melhoria das propriedades associadas aos seus homólogos individuais quanto apresentar novas propriedades, combinando múltiplas funções e ampliando o campo de aplicação (DUAN; WANG, 2013). Nesses materiais, o Fe com um potencial negativo ($E^0 = -0,44V$) é usualmente ativo e atua como um doador de elétrons para reduzir poluentes, ao passo que o outro metal, como o Ni, com potencial maior ($E^0 = -0,25V$), é frequentemente inativo e atua como um catalisador capaz de melhorar a reatividade do Fe^0 (LIU et al., 2014).

Vários compostos podem ser degradados por este processo, especialmente por nanopartículas de Fe/Ni, como éter decabromodifenílico (FANG et al., 2011), diclorodifeniltricloroetano, DDT, (TIAN et al., 2009) e o Aroclor 1242 (ZHANG et al., 2012). Assim, este trabalho visa avaliar o efeito de diferentes parâmetros na degradação do acetamiprido (figura 1) em processos mediados por nanopartículas de Fe/Ni.

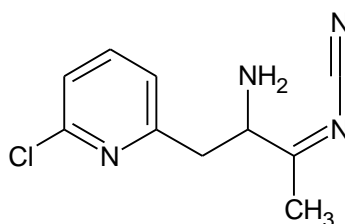


Figura 1. Estrutura química do acetamiprido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água purificada a partir do sistema Milli-Q e estocadas a 4° C. Acetamiprido (mínimo 98,0%), borohidreto de sódio (mínimo 98,0%), álcool *terc*-butílico e metanol (mínimo 99,0%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Sulfato ferroso heptahidratado, cloreto de níquel hexahidratado, etanol, ácido sulfúrico e sulfato de sódio foram adquiridos da Vetec.

2.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe/Ni

O preparo das nanopartículas bimetálicas foi realizado por meio da redução química utilizando como agente redutor o borohidreto de sódio (NaBH₄), usando adaptações do método reportado por WENG et al. (2014) e SHI et al. (2011).

Inicialmente, 50,0 mL de etanol-água (4:1, v/v) foram adicionados à mistura dos sais sulfato ferroso heptahidratado (9,8500 g, 35,4 mmol Fe) e cloreto de níquel hexahidratado (0,8129 g, 3,4 mmol Ni), sendo o sistema foi agitado por 10 min em mesa agitadora. Na sequência, gotejou-se excesso de solução de NaBH₄ a 1,08 mol L⁻¹ (cerca de 100,0 mL) a uma taxa de 1-2 gotas por segundo sob agitação constante, obtendo-se um material sólido de coloração preta.

O sistema contendo as nanopartículas bimetálicas foi filtrado à vácuo e, posteriormente, submetido a quatro etapas de lavagem, sendo a primeira delas com 50,0 mL de água Milli Q e as demais com 50,0 mL etanol cada uma. O material sólido foi seco em chapa aquecedora e armazenado sob refrigeração a - 4 °C.

A caracterização das nanopartículas bimetálicas foi realizada usando um equipamento de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI, Hillsboro, OR, USA) equipado com sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e um espectrofotômetro de absorção atômica em chama (FAAS) (Shimadzu, AA-6701F). Na determinação do teor de ferro e níquel por FAAS, pesou-se 0,0100 g das nanopartículas bimetálicas e transferiu-se para um béquer. Em seguida, foram adicionados 25,00 mL de água Mili Q e 2,00 mL de ácido nítrico concentrado para a digestão ácida dos nanomateriais. O béquer contendo a mistura foi aquecida em uma chapa aquecedora a 300 °C até a diminuição do volume para 10,0 mL. Após o procedimento descrito, esperou-se o resfriamento da

solução para posterior transferência para um balão volumétrico de 1000,0 mL, sendo então aferido com água Mili Q e reservado para análise.

2.3 EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DO ACETAMPRIDO

A degradação do acetamiprido foi realizada em um reator de vidro cilíndrico com revestimento duplo e acoplado a um banho termocriostático digital (Marca Microquímica, Modelo MQBTC 99-20), que manteve a temperatura do sistema reacional constante. Em todos os experimentos, uma massa adequada de nanopartículas de Fe/Ni foi adicionada à 100,00 mL de solução de acetamiprido na concentração desejada. O pH foi controlado com a adição de solução de H₂SO₄ (0,30 mol L⁻¹).

Alíquotas de 1,00 mL aproximadamente foram retiradas em diferentes intervalos de tempo e filtradas em filtro de membrana (nitrocelulose, tamanho do poro de 0,45 µm) para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Para verificar se o analito sofreria hidrólise, a reação foi conduzida sob as mesmas condições experimentais descritas acima, mas sem a adição das nanopartículas. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

A degradação do acetamiprido foi monitorada por um cromatógrafo (Marca Shimadzu – LC20AT) com detector de UV-Vis (Shimadzu SPD 20A) utilizando uma coluna C18 (4,6 x 150 mm; 5,0 µm). As condições operacionais utilizadas foram: eluição isocrática de MeOH:H₂O (55:45, v/v), taxa de fluxo de 1,0 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL e detector ajustado a um comprimento de onda de 255 nm. O acetamiprido remanescente nas amostras foi identificado por comparação com o tempo de retenção do padrão, sendo as concentrações estimadas a partir de uma curva analítica.

A eficiência de degradação do acetamiprido pelas nanopartículas de Fe/Ni foi calculada utilizando a equação 1 (WENG et al., 2014):

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

em que C_0 (mg L⁻¹) representa a concentração inicial do acetamiprido e C_t (mg L⁻¹) a concentração do acetamiprido remanescente na solução em cada tempo da reação.

2.4 IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES RESPONSÁVEIS PELA DEGRADAÇÃO

Experimentos de degradação do acetamiprido foram realizados conforme o procedimento descrito no item 2.3, entretanto, com adição de álcool *tert*-butílico (TBA) à solução do inseticida no tempo zero da reação. O volume de TBA adicionado foi o necessário para obter uma concentração de 1,00 mmol L⁻¹ desse reagente. As alíquotas recolhidas em diferentes intervalos de tempo foram analisadas por HPLC para quantificação do acetamiprido remanescente na solução. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

2.5 DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

Pesou-se 0,0500 g de nanopartículas de Fe/Ni e adicionou-se à 100,0 mL de uma solução padrão de acetamiprido a 20,0 g L⁻¹. O sistema ficou sob agitação constante por 5 min, com temperatura controlada em 25 °C. O pH foi ajustado para 3 durante todo processo reacional. Ao final da reação, 30,0 mL de solução foram filtrados (em membrana de nitrocelulose, tamanho do poro de 0,45 µm) e recolhidos para posterior determinação do carbono orgânico total (TOC). Os experimentos foram realizados em duplicata.

O carbono orgânico total presente nas amostras das alíquotas recolhidas após a reação e da solução padrão foi determinado pelo equipamento de TOC 5000A da Shimadzu (Kyoto, Japão) na temperatura de 380 °C e usando platina como catalisador. Amostras do branco também foram analisadas e consideradas na determinação de TOC.

A taxa de remoção de TOC foi calculada por meio da equação 2:

$$\text{Remoção de TOC (\%)} = \left(1 - \frac{TOC}{TOC_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

sendo que *TOC* (mg L⁻¹) e *TOC*₀ (mg L⁻¹) representam o carbono orgânico total presente na alíquota recolhida após 5 min de reação e na solução padrão, respectivamente.

2.6 ESTUDOS CINÉTICOS

A cinética de degradação do acetamiprido pelas nanopartículas de Fe/Ni foi descrita baseando-se no modelo semi-empírico de pseudo-primeira ordem (equação 3):

$$C = C_0 e^{-k_{obs} \cdot t} \quad (3)$$

em que C é a concentração do acetamiprido num tempo t qualquer (min), C_0 é a concentração inicial do acetamiprido (mg L^{-1}) e k_{obs} é a constante de velocidade observada da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Curvas cinéticas foram obtidas por meio da equação de pseudo-primeira ordem na sua forma linearizada (equação 4), sendo o valor de k_{obs} determinado pela inclinação da reta do gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus t :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs} t \quad (4)$$

Os experimentos cinéticos foram executados em diferentes condições de reação, variando-se dose de nanopartículas, concentração inicial do acetamiprido, pH, temperatura e presença de sulfato de sódio como eletrólito:

(1) Influência da dose de nanopartículas: as doses das nanopartículas bimetálicas adicionadas à solução de acetamiprido na concentração inicial de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram $0,200$, $0,300$, $0,400$ e $0,500 \text{ g L}^{-1}$. A temperatura das reações foi de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 3.

(2) Influência da concentração inicial de acetamiprido: soluções de acetamiprido nas concentrações iniciais de $20,0$, $30,0$ e $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram utilizadas na reação com $0,500 \text{ g L}^{-1}$ de Fe/Ni. A temperatura foi de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 3.

(3) Influência do pH: os valores de pH avaliados foram 2, 3, 4 e 5. O pH do sistema reacional foi ajustado e mantido constante com solução de H_2SO_4 ($0,30 \text{ mol L}^{-1}$), com temperatura controlada em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A dose de nanopartículas de Fe/Ni e a concentração inicial de acetamiprido foram $0,500 \text{ g L}^{-1}$ e $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

(4) Influência da temperatura: as temperaturas monitoradas neste estudo foram 10, 20, 30 e $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A dose de nanopartículas de Fe/Ni foi de $0,500 \text{ g L}^{-1}$, a concentração inicial de acetamiprido foi de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ e o pH foi 3.

(5) Influência do eletrólito: a influência da concentração de Na_2SO_4 foi avaliada variando-se a concentração do eletrólito em $5,00$, $10,0$, $30,0$ e $50,0 \text{ mmol L}^{-1}$ no sistema contendo solução de acetamiprido na concentração inicial de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ e dose de nanopartículas de Fe/Ni de $0,500 \text{ g L}^{-1}$. As reações foram processadas em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 3.

Todas as reações foram conduzidas num volume de $100,00 \text{ mL}$ e em duplicata.

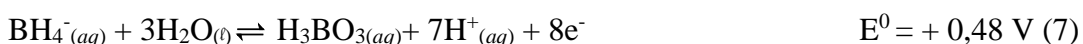
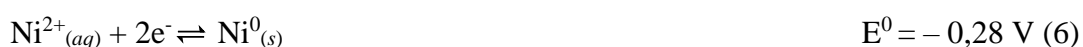
2.7 EXPERIMENTOS DE REUSO DAS NANOPARTÍCULAS

Nos experimentos de reuso das nanopartículas, o acetamiprido presente em 100,00 mL de solução a 20,0 mg L⁻¹ foi degradado pelas nanopartículas de Fe/Ni na dose de 0,500 g L⁻¹, mantendo-se constantes o pH em 3 e a temperatura em 25 °C. Após o 1º ciclo de reação, as nanopartículas foram filtradas e lavadas com porções de água e etanol, sendo a primeira porção com 50,0 mL de água Milli Q e outras três com 50,0 mL de etanol. O material recuperado foi seco em chapa aquecedora até obtenção de massa constante. Na sequência, procedeu-se, então, os experimentos de degradação do 2º ciclo de reação, diminuindo-se apenas o volume de solução do acetamiprido, já que houve perda de massa durante o processo de recuperação das nanopartículas. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe/Ni

Após a adição de solução de borohidreto de sódio à mistura aquosa de sais de ferro (FeSO_4) e de níquel (NiCl_2) um precipitado preto foi obtido, sendo este atribuído às partículas bimetálicas de Fe/Ni formadas no sistema. Nesse processo de síntese, íons de Fe^{2+} e Ni^{2+} são reduzidos em sistema aquoso pelo borohidreto (BH_4^-), que funciona como um agente redutor (LIU et al., 2014), conforme descrevem as equações 5-7:



Na figura 2 são apresentadas imagens de TEM do material metálico sintetizado. Como pode ser visto, nanopartículas foram formadas (<100 nm), obtendo-se diâmetros menores que 20 nm. No entanto, é possível observar a aglomeração das partículas. O nanomaterial tende a se aglomerar devido à forte força de atração entre as partículas, principalmente forças magnéticas (O'CARROLL et al., 2013).

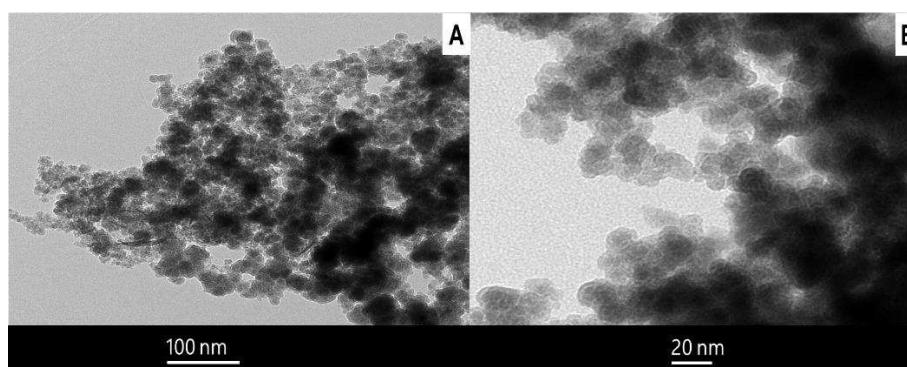


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas de Fe/Ni nas escalas de tamanho de: (A) 100 nm e (B) 20 nm.

O espectro de EDS, figura 3, mostra que ferro e níquel estão presentes na composição das nanopartículas. Foi observado também a presença de oxigênio, que pode estar relacionado com a formação de óxidos na superfície dos nanomateriais (segundo LIU et al., 2015). Os elementos cobre e carbono detectados são, possivelmente, do material da grade de amostragem, lugar onde foram inseridas as amostras para análise.

Os teores de Fe e Ni determinados por FAAS foram $70,9 \pm 2,7\%$ (12,7 mmol/g) e $9,7 \pm 0,6\%$ (1,7 mmol/g), respectivamente. A proporção Fe:Ni na nanopartícula foi de aproximadamente 7,5:1, um pouco inferior àquela adicionada à solução redutora (cerca de 10:1).

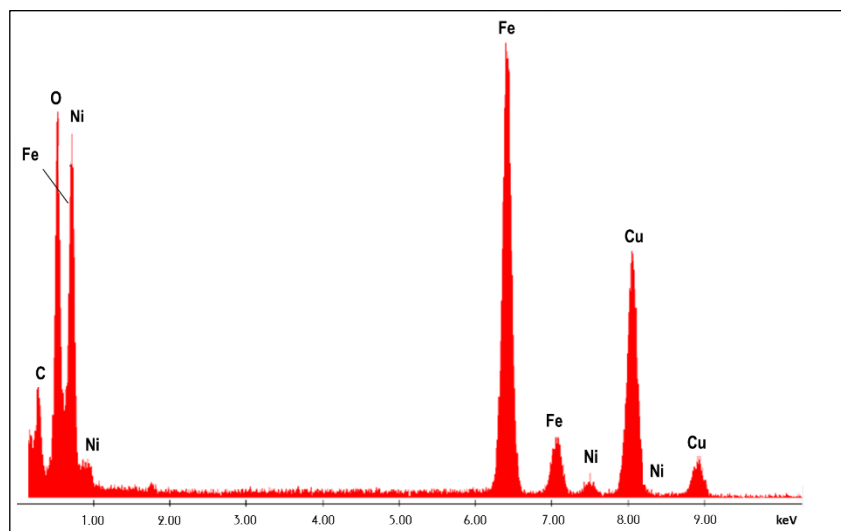


Figura 3. Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) das nanopartículas de Fe/Ni.

Os resultados da caracterização do material sólido sintetizado confirmam, portanto, que partículas em tamanho nanométrico foram obtidas após a redução química dos íons de ferro e de níquel pelo borohidreto. De acordo com Wang e Li (2011), a produção de nanopartículas empregando NaBH_4 é bastante difundida. Comparado a outros métodos, esse método de preparo das nanopartículas bimetálicas é mais empregado, por serem fáceis de executar e proporcionarem maior controle do tamanho das nanopartículas (LIU et al., 2014).

3.2 DEGRADAÇÃO DO ACETAMIPRIDO POR NANOPARTÍCULAS DE Fe/Ni

A concentração do acetamiprido remanescente na solução foi estimada por HPLC com base na curva analítica. A faixa linear de trabalho foi de 9,50 a 46,5 mg L^{-1} ($R^2 = 0,998$). O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram 0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,42 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (CRUZ et al., 2015). A figura 4 mostra os cromatogramas das alíquotas recolhidas durante a reação do acetamiprido com as nanopartículas de Fe/Ni em sistema aquoso nos diferentes intervalos de tempo.

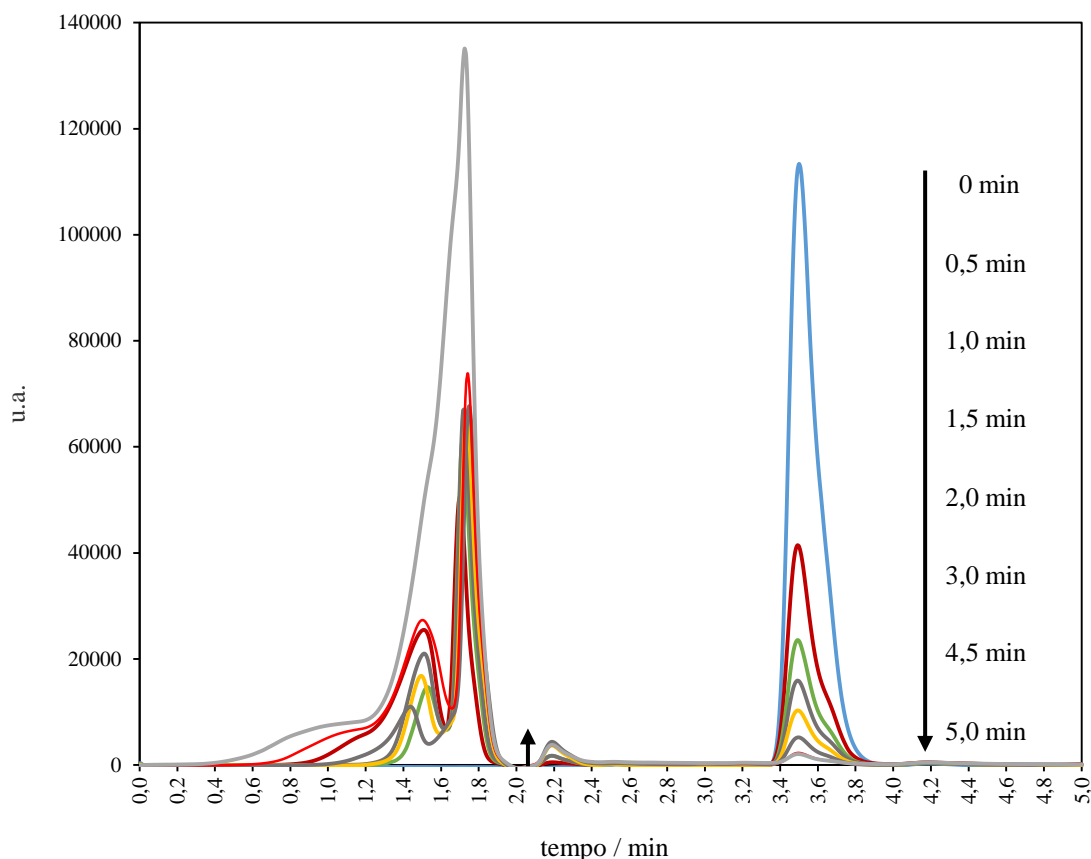


Figura 4. Cromatogramas das alíquotas recolhidas em diferentes intervalos de tempo durante a reação de do acetamiprido com nanopartículas de Fe/Ni em sistema aquoso. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH = 3; T = $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando os cromatogramas, figura 4, é possível observar que o pico no tempo de retenção 3,5 min, referente ao acetamiprido, diminui progressivamente com o tempo, sugerindo, portanto, que houve a degradação do inseticida pelas nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni. Além disso, a formação de produtos de degradação, que inclusive são mais polares que o acetamiprido, é comprovada pelo aumento dos picos com menor tempo de retenção, tal como em 2,2 min. É importante mencionar que o acetamiprido foi estável sob as condições estudadas, ou seja, não sofreu hidrólise.

A eficiência de degradação do acetamiprido foi de aproximadamente 100% em apenas 5 min de reação. No entanto, no mesmo tempo de reação, as análises de TOC mostraram que houve apenas 10% de remoção do carbono orgânico total. Estes valores sugerem que embora o analito seja consumido praticamente em sua totalidade, a sua mineralização é bastante lenta sob as condições empregadas.

Nos experimentos realizados na presença de TBA verificou-se uma forte inibição da reação, como mostra a figura 5. A eficiência de degradação diminuiu de aproximadamente 100% para apenas 10%.

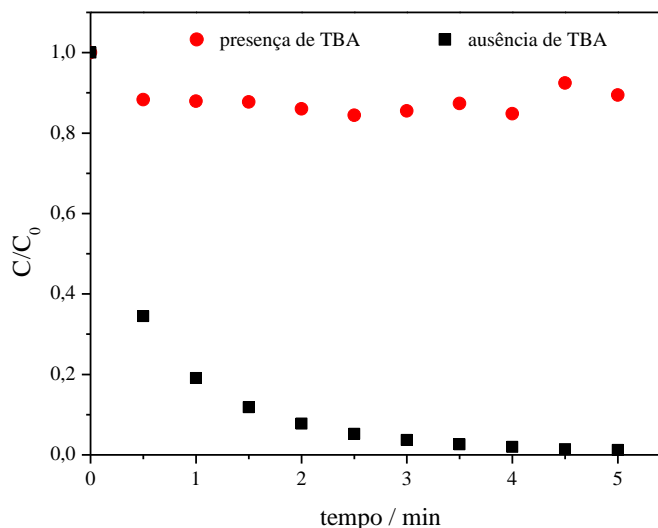


Figura 5. Degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni na: (●) presença e (■) ausência de TBA. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH = 3; T = $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

É bem reconhecido que o TBA age como um capturador de radicais hidroxil, impedindo a degradação de outros compostos orgânicos (CARBO et al., 2007; DONG et al., 2014). Dessa forma, é possível identificar se o radical hidroxil é a principal espécie radicalar reativa gerada nos sistemas Fenton-like heterogêneos sob condições óxicas (ZHANG et al., 2014). Como a adição de TBA inibiu significativamente a degradação do acetamiprido pelas nanopartículas de Fe/Ni, pode-se inferir então que esteja ocorrendo a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ no sistema e, portanto, considerar estes as principais espécies responsáveis pela degradação do inseticida.

3.3 ESTUDOS CINÉTICOS DA DEGRADAÇÃO DO ACETAMIPRIDO

O comportamento cinético da reação foi investigado em diferentes condições experimentais de dose de nanopartículas de Fe/Ni, concentração inicial de acetamiprido, pH e temperatura. O efeito da concentração de sulfato de sódio na velocidade da reação também foi avaliado.

3.3.1 INFLUÊNCIA DA DOSE DE NANOPARTÍCULAS DE Fe/Ni

O efeito da dose de Fe/Ni na degradação do acetamiprido foi analisado na faixa de trabalho de 0,200 a 0,500 g L⁻¹. Os resultados estão apresentados nas figuras 6 e 7.

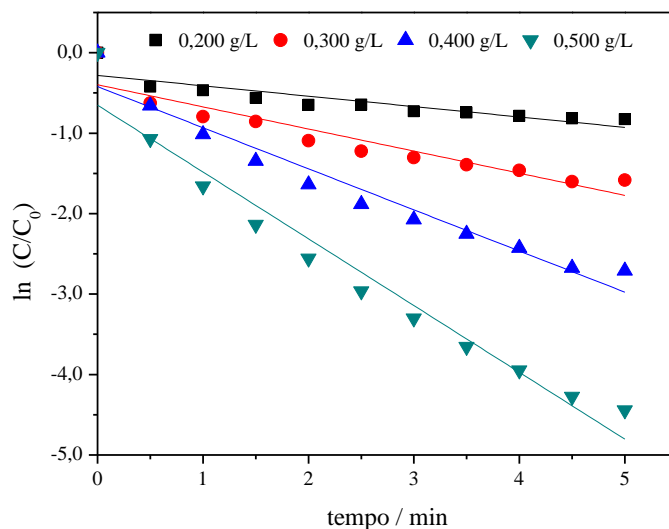


Figura 6. Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do acetamiprido nas diferentes doses de nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: C₀ = 20,0 mg L⁻¹; pH 3; T = 25 °C.

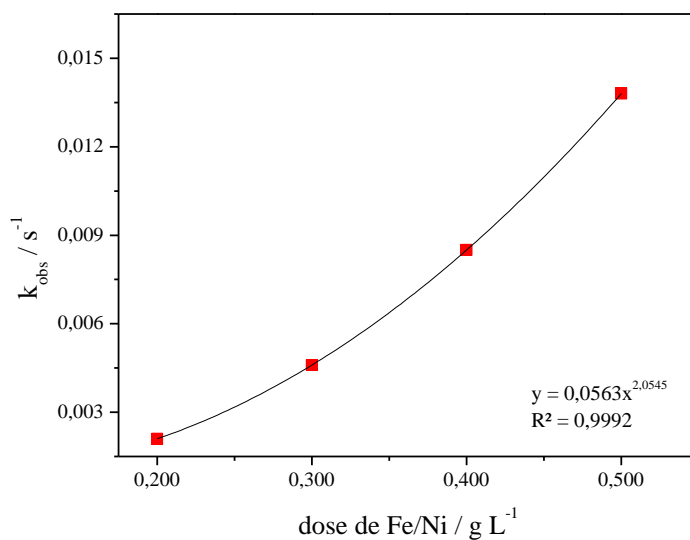


Figura 7. Influência da dose de nanopartículas de Fe/Ni na cinética de degradação do acetamiprido. Condições experimentais: C₀ = 20,0 mg L⁻¹; pH 3; T = 25 °C.

Os valores de k_{obs} obtidos a partir das curvas cinéticas apresentadas na figura 6 foram 0,126, 0,276, 0,510 e 0,828 min⁻¹ para as doses 0,200, 0,300, 0,400 e 0,500 g L⁻¹,

respectivamente. Para essas doses foram obtidas as correspondentes eficiências de degradação, 56%, 79%, 93% e 99%. Os resultados indicam que houve um aumento na constante de velocidade observada de quase 7 vezes ao variar a dose das nanopartículas de Fe/Ni de 0,200 para 0,500 g L⁻¹. Além disso, nota-se que a dependência k_{obs} com a dose de nanopartículas de Fe/Ni não é linear (figura 7).

Em doses de nanopartículas mais elevadas, espera-se que o número de sítio também seja maior, já que há um aumento da quantidade de Fe⁰ e de Ni⁰ na superfície. Segundo Lin et al. (2012), desde que a reação ocorra na interface Fe/Ni-H₂O, o aumento de sítios ativos e da área da superfície reativa promove a aceleração do processo degradativo. Bokare et al. (2008) e Fang et al. (2011) também observaram aumento na constante de velocidade ao aumentar a dose de nanopartículas de Fe/Ni, o que levou a taxas de degradação mais elevadas para os contaminantes estudados.

3.3.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ACETAMPRIDO

Reações de degradação foram realizadas também em diferentes valores de concentração inicial do acetamprido (C_0), como mostram as figuras 8 e 9.

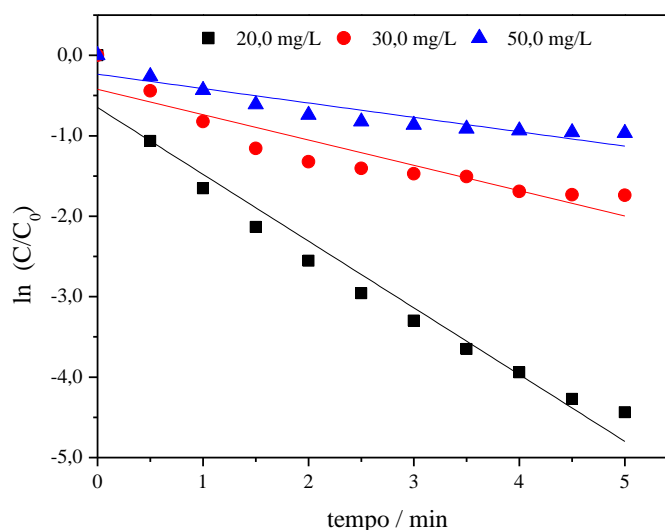


Figura 8. Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação por nanopartículas de Fe/Ni para as diferentes concentrações iniciais de acetamprido. Condições experimentais: dose de Fe/Ni: 0,500 g L⁻¹; pH 3; T = 25 °C.

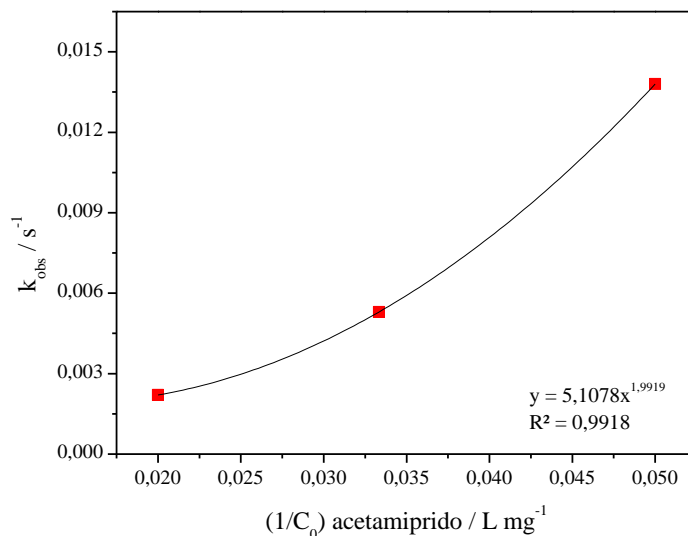


Figura 9. Influência da concentração inicial do acetamiprido na cinética de degradação empregando nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: dose de Fe/Ni: 0,500 g L⁻¹; pH 3; T = 25 °C.

Analisando as figuras 8 e 9, pode-se verificar que a concentração inicial de acetamiprido afetou significativamente a degradação do inseticida pelas nanopartículas de Fe/Ni. A velocidade de degradação diminuiu com o aumento de C_0 , já que nas concentrações iniciais de 20,0, 30,0 e 50,0 mg L⁻¹ os valores de k_{obs} foram 0,828, 0,318 e 0,180 min⁻¹, respectivamente. Esses dados revelam que houve um decréscimo na constante de velocidade em torno de 5 vezes quando aumentou a concentração inicial de 20,0 para 50,0 mg L⁻¹, obtendo-se uma relação não linear (figura 9). A eficiência de degradação foi de 99%, 83% e 62% para C_0 de 20,0, 30,0 e 50,0 mg L⁻¹, respectivamente, nos 5 min de reação.

Esse decréscimo no valor da constante de velocidade observada pode ser explicada pelo fato de que o aumento da concentração de acetamiprido proporciona maior número de moléculas na solução e estas passam a competir pelos sítios adsorptivos da superfície das nanopartículas de Fe/Ni. Como consequência, ambas velocidade e eficiência de degradação diminuem.

Dessa forma, pode-se inferir que o mecanismo de degradação é dependente também do número de moléculas de acetamiprido. Comportamento similar foi verificado por outros autores em trabalhos envolvendo estudos de degradação por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni (FANG et al., 2011; BOKARE et al., 2008).

3.3.3 INFLUÊNCIA DO pH

Experimentos de degradação do acetamiprido pelas nanopartículas de Fe/Ni foram realizadas em diferentes valores de pH (2 a 5) e os resultados estão apresentados nas figuras 10 e 11.

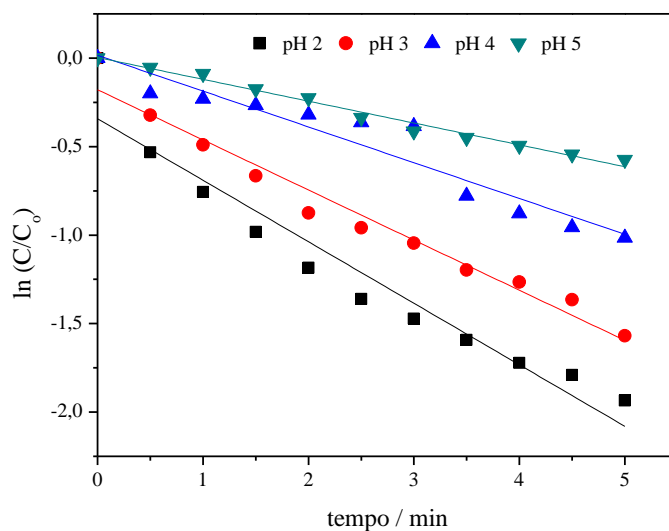


Figura 10. Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

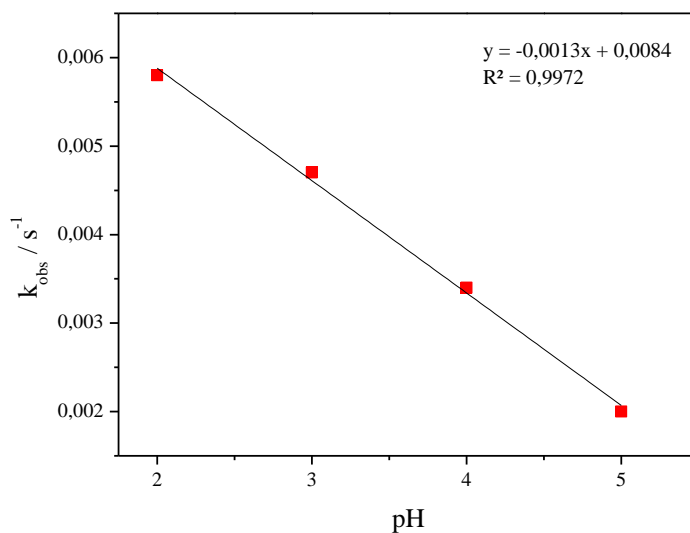


Figura 11. Influência do pH na cinética de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como pode ser observado na figura 10, houve degradação em todas os valores de pH estudado. As curvas cinéticas apresentadas esboçam a mudança em k_{obs} com o pH, obtendo-se valores de 0,348, 0,282, 0,204 e 0,120 min^{-1} nas reações conduzidas em pH 2, 3, 4 e 5, respectivamente, sendo que a degradação correspondente foi de 85%, 79%, 64% e 43% em 5 min de reação. Os resultados mostram que o aumento do pH de 2 para 5 diminuiu cerca de 3 vezes a constante de velocidade. A figura 11 aponta para uma relação linear entre k_{obs} e o pH, considerando a faixa de trabalho empregada.

Há vários relatos na literatura de que o pH pode afetar o desempenho dos nanomateriais mono e bimetálicos (CRANE; SCOTT, 2012; LIU et al., 2014). A influência do pH na degradação do acetamiprido pode estar relacionada com as diferentes reações que podem ocorrer no meio aquoso contendo as nanopartículas de Fe/Ni. Em sistemas de $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$, o ferro de valência zero pode reagir com a água produzindo hidrogênio molecular (equação 8) (O'CARROLL et al., 2013):



A oxidação do Fe^0 em solução aquosa promove a dissolução do metal sólido pelo processo de corrosão. Essa corrosão do ferro de valência zero é um processo eletroquímico, em que a oxidação a íons de ferro, tal como Fe^{2+} , é o meio anódico da reação, descrita pela equação 9 (PEREIRA; FREIRE, 2005):



Sob condições aeróbias, moléculas de O_2 podem competir com as moléculas de água na semi-reação catódica, participando como receptor dos elétrons disponíveis (ZHANG et al., 2010), conforme mostram as equações 10 e 11:



Ambas equações químicas da semi-reação catódica (equações 10 e 11) mostram que há liberação de íons hidroxila e, portanto, podem proporcionar o aumento do pH do meio reacional. Segundo O'Carroll et al. (2013), nos sistemas contendo nanopartículas de ferro de valência zero, a solução fica tamponada em 8-9. Como a solubilidade dos íons de ferro decresce com aumento do pH, estas reações podem levar à formação de precipitados de (hidr)óxido de ferro, principalmente $\text{Fe}(\text{OH})_2$, resultando na formação de uma camada de passivação na superfície das nanopartículas (PEREIRA; FREIRE, 2005; O'CARROLL et al., 2013).

A camada de passivação pode dificultar o transporte das moléculas e bloquear os sítios reativos de Fe/Ni e, então, provocar um decréscimo na constante de velocidade da reação (LIU et al., 2014; TIAN et al., 2009). Uma vez que as nanopartículas compostas por Fe⁰ não são ativas em condições alcalinas (BOKARE et al., 2008), o meio ácido é primordial para que a reação de degradação aconteça.

Além disso, Yang e Lee (2005) relatam que nas reações com nZVI, baixos valores de pH favorecem os processos de degradação redutiva. Isso porque em sistemas bimetalícos de Fe/Ni, a corrosão do Fe⁰ induz a formação de hidrogênio atômico na superfície de níquel (equações 12-14) (LIU et al., 2014; BOKARE et al., 2008). Sendo assim, a formação e a transferência de hidreto na superfície de níquel são efetivamente reguladas pela adsorção de íons H⁺ (BOKARE, et al., 2008).



Outro aspecto a ser levado em conta no efeito do pH são que as condições ácidas também contribuem para a degradação oxidativa, já que em sistemas óxicos o caminho oxidativo inicia-se com a transferência de elétrons entre o ferro metálico e o oxigênio molecular em meio ácido para formar peróxido de hidrogênio *in situ* e, então, gerar o radical hidroxil que é um potente agente oxidante (equações 15 e 16) (CHEN et al., 2012; YAN et al. 2013):



Portanto, pode-se dizer que nas condições mais ácidas a degradação do acetamiprido pelas nanopartículas de Fe/Ni é favorecida devido: 1) ao processo de corrosão do Fe⁰, que favorece a formação de hidreto de níquel; 2) à inibição da formação da camada de passivação na superfície das nanopartículas pela formação de precipitados de ferro; 3) à formação de peróxido de hidrogênio *in situ* e, portanto, formação do agente oxidante $\cdot\text{OH}$ na reação Fenton-like.

3.3.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

O efeito da temperatura na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni foi investigado, sendo que os resultados estão ilustrados nas figuras 12 e 13.

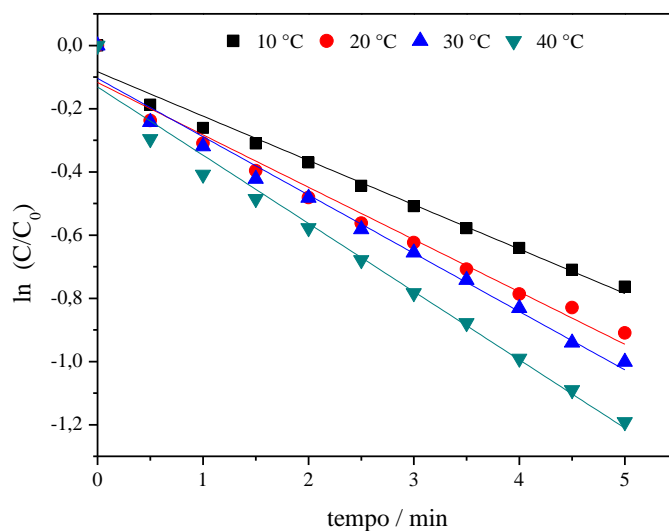


Figura 12. Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni em diferentes temperaturas. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3.

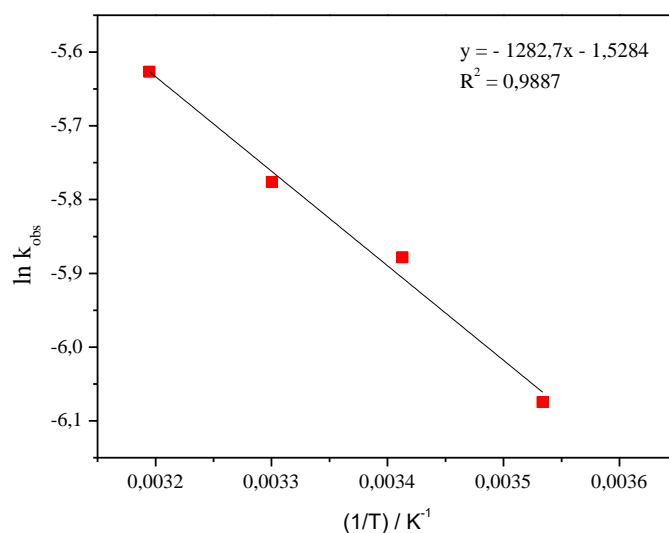


Figura 13. Influência da temperatura na cinética de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3.

Ao elevar a temperatura de 10 para 40 °C, houve uma melhora no processo de degradação (figura 12). Os valores de k_{obs} obtidos nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C foram de 0,138, 0,168, 0,186 e 0,216 min^{-1} , atingindo em 5 min de reação 53%, 60%, 63% e 70% de degradação, respectivamente. O aumento na constante de velocidade observada foi cerca de 2 vezes quando a temperatura do sistema aumentou de 10 para 40 °C.

A partir da relação de Arrhenius estabelecida pelo gráfico de $\ln k_{obs}$ versus $1/T$ (figura 13), foi estimada a energia de ativação da reação de degradação do acetamiprido pelas nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni. O valor encontrado foi de 10,7 kJ mol^{-1} que, segundo Fan et al. (2009), é considerado um valor de energia baixo. Portanto, o processo de degradação do acetamiprido pode depender da mobilidade das moléculas do inseticida da solução em direção à superfície das nanopartículas, já que o baixo valor da energia de ativação pode estar relacionado a um mecanismo controlado por difusão (ZHAO et al., 2014; SU; PULS, 1999).

3.3.5 INFLUÊNCIA DO SULFATO

Experimentos envolvendo a degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni na presença de diferentes concentrações de sulfato de sódio foram realizados. A figura 14 mostra a influência do sulfato na degradação do acetamiprido.

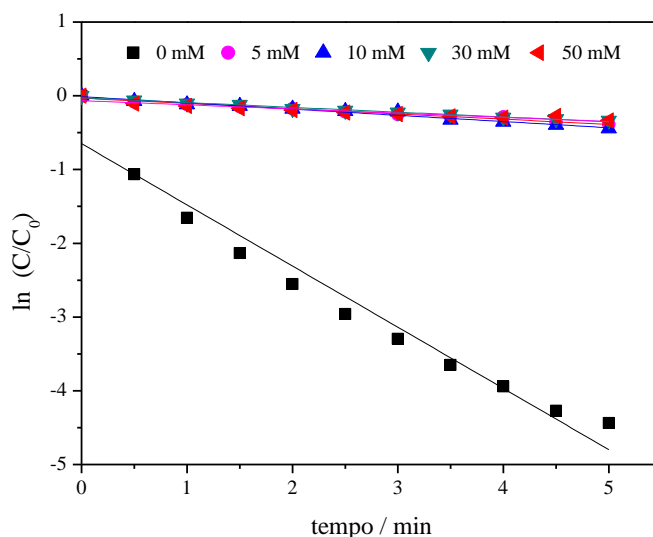


Figura 14. Curvas cinéticas linearizadas do modelo de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni na presença de diferentes concentrações de eletrólito (SO_4^{2-}). Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3; $T = 25 \text{ °C}$.

A partir das curvas cinéticas descritas na figura 14, observa-se a influência de sais de sulfato na velocidade de degradação do acetamiprido. Para o meio reacional sem a adição de eletrólito, a constante de velocidade observada e a eficiência de degradação foram de $0,828 \text{ min}^{-1}$ e aproximadamente 100%, respectivamente. Entretanto, com a incorporação de sulfato de sódio ao sistema nas concentrações de 5,00 a 50,0 mmol L^{-1} , houve uma diminuição nos valores de k_{obs} e da eficiência de degradação. Com a adição de 5,00 mmol L^{-1} de Na_2SO_4 na reação, o valor de k_{obs} foi de $0,066 \text{ min}^{-1}$, degradando-se apenas 32% do composto de interesse. Em contrapartida, o aumento da concentração do eletrólito de 5,00 para 50,00 mmol L^{-1} não promoveu influência significativa na velocidade de degradação.

Outros pesquisadores também observaram um efeito inibidor provocado pela presença do íon sulfato (FAN et al., 2009; SHIH et al., 2011; HAN e YAN, 2014). De acordo com Han e Yan (2014), o sulfato promove uma rápida desativação das nanopartículas de Fe/Ni devido ao envenenamento dos sítios de níquel presentes nas superfícies das bimetálicas. Essa afirmação sugere a redução do sulfato a sulfeto, com formação de espécies de sulfetos de ferro.

4 REUSO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe/Ni

Dois ciclos de reação foram realizados para avaliar a possibilidade de reuso das nanopartículas de Fe/Ni após a degradação do acetamiprido. No primeiro ciclo obteve-se uma taxa de degradação de aproximadamente 100%, havendo uma perda de 55% da massa do material sólido durante o processo de recuperação. No segundo ciclo, a percentagem de degradação foi de 70%.

Essa diminuição na eficiência de degradação das nanopartículas com o uso era esperada, já que é natural a modificação superficial do material bimetálico, principalmente, por causa da formação de óxidos/hidróxidos e/ou de outros produtos da reação que se aderem às superfícies de Fe^0 e Ni^0 , promovendo o seu envenenamento. Esse fenômeno acarreta na perda de reatividade das nanopartículas (LIU et al., 2014). Entretanto, pode-se considerar que mesmo na reutilização do nanomaterial, obteve-se uma boa taxa de degradação do inseticida.

5 CONCLUSÃO

A degradação do acetamiprido em solução aquosa por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni foi satisfatória, atingindo uma eficiência de degradação de aproximadamente 100% em apenas 5 min de reação. No entanto, foi observado apenas 10% de remoção de TOC. Os efeitos de diferentes parâmetros no processo de degradação como dose de nanopartículas, concentração inicial do acetamiprido, pH, temperatura e presença de eletrólito (Na_2SO_4) foram avaliados. Nas condições estudadas, a maior eficiência de degradação foi atingida ao utilizar a dose de $0,500 \text{ g L}^{-1}$, concentração da solução do acetamiprido de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2 e temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, alcançando eficiência de degradação de 99%, 99%, 85% e 70%, respectivamente. A partir dos estudos cinéticos, verificou-se que a degradação se ajustou melhor a um modelo semi-empírico baseado na reação de pseudo-primeira ordem, obtendo-se maior reatividade em valores de pH e de concentração inicial do inseticida mais baixos, bem como em dose de nanopartículas e temperatura mais elevadas. As variações do pH de 2 para 5 e da concentração inicial da solução de acetamiprido de $20,0$ para $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ diminuíram o valor de k_{obs} em aproximadamente 3 vezes ($0,348\text{-}0,120 \text{ min}^{-1}$) e 6 vezes ($0,828\text{-}0,138 \text{ min}^{-1}$) respectivamente. Por outro lado, elevando-se a temperatura de 10 para $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a dose das nanopartículas de $0,200$ a $0,500 \text{ g L}^{-1}$, verificou-se um aumento de k_{obs} de quase 2 vezes ($0,126\text{-}0,828 \text{ min}^{-1}$) e 7 vezes ($0,138\text{-}0,216 \text{ min}^{-1}$), respectivamente. Também foi verificado que a presença de íons sulfato influencia a cinética de degradação, obtendo-se k_{obs} de $0,828 \text{ min}^{-1}$ e de $0,066 \text{ min}^{-1}$ na ausência e na presença do eletrólito, respectivamente. A energia de ativação (E_a) estimada para a reação foi de $10,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Além disso, verificou-se que a reação empregando as nanopartículas de Fe/Ni foi significativamente inibida na presença do TBA, que é um agente capturador de radicais hidroxil. Isso sugere que $\cdot\text{OH}$ seja formado no sistema e que, por ser um forte agente oxidante, é capaz de degradar o acetamiprido por um processo predominantemente oxidativo. Finalmente, o reuso das nanopartículas de Fe/Ni em dois ciclos de reação mostrou que a eficiência de degradação diminuiu de aproximadamente 100% para 70%, com perda de massa do material sólido em torno de 55%.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BANIC, N.D.; SOJIC, D.V.; KRSTIC, J.B.; ABRAMOVIC, B.F. Photodegradation of neonicotinoid active ingredients and their commercial formulations in water by different advanced oxidation processes. **Water, Air, Soil & Pollution**, p.225-1954, 2014.

BLACQUIERE, T.; SMAGGHE, G.; VAN GESTEL, C.A.M.; MOMMAERTS, V. Neonicotinoids in bees: a review on concentrations, side-effects and risk assessment. **Ecotoxicology**, 21, p.973-992, 2012.

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

CARBO, L.; MARTINS, E.L.; DORES, E.F.G.C.; SPADOTTO, A.A.; WEBER, O.L.S.; DELAMONICA-FREIRE, E.M. Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, 42, p.499-507, 2007.

CARRA, I.; PÉREZ, J.A.S.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, 264, p.690-696, 2015a.

CARRA, I.; SIRTORI, C.; PONCE-ROBLES, L.; SANCHEZ PEREZ, J.A.; MALATO, S.; AGUEERA, A. Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. **Chemosphere**, 130, p.73-81, 2015b.

CHEN, J.; QIU, X.; FANG, Z.; YANG, M.; POKEUNG, T.; GU, F.; CHENG, W.; LAN, B. Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles. **Chemical Engineering Journal**, 181-182, p.113-119, 2012.

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

CRUZ, J.C.; REIS, M.F.; SALVADOR, M.M.; ALMEIDA, M.F.; AUGUSTI, R.; LOPES, R.P. Direct infusion ESI-MS applied in the detection of byproducts due to reductive degradation of acetamiprid by zero-valent iron. **Química Nova**, 38 (8), p.1027-1030, 2015.

DONG, G.; AI, Z.; ZHANG, L. Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: promotion effect of in-situ generated carbon center radicals. **Water Research**, 66, p.22-30, 2014.

DUAN, S.; WANG, R. Bimetallic nanostructures with magnetic and noble metals and their physicochemical applications. **Progress in Natural Science: Materials International**, 23, p.113-126, 2013.

ELBERT, A.; HAAS, M.; SPRINGER, B.; THIELERT, W.; NAUEN, R. Mini-review applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection. **Pest Management Science**, 64, p.1099-1105, 2008.

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

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

GUZSVANY, V.J.; CSANADI, J.J.; LAZIC, S.D.; GAAL, F.F. Photocatalytic degradation of the insecticide acetamiprid on TiO₂ catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 20, p.152-159, 2009.

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

JESCHKE, P.; NAUEN, R. Review Neonicotinoids – from zero to hero in insecticide chemistry. **Pest Management Science**, 64, p.1084-1098, 2008.

KANJILAL, T.; BHATTACHARJEE, C.; DATTA, S. Bio-degradation of acetamiprid from wetland wastewater using indigenous *Micrococcus luteus* strain SC 1204: Optimization, evaluation of kinetic parameter and toxicity. **Journal of Water Process Engineering**, 6, p.21-31, 2015.

LIN, Y.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Degradation of scarlet 4BS in aqueous solution using bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Journal Colloid Interface Science**, 381, p.30-35, 2012.

LIU, Z.H.; DAI, Y.J.; HUANG, G.D.; GU, Y.Y.; NI, J.; WEI, H.; YUAN, S. Soil microbial degradation of neonicotinoid insecticides imidacloprid, acetamiprid, thiacloprid and imidaclothiz and its effect on the persistence of bioefficacy against horsebean aphid *Aphis craccivora* Koch after soil application. **Pest Management Science**, 67, p.1245-1252, 2011.

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

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

LOPES, R.P.; DE URZEDO, A.; NASCENTES, C.C.; AUGUSTI, R. Degradation of the insecticides thiamethoxam and imidacloprid by zero-valent metals exposed to ultrasonic irradiation in water medium: electrospray ionization mass spectrometry monitoring. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 22, p.3472-3480, 2008.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, 473-474, p.619-641, 2014.

MITSIKA, E. E.; CHRISTOPHORIDIS, C.; FYTIANOS, K. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. **Chemosphere**, 93, p.1818-1825, 2013.

MYLON, S.; SUN, Q.; WAITE, T. Process optimization in use of zero valent iron nanoparticles for oxidative transformations. **Chemosphere**, 81, p.127-131, 2010.

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

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Zero-valent iron: a new approach for treatment of waters contaminated with organic pollutants. **Química Nova**, 28, p.130-136, 2005.

SAN ROMAN, I.; ALONSO, M.; BARTOLOME, L.; GALDAMES, A.; GOITI, E.; OCEJO, M.; MORAGUES, M.; ALONSO, R.M.; VILAS, J. Relevance study of bare and coated zero valente iron nanoparticles for lindane degradation from its by- product monitorization. **Chemosphere**, 93, p.1324-1332, 2013.

SHI, L.-N.; ZHANG, X.; CHEN, Z.-L. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Water Research**, 45, p.886-892, 2011.

SHIH, Y.-H.; CHEN, M.-Y.; SU, Y.-F. Pentachlorophenol reduction by Pd/Fe bimetallic nanoparticles: effects of copper, nickel, and ferric cations. **Applied Catalysis B: Environmental**, 105, p.24-29, 2011.

SU, C.; PULS, R.W. Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. **Environmental Science & Technology**, 33, p.163-168, 1999.

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

WANG, D.; LI, Y. Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications. **Advanced Materials**, 23, p.1044-1060, 2011.

WEI, J.; QIAN, Y.; LIU, W.; WANG, L.; GE, Y.; ZHANG, J.; YU, J.; MA, X. Effects of particle composition and environmental parameters on catalytic hydrodechlorination of trichloroethylene by nanoscale bimetallic Ni-Fe. **Journal of Environmental Sciences-China**, 26, p.1162-1170, 2014.

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

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

YAN, W.; LIEN, H.; KOEL, B. E.; ZHANG, W. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. **Environmental Science: Process & Impacts**, 15, p.63-77, 2013.

YANG, G.C.C.; LEE, H.L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. **Water Research**, 39, p.884-894, 2005.

YANG, H.; WANG, X.; ZHENG, J.; WANG, G.; HONG, Q.; LI, S.; LI, R.; JIANG, J. Biodegradation of acetamiprid by *Pigmentiphaga* sp. D-2 and the degradation pathway. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 85, p.95-102, 2013.

ZHANG, X.; LIN, Y.; SHAN, X.; CHEN, Z. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, 158, p.566-570, 2010.

ZHANG, Z.; S. HU; S. A. BAIG; J. TANG; X. XU. Catalytic dechlorination of Aroclor 1242 by Ni/Fe bimetallic nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 385, p. 160-165, 2012.

ZHANG, X.; DING, Y.; TANG, H.; HAN, X.; ZHU, L.; WANG, N. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO_2 microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, 236, p.251-262, 2014.

ZHAO, D.; ZHENG, Y.; LI, M.; BAIG, S.A.; WU, D.; XU, X. Catalytic dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Ni/Fe nanoparticles prepared in the presence of ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, 21, p.1714-1721, 2014.

CAPÍTULO 2 DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 4 POR NANOPARTÍCULAS DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO

1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil e de vestuário possui uma participação expressiva na economia mundial e com grande capacidade de geração de empregos (ABIT, 2013; ABID, 2008). Entretanto, é responsável também por gerar efluentes alta carga de compostos orgânicos poluentes, sobretudo aqueles que são um dos principais insumos de seu processo produtivo: os corantes (GARDINER; BORNE, 1978).

O descarte de corantes nos corpos hídricos pode trazer danos ao meio ambiente e à saúde humana (GARDINER; BORNE, 1978; GUARATINI; ZANONI, 2000; SENDELBACH, 1989; ESTEVE-TURRILLAS; GUARDIA, 2017). Dessa forma, os efluentes têxteis necessitam de um tratamento adequado, a fim de não comprometer a qualidade dos corpos d'água.

Devido aos aspectos químicos, ambientais e toxicológicos dos corantes, inúmeros pesquisadores têm buscado formas mais atrativas e eficientes para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis. Estes estudos envolvem principalmente processos de adsorção (KARAER; KAYA, 2016; VAKILI et al., 2017; TKACHENKO et al., 2014; DHANAPAL; SUBRAMANIAN, 2015), eletroquímicos (NETI; MISRA, 2012; GÖZMEN et al., 2009; CARNEIRO et al., 2005), fotodegradação (MONTEAGUDO et al., 2014; MONTEAGUDO et al., 2010; DURÁN et al., 2008; DURÁN; MONTEAGUDO, 2007; CARNEIRO et al., 2007; AYODELE; TOGUNWA, 2014) e tratamentos biológicos (AXELSSON et al., 2006; BAYRAMOGLU et al., 2006; BINUPRIYA et al., 2010), dentre outros.

Além dessas alternativas, novas abordagens vêm sendo exploradas, ganhando destaque o emprego de partículas de metal de valência zero, seja na forma de pó, granular ou de cubos metálicos (PEREIRA; FREIRE, 2005), ou ainda em escala de tamanho nanométrica (RAMAN; KANMANI, 2016; LIU et al., 2014). As partículas metálicas com tamanho nano apresentam vantagens em relação às partículas em tamanho micro, uma vez que possuem maior área superficial específica, maior energia de superfície e maior densidade de sítios reativos na superfície (O'CARROLL et al., 2013; CRANE; SCOTT, 2012; WEN et al., 2014).

As nanopartículas metálicas mais empregadas no estudo de degradação de contaminantes orgânicos são aquelas à base de ferro de valência zero (nZVI), pois

possuem diversos atributos como elevada reatividade, baixo custo, fácil obtenção do material de partida e baixa toxicidade (LIU et al., 2014; O'CARROLL et al., 2013; CRANE; SCOTT, 2012). Porém, nZVI apresenta o inconveniente de ser facilmente oxidada e reativa apenas em condições ácidas, o que requer o controle constante do pH do meio durante a reação (CRANE; SCOTT, 2012; BOKARE et al., 2008).

Diante desses aspectos, outros metais vêm sendo utilizados como alternativas ao ferro, dentre eles o cobre (WEN et al., 2014). Embora os estudos com nanopartículas de cobre de valência zero (nZVC) ainda sejam escassos, pesquisas mostram que esse metal é bastante atrativo (LIN et al., 2005; HUANG et al., 2012; RAUT et al., 2016).

O potencial padrão de redução do cobre ($E^0 = +0,34$ V) é maior do que o do ferro ($E^0 = -0,44$ V) mas, mesmo assim, pode se comportar como um bom doador de elétrons em solução e, então, participar de processos de degradação via reações eletroquímicas (RAUT et al., 2016; LI et al., 2015). Por essa razão, o emprego de nZVC vem se mostrando promissor na degradação de poluentes orgânicos (HUANG et al., 2012; RAUT et al., 2016; LI et al., 2015; DONG et al., 2014).

Diversos pesquisadores apontam que partículas metálicas são capazes de promover a degradação de corantes, tais como os da classe das antraquinonas. Esses processos de degradação podem ocorrer por uma via redutiva (DUTTA et al., 2016; HE et al., 2012) ou oxidativa (DONG et al., 2014). Na degradação redutiva, o metal é oxidado e fornece elétrons para a redução do corante, que pode acarretar na quebra de ligações do grupo antraquinona e, com isso, promover a descoloração da solução. Além disso, é possível a ruptura da ligação C–N do anel benzênico central da molécula, gerando aminas primárias (HE et al., 2012).

Na degradação oxidativa, desde que ocorra sob condições atmosféricas óxicas, partículas de Cu^0 podem favorecer a formação de moléculas de H_2O_2 *in situ* em sistema acidificado por meio de reações de oxirredução. Nesses ambientes, é possível a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ que vão atuar na degradação oxidativa do poluente orgânico numa espécie de reação Fenton-like (WEN et al., 2014; DONG et al., 2014).

Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o potencial das de nZVC na degradação do corante têxtil comercialmente conhecido como corante reativo azul 4 (RB4), figura 1, que é um corante da classe de antraquinona bastante utilizado no processo de tingimento do setor têxtil.

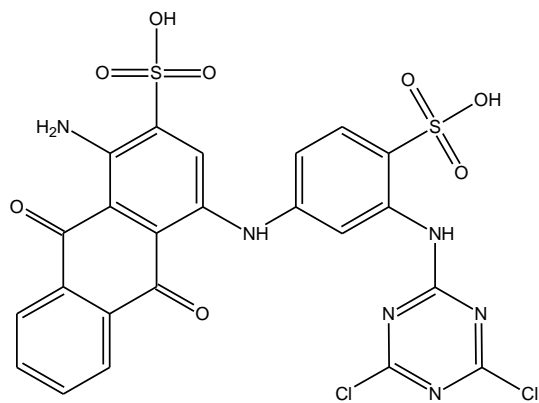


Figura 1. Estrutura química do corante reativo azul 4 (RB4).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes químicos borohidreto de sódio (Vetec, 98%), sulfato de cobre pentahidratado (Vetec, 98%), etanol (Vetec, 95%) foram empregados na síntese das nanopartículas. O corante reativo azul 4 (RB4) foi adquirido da Sigma-Aldrich (35% m/m). Ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, álcool *terc*-butílico, óxido de cobre (I) foram obtidos da Vetec, todos em grau analítico. Água purificada pelo sistema Mili-Q foi usada no preparo de todas as soluções utilizadas nos experimentos. Todas as soluções estoque preparadas foram acondicionadas sob refrigeração a 4°C.

2.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Cu⁰

Nanopartículas de cobre de valência zero (nZVC) foram preparadas com pequena modificação do método reportado por Weng et al. (2014b) e Shi et al. (2011). O método consiste na redução química dos íons de interesse pelo agente redutor NaBH₄ (borohidreto de sódio) presente em excesso.

A uma determinada quantidade de sulfato de cobre pentahidratado (8,8500 g, 35,4 mmol Cu) foram adicionados 50,0 mL de mistura de etanol-água (4:1, v/v) e o sistema agitado por 15 min em mesa agitadora. Na sequência, 100,0 mL de solução de NaBH₄ a 1,10 mol L⁻¹ foram gotejadas à mistura contendo o sal metálico, em uma taxa de 1-2 gotas por segundo e sob agitação constante.

O sistema contendo as nanopartículas metálicas foi filtrado à vácuo e, posteriormente, submetido a quatro etapas de lavagem, sendo a primeira delas com uma porção de 50,0 mL de água Milli Q e as demais com 50,0 mL etanol cada uma. O material sólido foi seco em chapa aquecedora e armazenado sob refrigeração a - 4 °C.

A caracterização das nanopartículas foi realizada usando um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) (Tecnai G2-20, SuperTwin FEI, Hillsboro, OR, USA) equipado com sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e um espectrofotômetro de absorção atômica em chama (FAAS) (Varian, AA-240). Para a determinação do teor de cobre por FAAS, pesou-se 0,0100 g das nanopartículas metálicas, que foram transferidas para um béquer juntamente com 25,00 mL de água Mili Q e 2,00 mL de ácido nítrico concentrado. O processo de digestão ácida dos nanomateriais foi realizado sob aquecimento (300 °C) até a diminuição do

volume para 10,0 mL. Após o procedimento descrito, esperou-se o resfriamento da solução para posterior transferência para um balão volumétrico de 100,0 mL, sendo então aferido com água Mili Q e reservado para análise.

2.3 EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB4

Reações de degradação foram conduzidas em um reator de vidro cilíndrico com revestimento duplo acoplado a um banho termocriostático digital (Marca Microquímica, Modelo MQBTC 99-20) para controle da temperatura. A massa requerida de nZVC foi adicionada à 200,00 mL de solução aquosa do corante RB4, sob temperatura e agitação constantes. Em certas ocasiões, o pH inicial da solução do corante (pH_0) foi ajustado para os valores desejados com soluções diluídas de H_2SO_4 e de NaOH na faixa de concentração de 0,01 a 0,50 mol L^{-1} . Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Para cada intervalo de tempo da reação, pequenas alíquotas foram recolhidas (cerca de 2,00 mL) e filtradas em membrana de nitrocelulose (poro de 0,45 μm) para posterior quantificação do corante por Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da Thermo Scientific (modelo Evolution Array).

A concentração de corante remanescente na solução foi determinada a partir da absorbância no comprimento de onda de máxima absorção na região do visível (λ_{max} de 599 nm) (NETI; MISRA, 2012). As concentrações foram estimadas com base em uma curva analítica com faixa linear de 0 a 60,0 mg L^{-1} ($R^2 = 0,9997$).

A eficiência de degradação de RB4 foi calculada utilizando a equação 1:

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

em que onde C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do RB4 e C_t (mg L^{-1}) é a concentração do RB4 num tempo específico da reação.

2.4 IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES RESPONSÁVEIS PELA DEGRADAÇÃO

Reações de degradação conduzidas sob condições óxicas (com borbulhamento de ar sintético), condições anóxicas (sob atmosfera de nitrogênio) e na presença de álcool *tert*-butílico (TBA) (1,00 mmol L^{-1}) foram investigadas utilizando 200,00 mL da solução do corante RB4 a 15,0 mg L^{-1} e dose de nZVC de 1,00 g L^{-1} . Também foram realizadas reações entre o corante RB4 (15,0 mg L^{-1}) e óxido de cobre (I) (na quantidade em massa

correspondente a 1,00 g L⁻¹ de Cu). Todos os ensaios foram realizados em duplicata, com temperatura controlada em 25 °C e sem qualquer ajuste do pH inicial da solução.

As alíquotas coletadas durante a reação em diferentes intervalos de tempo, após filtradas em membrana de nitrocelulose (poro de 0,45 µm), foram analisadas por UV-Vis e monitoradas no λ_{max} de 599 nm. A eficiência de degradação foi calculada conforme descrito no item 2.3.

2.5 DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

Pesou-se 0,200 g de nanopartículas de Cu⁰ e adicionou-se à 200,00 mL de uma solução padrão de RB4 a 15,0 g L⁻¹. O sistema ficou sob agitação constante por 15 min, com temperatura controlada em 25 °C. Após esse tempo de reação, 30,0 mL de solução foram filtrados (em membrana de nitrocelulose, tamanho do poro de 0,45 µm) e recolhidos para posterior determinação do carbono orgânico total (TOC). Os experimentos foram realizados em duplicata.

O carbono orgânico total presente nas amostras das alíquotas recolhidas após a reação e da solução padrão foi determinado pelo equipamento de TOC 5000A da Shimadzu (Kyoto, Japão) na temperatura de 380 °C e usando platina como catalisador. Amostras do branco também foram analisadas e consideradas na determinação de TOC.

A taxa de remoção de TOC foi calculada por meio da equação 2:

$$\text{Remoção de TOC (\%)} = \left(1 - \frac{TOC}{TOC_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

sendo que *TOC* (mg L⁻¹) e *TOC*₀ (mg L⁻¹) representam o carbono orgânico total presente na alíquota recolhida após 5 min de reação e na solução padrão, respectivamente.

2.6 ESTUDOS CINÉTICOS

A cinética de degradação do corante RB4 pelas nanopartículas de Cu⁰ foi investigada aplicando-se modelos semi-empíricos de primeira ordem e de segunda ordem sendo as respectivas equações linearizadas como mostram as equações 3 e 4 (MEKEWI et al., 2016):

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t \quad (4)$$

em que C (mg L^{-1}) é a concentração do RB4 num tempo t qualquer (min) da reação, C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do RB4, ou concentração no $t = 0$, e k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as respectivas constantes de velocidade observadas de primeira ordem e de segunda ordem.

Os parâmetros avaliados nos estudos cinéticos foram: dose de nZVC, concentração inicial do corante (C_0), pH inicial da solução (pH_0) e temperatura.

(1) Influência da dose de nanopartículas: as doses de nZVC de 0,500; 1,00; 1,50 e 2,00 g L^{-1} foram adicionadas à solução de RB4 na concentração inicial de 15,0 mg L^{-1} , sob temperatura de 25 °C e pH_0 4.

(2) Influência da concentração inicial do corante: soluções de RB4 nas concentrações iniciais de 15,0, 25,0, 35,0 e 50,0 mg L^{-1} foram submetidas à reação com 2,00 g L^{-1} de nZVC. A temperatura foi de 25 °C e pH_0 4.

(3) Influência de pH_0 : o pH_0 da solução de RB4 a 15,0 mg L^{-1} foi ajustado para os valores de 3, 4, 5, 7 e 8. A reação ocorreu sob 25 °C, empregando 1,00 g L^{-1} como dose de nZVC.

(4) Influência da temperatura: reação de RB4 a 15,0 mg L^{-1} de RB4 e nZVC na dose de 1,00 g L^{-1} foram conduzidas nas temperaturas de 10, 20, 25 e 30 °C em pH_0 4.

Todas as reações foram conduzidas num volume de 200,00 mL, em duplicata.

2.7 EXPERIMENTOS DE REUSO DAS NANOPARTÍCULAS

Reação entre o corante RB4 e as nanopartículas de Cu^0 foi conduzida por 10 min sob as seguintes condições: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC = 2,00 g L^{-1} e temperatura de 25 °C e pH_0 3. O volume da solução empregado no 1º ciclo de reação foi de 200,00 mL. As nanopartículas remanescentes no sistema após a primeira reação foram filtradas à vácuo e submetidas a quatro etapas de lavagem, sendo a primeira com 50,0 mL de água Milli Q e as três seguintes com 50,0 mL de etanol cada. Após esse processo, o material foi seco em chapa aquecedora e armazenado para o reuso. No 2º ciclo foi usado 100,00 mL de solução, devido à diminuição na quantidade de massa que foi recuperada da reação anterior. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Cu⁰

Partículas de coloração preta foram sintetizadas a partir da adição em excesso de íons de borohidreto a um sistema aquoso contendo sal de íon cuproso. Esse método consiste na redução química do metal, neste caso Cu²⁺, pelo BH₄⁻ que atua como agente redutor na reação, como mostram as equações 5 e 6:

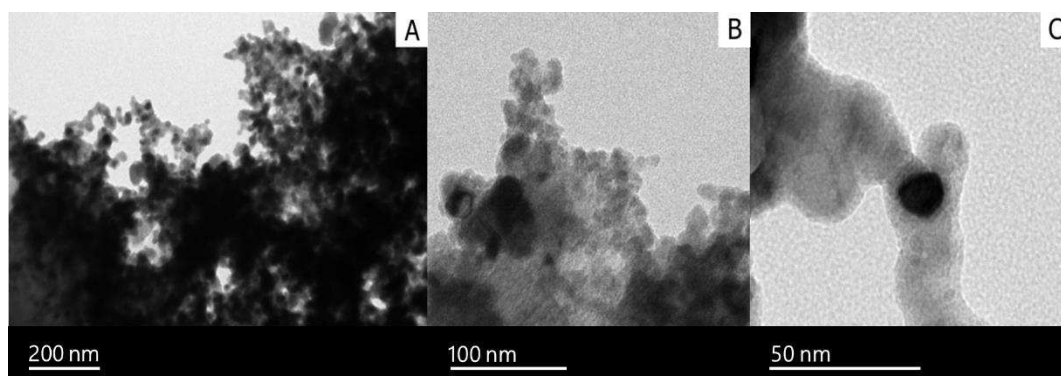
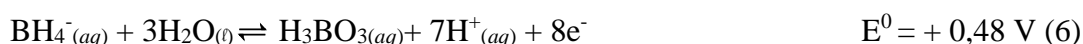


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nZVC nas escalas de tamanho: (A) 200 nm, (B) 100 nm e (C) 50 nm.

As imagens de TEM, figura 2, mostram a morfologia das partículas formadas. Como pode ser observado na figura 2C, nanopartículas foram sintetizadas, obtendo-se com tamanhos inferiores a 50 nm. Esse pequeno tamanho deve-se principalmente ao excesso molar de borohidreto que é adicionado à solução do sal de cobre, proporcionando a rápida redução do íon metálico e, conseqüentemente, formação de partículas em nanoescala (BOKARE et al., 2008).

As estruturas são esféricas com diâmetros heterogêneos dispostas aleatoriamente. Pode-se verificar também que as nanopartículas formam aglomerados. Autores justificam esse fenômeno principalmente à ação de forças magnéticas capazes de provocar a atração entre as partículas (FANG et al., 2011; SHIH et al., 2011).

A presença de Cu como principal componente das nanopartículas foi confirmada por análise elementar obtida por EDS, figura 3. Foram identificados também outros elementos, tais como O, S e C. A presença de oxigênio pode ser atribuída à oxidação do

cobre metálico exposto ao ar, formando óxidos de cobre na superfície das nanopartículas (TEE et al., 2005; WENG et al., 2014a), e também aos resíduos de sal de cobre (CuSO_4) usado na síntese, já que o enxofre também foi identificado. O carbono pode ter sido oriundo da grade de amostragem do equipamento em que as nanopartículas foram inseridas no momento da análise. O teor de cobre estimado por FAAS foi de $84,3 \pm 0,9\%$.

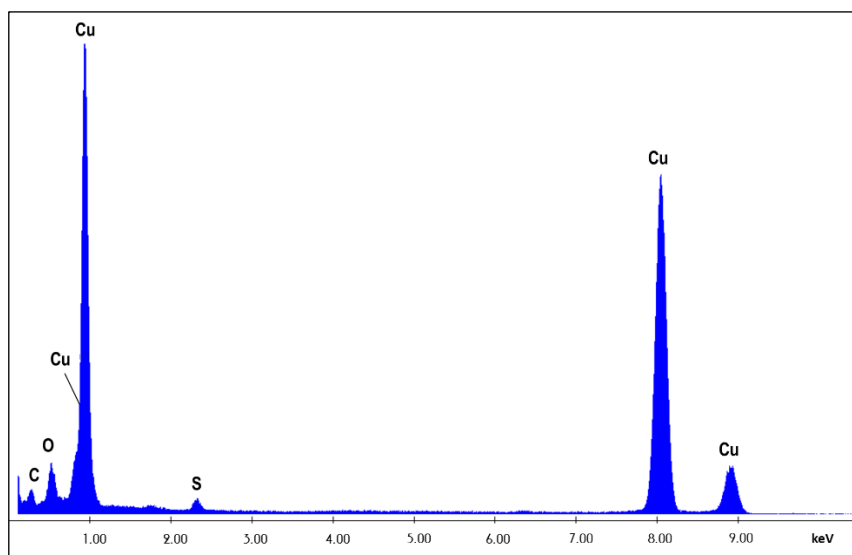


Figura 3. Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) de nZVC.

3.2 DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB4 POR nZVC

Inicialmente foi investigada a capacidade das nanopartículas de Fe/Ni em degradar o corante têxtil reativo azul 4 (RB4), com o intuito de manter o mesmo material utilizado na degradação do pesticida acetamiprido, descrito no capítulo 1.

Os espectros de UV-Vis mostram que a banda de máxima absorção do corante RB4 em 599 nm diminuiu, mas em contrapartida, houve um aumento de absorção da banda em 469 nm (figura 4). A coloração da solução, que inicialmente era azulada, passou a apresentar-se amarelada. A partir dessas observações, optou-se em utilizar nanopartículas compostas por outro metal, já que as compostas por Fe/Ni não apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, não promoveram a descoloração da solução do corante. O novo metal escolhido foi o cobre, em função das vantagens já expostas.

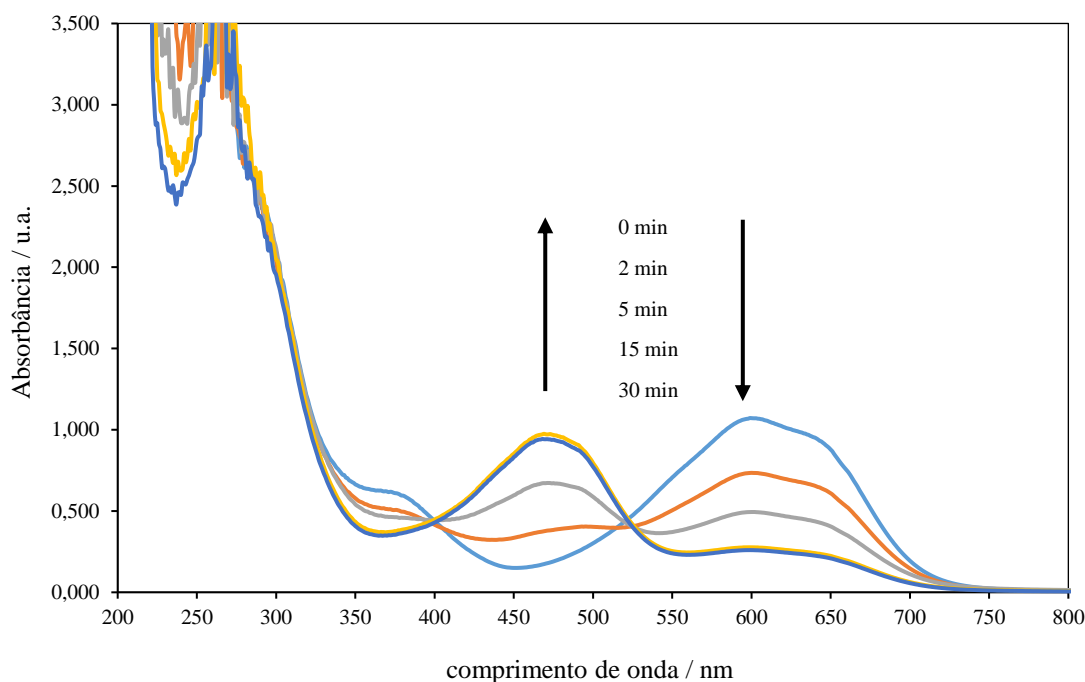


Figura 4. Espectros de absorção no UV-Vis em diferentes intervalos de tempo da reação do corante RB4 com nanopartículas de Fe/Ni.

A degradação do corante RB4 em sistema aquoso por nanopartículas de cobre de valência zero (nZVC) foi investigada. Como mostra a figura 5, houve uma diminuição da concentração do corante na solução aquosa ao longo do tempo, que pode ser observada pelo decréscimo das bandas de máxima absorção nas regiões de 256 e 599 nm do espectro de UV-Vis, correspondentes à clorotriazina e antraquinona respectivamente, principais grupos estruturais do corante (NETI; MISRA, 2012; AYODELE; TOGUNWA, 2014; CARNEIRO et al., 2005). Em 15 min de reação, a degradação de 15,0 mg L⁻¹ do corante chegou a aproximadamente 90% com a dose de 2,00 g L⁻¹ de nZVC.

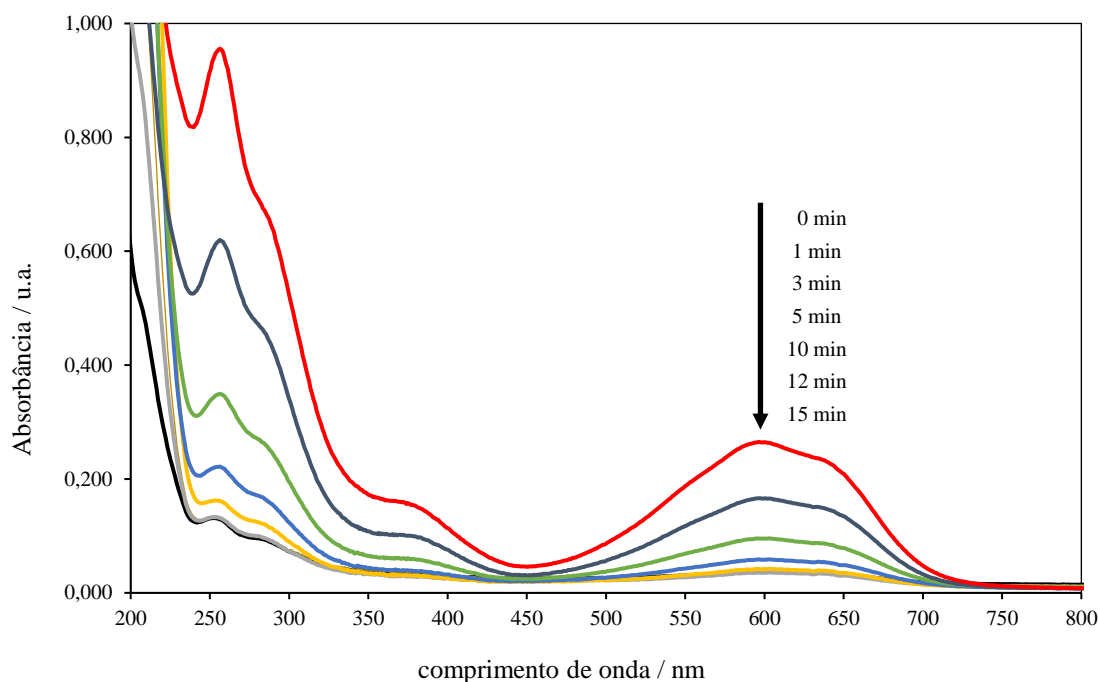


Figura 5. Espectros de absorção no UV-Vis em diferentes instantes da reação do corante RB4 com nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC: $2,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No intuito de investigar a possível mineralização do composto orgânico durante o processo de degradação, análises de TOC foram realizadas. Verificou-se uma porcentagem de remoção de TOC de 45% na solução do corante recolhida após 15 min de reação. Esses resultados indicam que parte do analito foi mineralizado. A taxa de degradação de RB4 foi de aproximadamente 70% nas mesmas condições reacionais, ou seja, concentração inicial do corante de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ e dose de nZVC de $1,00 \text{ g L}^{-1}$. A diferença entre as eficiências de degradação e de mineralização pode ser atribuída ao fato de que esses processos podem seguir diferentes caminhos mecanísticos, como observado por Ayodele et al. (2014).

Também foram realizados experimentos para investigar a possível formação de radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e sua participação na degradação do corante. Os resultados estão apresentados na figura 6.

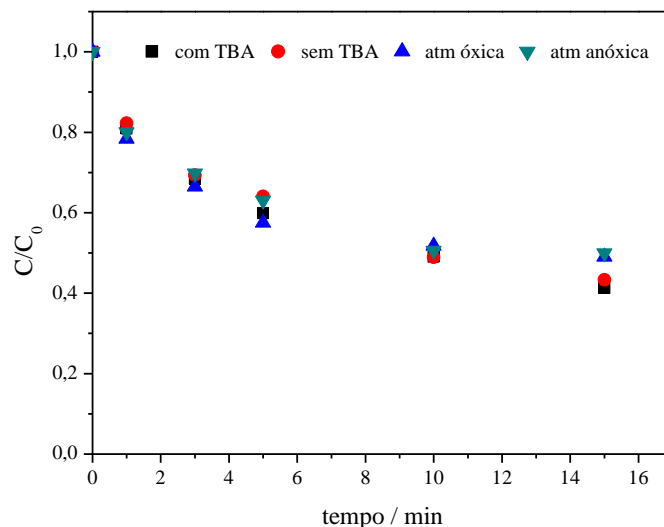


Figura 6. Degradação do corante RB4 por nZVC sob diferentes ambientes de reação: na presença de TBA (1,0 mmol L⁻¹); na ausência de TBA; atmosfera óxica (O₂); atmosfera anóxica (N₂). Condições experimentais: C₀ = 15,0 mg L⁻¹; dose de nZVC = 1,00 g L⁻¹; T = 25 °C.

A figura 6 mostra que não houve diferença no processo de degradação quando na presença ou ausência do TBA, assim como na presença ou na ausência de oxigênio no sistema. Isso sugere que apesar da reação do corante RB4 com nZVC se processar em condições ácidas (pH 4~6) e na presença de oxigênio, portanto, apresentar ambiente favorável para a formação de peróxido de hidrogênio *in situ*, o radical $\cdot\text{OH}$ não é o principal agente responsável pela degradação.

De acordo com Wen et al. (2014), o emprego do TBA como capturador de radicais hidroxil em sistemas contendo nanopartículas de Cu⁰ possibilita a identificação de reações do tipo Fenton-like. Sendo assim, pode-se inferir que a degradação do corante RB4 por nZVC não ocorre via processo Fenton-like heterogêneo, já que não foi verificado a inibição da degradação do poluente orgânico com a adição do TBA.

Como o radical $\cdot\text{OH}$ não é a espécie que rege a degradação oxidativa, pode-se pensar na possibilidade das espécies de Cu⁺, formadas a partir da corrosão de Cu⁰ presente nas nanopartículas, estarem agindo diretamente na oxidação do corante. Para verificar essa hipótese, foi empregado Cu₂O como fonte do cobre monovalente (Cu⁺). Os resultados foram comparados com os obtidos pela reação empregando nZVC, como mostra a figura 7.

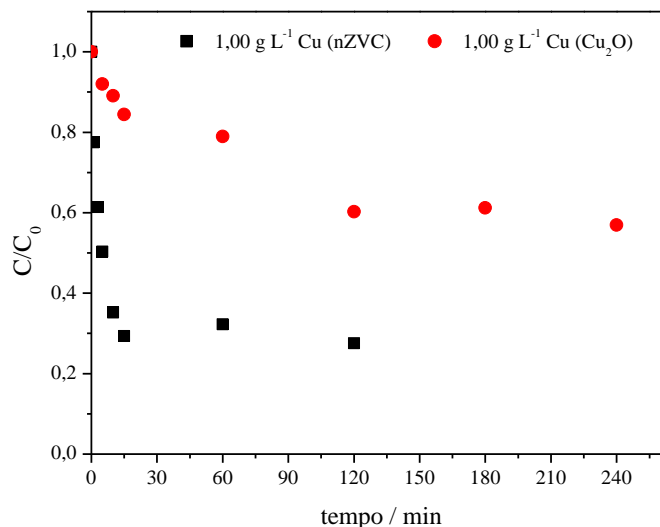


Figura 7. Degradação do corante RB4 com diferentes fontes de Cu (I): (●) óxido de cobre (I) e (■) nZVC. Condições experimentais: C₀ = 15,0 mg L⁻¹; dose de Cu = 1,00 g L⁻¹; T = 25 °C.

Como pode ser observado na figura 7, os dados demonstram a capacidade das espécies de Cu⁺ em degradar RB4, já que, assim como nZVC, o óxido de cobre (I) também degradou o corante.

De acordo com a literatura, apesar de íons Cu⁺ e Cu²⁺ apresentarem propriedades eletroquímicas que os fazem capazes de reagir facilmente com H₂O₂ gerado *in situ* e, portanto, possibilitar a degradação oxidativa (BOKARE; CHOI, 2014; WEN et al., 2014), há possibilidade do Cu⁺ ser mais reativo do que o radical \cdot OH e, então, agir como principal responsável pela geração de compostos orgânicos com centros radiculares que iniciam o processo de mineralização da molécula, como observou Dong et al. (2014).

Vale ressaltar que as nZVC foram mais reativas que o óxido de cobre (I). Em 15 min de reação, a eficiência de degradação foi de 71% para a reação empregando nZVC e de apenas 5% para a reação com Cu₂O (figura 7). A maior reatividade das nanopartículas em relação ao óxido de cobre (I), deve-se ao seu tamanho diminuto, já que quando o tamanho das partículas decresce, o número de átomos localizados na sua superfície aumenta e, assim, possibilita um maior número de eventos químicos (O'CARROLL et al., 2013). Por isso, é comum verificar a diminuição ou até mesmo a ausência de reatividade em materiais de tamanhos maiores, o que faz com que as nanopartículas metálicas sejam mais eficientes na remoção de contaminantes, como apontam vários pesquisadores (BOKARE et al., 2008; SCHRICK et al., 2002; O'CARROLL et al., 2013).

3.3 ESTUDOS CINÉTICOS DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB4

A cinética de degradação do corante RB4 foi estudada aplicando-se os modelos semi-empíricos de primeira e de segunda ordem. As curvas cinéticas nas suas formas linearizadas estão representadas na figura 8.

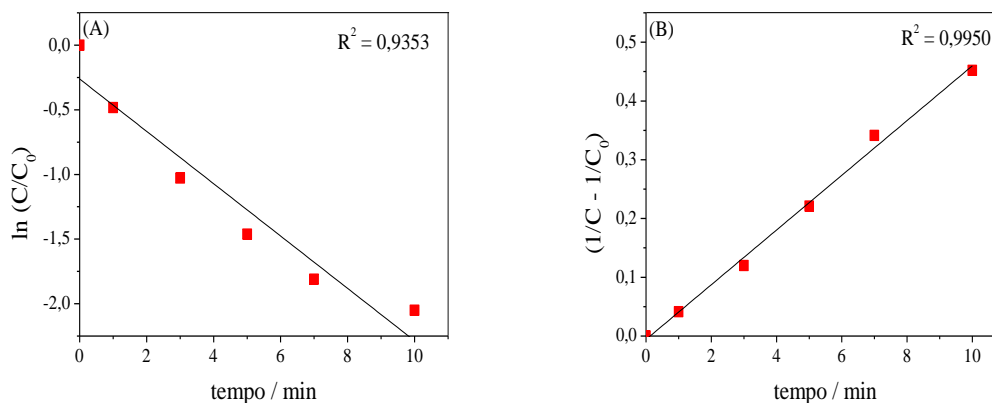


Figura 8. Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do corante RB4 por nZVC baseadas nos modelos cinéticos semi-empíricos de: (A) primeira ordem e (B) segunda ordem. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC = $2,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por meio da figura 8, observa-se que o coeficiente de determinação do modelo de segunda ordem ($R^2 = 0,9950$) foi maior do que o de primeira ordem ($R^2 = 0,9353$). Diante desse melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo semi-empírico de segunda ordem, escolheu-se esse modelo para avaliar o efeito da dose de nZVC, concentração inicial de RB4, pH e temperatura na cinética de degradação.

3.3.1 INFLUÊNCIA DA DOSE DE NANOPARTÍCULAS DE nZVC

Doses de nZVC na faixa de concentração de $0,500 \text{ g L}^{-1}$ a $2,00 \text{ g L}^{-1}$ foram empregadas nos experimentos de degradação do corante RB4. Os resultados encontram-se ilustrados nas figuras 9 e 10.

Como pode ser verificado na figura 9, a quantidade de nZVC interfere na degradação do corante, uma vez que nas doses $0,500$, $1,00$, $1,50$ e $2,00 \text{ g L}^{-1}$ os valores encontrados para k_2 foram de $0,004$, $0,012$, $0,026$ e $0,047 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, mostrando que houve um aumento bastante pronunciado na constante de velocidade da reação, cerca de 12 vezes. Para as correspondentes doses, a eficiência de degradação do corante durante os 10 min de reação com as nanopartículas foram de 41%, 65%, 80% e 87%. A

dependência da constante de velocidade com a dose de nZVC pode ser observada na figura 10, que mostra uma relação não linear entre essas variáveis.

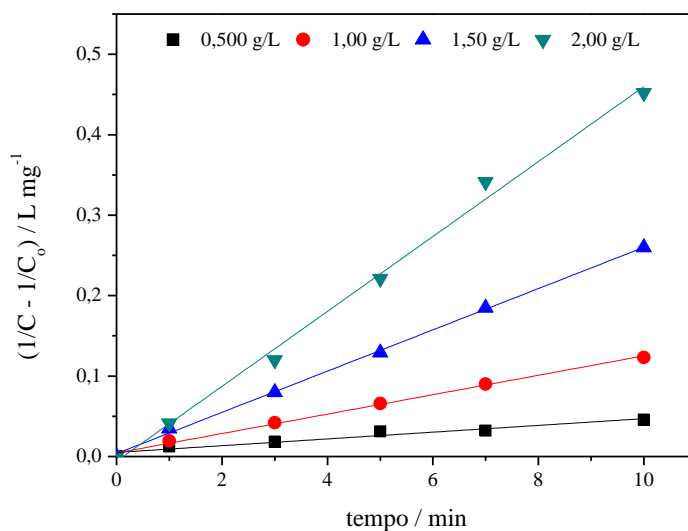


Figura 9. Curvas cinéticas linearizadas do modelo de segunda ordem para a reação de degradação do corante RB4 nas diferentes doses de nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

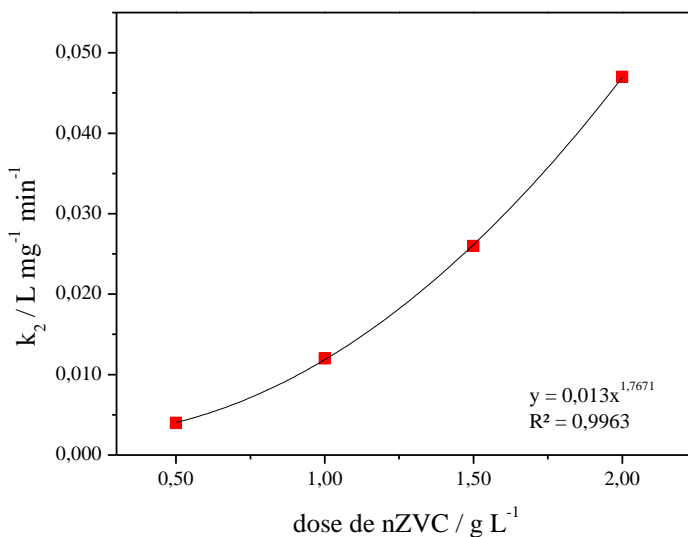


Figura 10. Influência da dose de nZVC na cinética de degradação do corante RB4. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O efeito da dose de nanopartículas metálicas na degradação de corantes em solução aquosa foi investigado por outros autores. Bokare et al. (2008) e Dutta et al. (2016) também verificaram um aumento na velocidade e na eficiência de descoloração

ao utilizar doses mais elevadas, e atribuíram esse comportamento ao aumento do número de sítios reativos e de área da superfície das nanopartículas metálicas, proporcionado pelo aumento da quantidade de massa num volume fixo da solução (BOKARE et al., 2008).

3.3.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE RB4

Curvas cinéticas foram obtidas para a reação conduzida com solução do corante RB4 nas concentrações iniciais de 15,0 a 50,0 mg L⁻¹, como mostram as figuras 11 e 12.

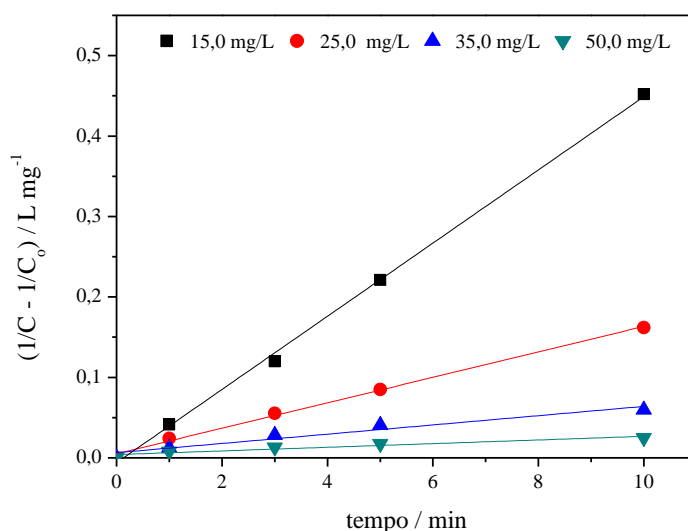


Figura 11. Curvas cinéticas linearizadas do modelo de segunda ordem para a reação de degradação empregando nZVC para as diferentes concentrações iniciais do corante RB4. Condições experimentais: dose de nZVC = 2,00 g L⁻¹; T = 25 °C.

Observando a figura 11, verifica-se a diminuição da velocidade da reação ao empregar valores crescentes da concentração inicial do corante. Nas concentrações de 15,0, 25,0, 35,0 e 50,0 mg L⁻¹, os valores de k_2 foram 0,047, 0,016, 0,006 e 0,002 L mg⁻¹ min⁻¹, obtendo-se cerca de 87%, 75%, 67% e 55% de degradação em 10 min. Esses dados mostram que houve uma inibição na velocidade da reação de aproximadamente 24 vezes quando se elevou C_0 de 15,0 para 50,0 mg L⁻¹. Além disso, é possível verificar uma dependência não linear de k_2 com $1/C_0$ (figura 12).

Esse aumento da velocidade da reação é plausível, já que concentrações mais elevadas tendem a uma adsorção competitiva mais pronunciada entre as moléculas do corante pelos sítios reativos da superfície das nZVC, promovendo a perda de eficiência das nanopartículas (LIU et al., 2014).

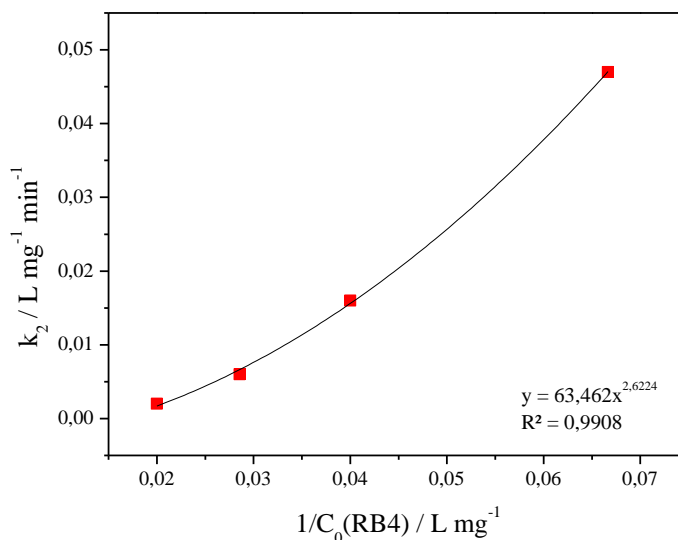


Figura 12. Influência da concentração inicial do corante RB4 na cinética de degradação por nZVC. Condições experimentais: dose de nZVC = 2,00 g L⁻¹; T = 25 °C.

3.3.3 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL

Durante a reação de degradação, verificou-se um aumento progressivo do pH do sistema. No tempo zero da reação, a solução do corante apresentou pH 4 e após a adição de nZVC (na dose de 1,00 g L⁻¹) houve um aumento brusco para um pH em torno de 5. No decorrer da reação, no entanto, o pH foi elevando-se lentamente até atingir valores próximos a 6. Portanto, optou-se em investigar o efeito de pH inicial (pH₀) na cinética de degradação. Os valores de pH avaliados foram 3, 5, 7 e 8 e os resultados estão apresentados nas figuras 13 e 14.

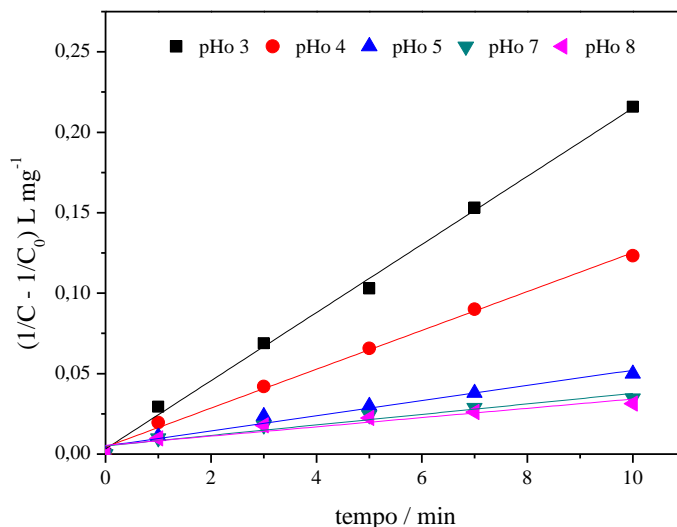


Figura 13. Curvas cinéticas linearizadas do modelo de segunda ordem para a reação de degradação do corante RB4 por nZVC em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC: $1,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

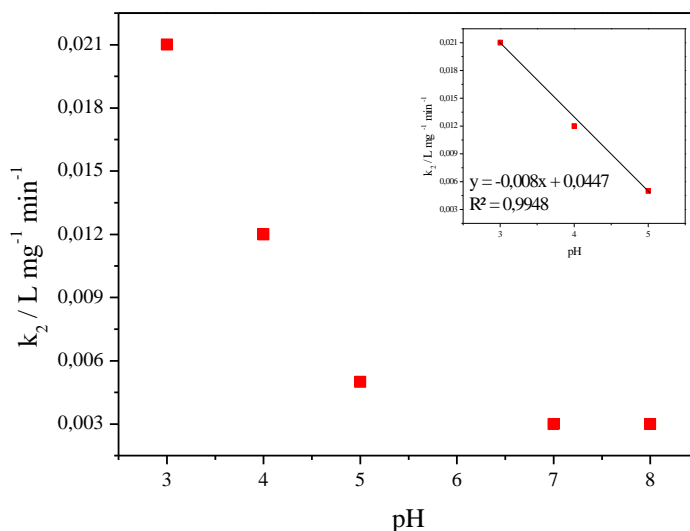


Figura 14. Influência do pH na cinética de degradação do corante RB4 por nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC: $1,00 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Inseto: região de pH entre 3 e 5.

A mudança no valor de pH₀ da solução do corante afetou a degradação de RB4, como pode ser observado na figura 13. Nas condições em que o pH₀ da solução foi ajustado para 3, o corante foi degradado mais rapidamente do que aquelas com valores de pH₀ mais elevados, tais como 4, 5, 7 e 8. As constantes de velocidade foram de 0,021, 0,012, 0,005, 0,003 e 0,003 $\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para os pH₀ 3, 4, 5, 7 e 8, respectivamente. Isso

implica num decréscimo de 7 vezes na constante de velocidade ao elevar o pH de 3 para 7 ou 8. A eficiência de degradação decresceu de 71% para 49%, 39% e 36% quando se ajustou o pH₀ para 5, 7 e 8, respectivamente, ao passo que, condicionando a solução do poluente a um valor de pH₀ mais baixo (pH 3), a degradação aumentou para 81%. Portanto, verifica-se que o pH₀ é um fator que altera a degradação do corante por nZVC, embora esse efeito seja pronunciado somente na faixa linear de 3 a 5, como mostra a figura 14.

Segundo Bokare et al. (2008), em soluções aquosas, tanto as superfícies das nanopartículas quanto reagentes e produtos da reação podem apresentar cargas elétricas. Como o corante RB4 apresenta grupos com caráter ácido-base (grupos sulfônicos e aminas), espécies protonadas e desprotonadas podem coexistir, sendo que a especiação predominante dependerá do pH do sistema (EPOLITO et al., 2005).

No caso das nanopartículas metálicas, elas tendem a adquirir caráter aniônico em solução, fruto da formação de hidróxidos na sua superfície (DUTTA et al., 2016; MEKEWI et al., 2016). Assim, em pH mais elevado, o aumento das cargas negativas do corante aliado ao caráter aniônico das nanopartículas podem promover uma repulsão eletrostática e dificultar a migração das moléculas do seio da solução para a superfície das nanopartículas (DUTTA et al., 2016). Por outro lado, pH mais baixo pode acelerar a oxidação de nZVC pela dissolução do filme de óxido que cobre a superfície metálica (WEN et al., 2014).

Diante dos dados apresentados, pode-se inferir que o ajuste do pH inicial para condições mais ácidas (pH 3 e pH 4) favorece o processo de degradação do corante RB4 por nZVC, alcançando melhores taxas de degradação.

3.3.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A reação do corante RB4 com as nanopartículas de Cu⁰ foram realizadas em diferentes temperaturas. Os resultados cinéticos estão mostrados nas figuras 15 e 16.

A degradação do corante RB4 foi afetada significativamente quando a temperatura foi elevada de 10 para 30 °C, como aponta a figura 15. Para sistemas com temperaturas controladas em 10, 20, 25 e 30 °C, as respectivas constantes de velocidade foram 0,005; 0,011; 0,012 e 0,020 L mg⁻¹ min⁻¹, atingindo constantes de velocidade 4 vezes maiores ao elevar de 10 para 30 °C. Em 10 min de reação, a eficiência de degradação atingiu a marca de 71% quando se empregou temperatura de 30 °C, superior aos valores obtidos para 25, 20 e 10 °C, que degradou 65, 62 e 43% do corante, respectivamente. Isso representa que

praticamente 30% a mais de corante foi degradado ao aumentar a temperatura de 10 °C para 30 °C.

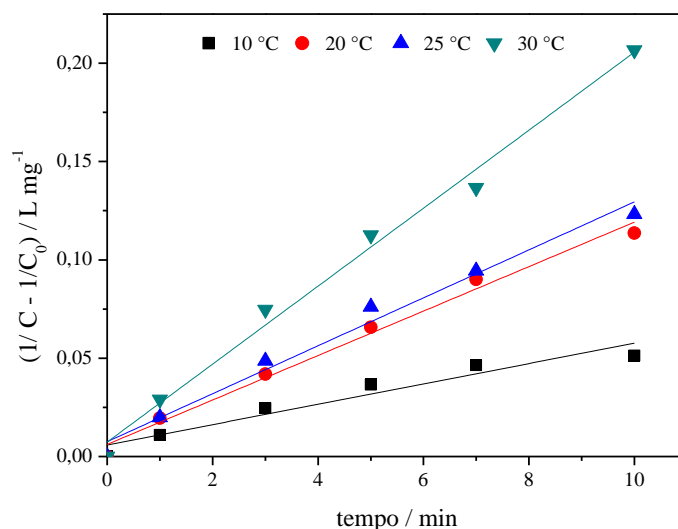


Figura 15. Curvas cinéticas linearizadas do modelo de segunda ordem para a reação de degradação do corante RB4 por nZVC sob diferentes temperaturas. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC = $1,00 \text{ g L}^{-1}$.

O aumento na constante de velocidade com o aumento da temperatura também foi verificado em outros trabalhos envolvendo degradação de contaminantes por nanopartículas metálicas (SHIH et al., 2011; EPOLITO et al., 2008; SU et al., 2011; SINGH et al., 2012; WENG et al., 2013).

A energia de ativação da reação entre o corante RB4 e nZVC, estimada pela relação de Arrhenius (figura 16), foi de $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esse valor foi superior ao encontrado por Epolito et al. (2008), que obtiveram $10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a degradação desse mesmo corante por partículas de ferro de valência zero (ZVI). Essa diferença pode ser atribuída ao tipo de processo que rege a velocidade da reação heterogênea, já que baixa energia de ativação ($< 15 \text{ kJ mol}^{-1}$) é peculiar a processos físicos, tais como transferência de massa, como relatam Epolito et al. (2008).

Portanto, com base no valor de E_a encontrado, pode-se considerar que a adsorção química na superfície de nZVC é o processo que rege a velocidade de degradação do corante RB4. Essa mesma inferência foi feita por outros autores, tais como Su et al. (2011), que encontraram energia de $40,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ para reação entre p-clorofenol e nanopartículas de Fe/Pd suportadas em bentonita.

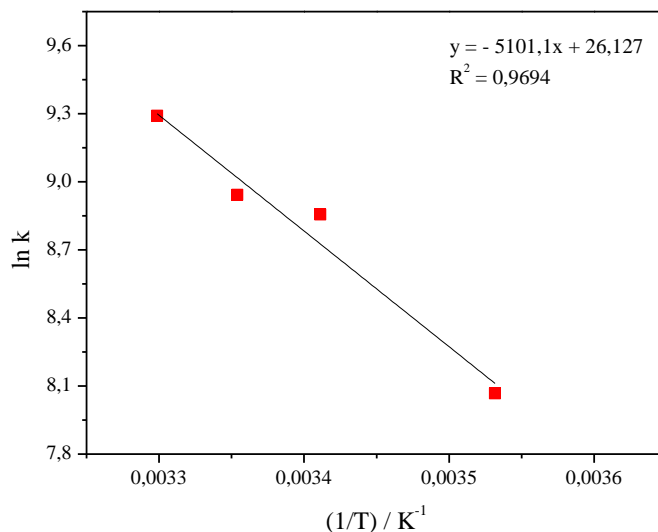


Figura 16. Influência da temperatura na cinética de degradação do corante RB4 por nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC: $1,00 \text{ g L}^{-1}$.

4 REUSO DAS NANOPARTÍCULAS DE Cu^0

Nos experimentos de reuso verificou-se que após o primeiro ciclo, 70% do material foi recuperado. Essa elevada recuperação pode ser explicada pela boa estabilidade de nZVC. Porém, é comum a perda de material devido ao próprio procedimento de recuperação e à dissolução das nanopartículas, já que condições ácidas promovem corrosão metálica.

A eficiência da degradação diminuiu de aproximadamente 90% para 73% no segundo ciclo de reação. Avaliando os aspectos cinéticos, verificou-se também uma diminuição da atividade catalítica da nanopartícula. O valor de k_2 foi de $0,053 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o primeiro ciclo e $0,018 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o segundo ciclo.

Essa diminuição da reatividade da nanopartícula pode ser explicada pela oxidação da superfície metálica ou deposição de hidróxidos/óxidos do metal, que proporcionam menor número de sítios adsorptivos e reativos das nanopartículas (LIU et al., 2014).

Segundo RAUT et al. (2016), avaliação do reuso é crucial para verificar a repetibilidade da ação catalítica e da economia do método de degradação. Sendo assim, os resultados apresentados são convenientes para mostrar a viabilidade nZVC como estratégia de tratamento de efluentes têxteis.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho pode-se inferir que as nanopartículas de cobre de valência zero apresentam potencial para degradar o corante reativo azul 4, chegando a uma taxa de degradação de aproximadamente 90% em pouco tempo de reação (apenas 10 min). Entretanto, verificou-se que a concentração inicial do corante é uma limitação, que faz com que a velocidade de degradação diminua. Ao variar a concentração inicial de 15,0 a 50,0 mg L⁻¹, houve um decréscimo de k_2 de quase 24 vezes (0,047-0,002 L mg⁻¹ min⁻¹). Por outro lado, aumentando-se a dose de nanopartículas de 0,500 para 2,00 g L⁻¹, o valor de k_2 aumentou em praticamente 12 vezes (0,004-0,047 L mg⁻¹ min⁻¹). Em relação ao pH inicial da solução do corante, observou-se que o abaixamento desse parâmetro em 1 unidade (de pH 4 para pH 3), promoveu um pequeno aumento no valor de k_2 , menos de 2 vezes (0,012-0,021 L mg⁻¹ min⁻¹), mas elevando o pH de 4 para 5, 7 ou 8, houve um decréscimo na velocidade em todas as situações, numa razão de aproximadamente 4 vezes (0,012-0,005, 0,003 e 0,003 L mg⁻¹ min⁻¹). Outra questão verificada foi quanto à influência da temperatura que, por se tratar de um processo endotérmico, a elevação de 10 para 30 °C acarretou em uma reação 4 vezes mais rápida (0,005-0,020 L mg⁻¹ min⁻¹). Em relação às faixas de trabalho empregadas para os parâmetros C_0 (RB4), dose de nanopartícula, pH e temperatura empregadas, a melhor eficiência de degradação foram alcançadas para 15,0 mg L⁻¹ de RB4, 2,00 g L⁻¹ nZVC, pH 3 e 30 °C, obtendo-se os valores de 87%, 87%, 81% e 65%, respectivamente. A remoção de TOC de 45% quando 70% do corante foi degradado, sugere que o processo oxidativo seja o mecanismo predominante, já que grande parte da amostra degradada foi também mineralizada. Entretanto, não foi observado a influência de radicais $\cdot\text{OH}$, mas sim a ação do Cu^+ como possível responsável pela rápida degradação. A energia de ativação (E_a) estimada foi de 42,4 kJ mol⁻¹ e o modelo cinético semi-empírico que melhor descreveu o comportamento experimental foi o de segunda ordem. Nos experimentos de reuso das nanopartículas, verificou-se que o segundo ciclo de reação proporcionou menor constante de velocidade, mas mesmo assim, com boa taxa de degradação (73%) em relação ao primeiro ciclo (87%).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI. **Agência Brasileira de Desenvolvimento da Indústria**. Relatório de acompanhamento setorial - têxtil e confecção. Volume I. ABID: junho de 2008. 18p. Disponível em: < <http://www.abdi.com.br/Estudo/textil%20e%20confeccao%20junho%2008.pdf>>. Acesso em: 03/11/2016.

ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. Indústria têxtil e de confecção brasileira: cenários, desafios, perspectivas e demandas. Abit: Brasília, junho de 2013. 43p. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf>. Acesso em: 03/11/2016.

AXELSSON, J.; NILSSON, U.; TERRAZAS, E.; ALIAGA, T.A.; WELANDER, U. Decolorization of the textile dyes Reactive Red 2 and Reactive Blue 4 using *Bjerkandera* sp. Strain BOL 13 in a continuous rotating biological contactor reactor. **Enzyme and Microbial Technology**, 39, p.32-37, 2006.

AYODELE, O.B.; TOGUNWA, O.S. Catalytic activity of copper modified bentonite supported ferrioxalate on the aqueous degradation and kinetics of mineralization of Direct Blue 71, Acid Green 25 and Reactive Blue 4 in photo-Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, 470, p.285-293, 2014.

BAYRAMOGLU, G.; ÇELIK, G.; ARICA, M.Y. Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerocheate chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies. **Journal of Hazardous Materials B**, 137, p.1689-1697, 2006.

BINUPRIYA, A.R.; SATHISHKUMAR, M.; KU, C.S.; YUN, S. Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 76, p.179-185, 2010.

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

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

CARNEIRO, P.; OSUGI, M.E.; FUGIVARA, C.S.; BORALLE, N.; FURLAN, M.; ZANONI, M.V.B. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. **Chemosphere**, 59, p.431-439, 2005.

CARNEIRO, P.A.; NOGUEIRA, R.F.P.; ZANONI, M.V.B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, 74, p.127-132, 2007.

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

DHANAPAL, V.; SUBRAMANIAN, K. **Carbohydrate Polymers**, 117, p.123-132, 2015.

DONG, G.; AI, Z.; ZHANG, L. Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals. **Water Research**, 66, p.22-30, 2014.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M. Solar photocatalytic degradation of reactive blue 4 using a Fresnel lens. **Water Research**, 41, p.690-698, 2007.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M.; AMORES, E. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, 80, p.42-50, 2008.

DUTTA, S.; SAHA, R.; KALITA, H.; BEZBARUAH, A.N. Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron. **Environmental Technology & Innovation**, 5, p.176-187, 2016.

EPOLITO, W.J.; LEE, Y.H.; BOTTOMLEY, L.A.; PAVLOSTATHIS, S.G. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, 67, p.35-46, 2005.

EPOLITO, W.J., YANG, H.; BOTTOMLEY, L.A.; PAVLOSTATHIS, S.G. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Journal of Hazardous Materials**, 160, p.594-600, 2008.

ESTEVE-TURRILLAS, F.A.; GUARDIA, M. de la. Environmental impact of Recover cotton in textile industry. **Resources, Conservation and Recycling**, 116, p.107-115, 2017.

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

GARDINER, K. D.; BORNE, B. J. Textile waste waters: treatment and environmental effects. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, 94, p.339-348, 1978.

GÖZMEN, B.; KAYAN, B.; GIZIR, A. M.; HESENOV, A. Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by diferente advanced oxidation methods. **Journal of Hazardous Materials**, 168, p.129-136, 2009.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, 23 (1), p.71-78, 2000.

HE, Y.; GAO, J.F.; FENG, F.Q.; LIU, C.; PENG, Y.Z.; WANG, S.Y. The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, 179, p.8-18, 2012.

HUANG, C.; LO, S.; LIEN, H. Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant. **Chemical Engineering Journal**, 203, p.95-100, 2012.

KARAER, H.; KAYA, I. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue 4. **Microporous and Mesoporous Materials**, 232, p.26-38, 2016.

LI, P.; SONG, Y.; WANG, S.; TAO, Z.; YU, S.; LIU, Y. Enhanced decolorization of methyl Orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, 22, p.132-138, 2015.

LIN, C.J.; LO, S.; LIOU, Y.H. Degradation of aqueous carbon tetrachloride by nanoscale zerovalent copper on a cation resin. **Chemosphere**, 59, p.1299-1307, 2005.

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

MEKEWI, M.A.; DARWISH, A.S.; AMIN, M.S.; ESHAQ, G.; BOURAZAN, H.A. Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation. **Egyptian Journal of Petroleum**, 25, p.269-279, 2016.

MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, M.; MARTÍN, I.S. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. **Chemical Engineering Journal**, 162, p.702-709, 2010.

MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; MARTÍN, I.S.; GARCÍA, S. Ultrasound-assisted homogeneous photocatalytic degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, 152-153, p.59-67, 2014.

NETI, N.R.; MISRA, R. Efficient degradation of Reactive Blue 4 in carbon bed electrochemical reactor. **Chemical Engineering Journal**, 184, p.23-32, 2012.

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

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, 28 (1), p.130-136, 2005.

RAMAN, C.D.; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valente iron: A review. **Journal of Environmental Management**, 177, p.341-355, 2016.

RAUT, S.S.; KAMBLE, S.P.; KULKARNI, P.S. Efficacy of zero-valent copper (Cu⁰) nanoparticles and reducing agents for dechlorination of mono chloroaromatics. **Chemosphere**, 159, p.359-366, 2016.

SCHRICK, B.; BLOUGH, J.L.; JONES, A.D.; MALLOUK, T.E. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles. **Chemistry of Materials**, 14, p.5140-5147, 2002.

SENDELBACH, L.E. A review of the toxicity and Carcinogenicity of anthraquinone derivates. **Toxicology**, 57, p.227-240, 1989.

SHI, L.-N.; ZHANG, X.; CHEN, Z.-L. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism. **Water Research**, 45, p.886-892, 2011.

SHIH, Y.-H.; HSU, C.-Y.; SU, Y.-F. Pentachlorophenol reduction by Pd/Fe bimetallic nanoparticles: effects of copper, nickel, and ferric cations. **Separation and Purification Technology**, 76, p.268–274, 2011.

SINGH, T.B.; MUKHOPADHAYAY; S.K.; SAR, T.K.; GANGULY, S. Acetamiprid induces toxicity in mice under experimental conditions with prominent effect on the hematobiochemical parameters. **Drug Metabolism & Toxicology**, 3 (6), p. 1-5, 2012.

SU, J.; LIN, S.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Dechlorination of p-chlorophenol from aqueous solution using bentonite supported Fe/Pd nanoparticles: Synthesis, characterization and kinetics. **Desalination**, 280, p.167-173, 2011.

TEE, Y.; GRULKE, E.; BHATTACHARYYA. Role of Ni/Fe nanoparticle composition on the degradation of trichloroethylene from water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 44, p.7062-7070, 2005.

TKACHENKO, O.; PANTELEIMONOV, A.; PADALKO, I.; KOROBV, A.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. **Chemical Engineering Journal**, 254, p.324-332, 2014.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; IBRAHIM, M.H.; ABDULLAH, A.Z.; GHOLAMI, Z.; SALAMATINIA, B. Enhancing reactive blue 4 adsorption through chemical modification of chitosan with hexadecylamine and 3-aminopropyl triethoxysilane. **Journal of Water Process Engineering**, 15, p.49-54, 2017.

WEN, G.; WANG, S.; MA, J.; HUANG, T.; LIU, Z.; ZHAO, L.; XU, J. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition. **Journal of Hazardous Materials**, 275, p.193-199, 2014.

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

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

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

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A liberação contínua de poluentes oriundos das mais diversas atividades humanas é preocupante. Vários compostos orgânicos presentes nas formulações de pesticidas e corantes têxteis já foram identificados em matrizes ambientais, sobretudo em sistemas aquosos. A baixa biodegradabilidade e os efeitos toxicológicos de alguns compostos orgânicos, tais como o inseticida acetamiprido e o corante reativo azul 4, fazem desses agentes químicos um potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana.

Apesar de existirem diversos métodos para o tratamento de águas contaminadas com resíduos de pesticidas ou com cargas elevadas de corantes têxteis, nem sempre se observam resultados satisfatórios ou viáveis. Nesse trabalho, no entanto, foi demonstrado o potencial das nanopartículas metálicas em degradar compostos orgânicos poluentes em meio aquoso.

As nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni foram capazes de degradar o inseticida acetamiprido. Embora seja necessário controlar o pH do sistema em condições ácidas, esse inconveniente é superado pelo curto tempo de reação. O cobre de valência zero também degrada rapidamente o corante reativo azul 4, aliás, sem a necessidade do controle contínuo de pH. Vários são os parâmetros que interferem na cinética de degradação, tais como dose de nanopartículas, concentração inicial do contaminante, temperatura e pH, que podem ser ajustados de forma a favorecer a cinética da reação.

De forma geral, pode-se dizer que as nanopartículas metálicas são eficientes e eficazes para degradar poluentes orgânicos, apresentando a vantagem de serem facilmente adquiridas, menos tóxicas e mais baratas em relação a outros sistemas metálicos. Dessa forma, são alternativas promissoras no tratamento de efluentes e na remediação ambiental de águas contaminadas. No entanto, merecem ser objetos de estudo de novas pesquisas científicas para a sua aplicação em processos de depuração em amostras de efluentes industriais.

A elucidação dos mecanismos das reações se faz necessária para melhor compreensão da influência de vários parâmetros na cinética da reação. Além disso, é muito importante fazer a identificação e quantificação dos produtos gerados e seu potencial de toxicidade.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Algumas sugestões para o segmento desta pesquisa estão listadas abaixo:

- Identificar os produtos de degradação da reação entre o acetamiprido e as nanopartículas de Fe/Ni
- Identificar os produtos de degradação da reação entre o corante RB4 e as nanopartículas de cobre de valência zero
- Investigar a rota mecanística da reação de degradação do acetamiprido por Fe/Ni
- Investigar a rota mecanística da reação de degradação do corante RB4 por nZVC
- Avaliar a composição química da superfície das nanopartículas de Fe/Ni e Cu⁰ após a reação
- Investigar a operacionalidade e viabilidade do sistema para aplicação técnica
- Avaliar a reação de degradação do corante RB4 por nZVC na presença de 1,10-fenantrolina, uma vez que testes preliminares mostraram que este agente acelera significativamente a reação
- Aplicar as nanopartículas de Fe/Ni e de Cu⁰ na degradação de outros poluentes ambientais

APÊNDICES

APÊNDICE A – Efeito da dose de nanopartículas de Fe/Ni na degradação do acetamiprido

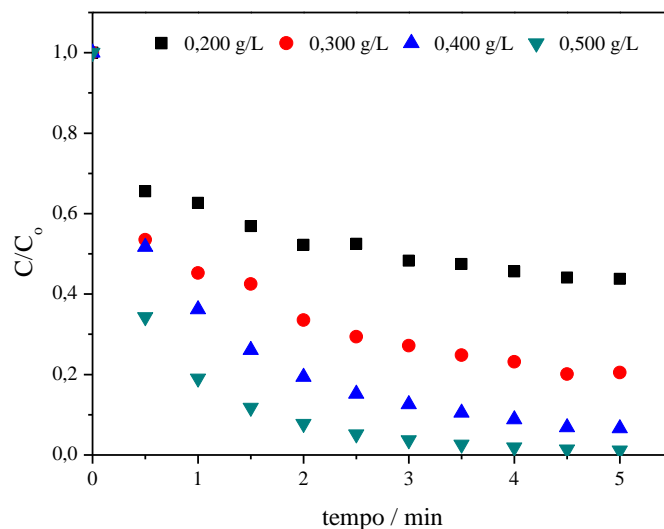


Figura 1. Efeito da dose de nanopartículas de Fe/Ni na degradação do acetamiprido. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 3; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

APÊNDICE B – Efeito da concentração inicial do acetamiprido na degradação por nanopartículas de Fe/Ni

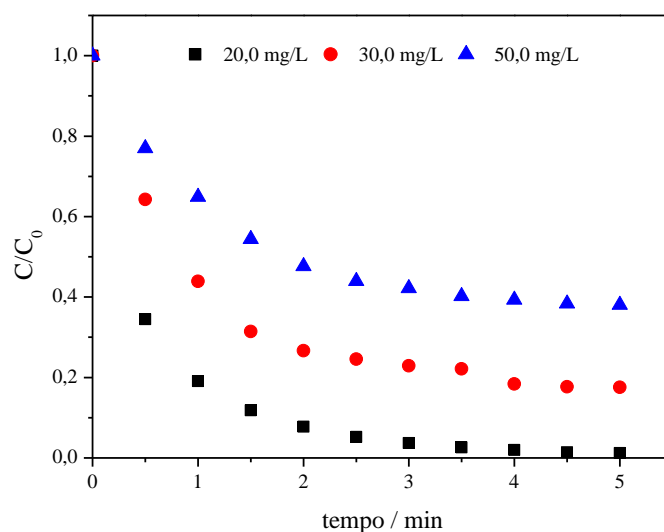


Figura 2. Efeito da concentração inicial do acetamiprido na degradação por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

APÊNDICE C – Efeito do pH na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni

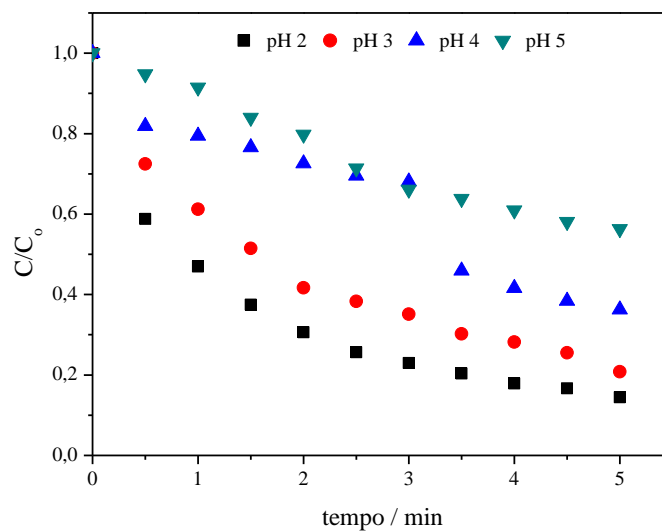


Figura 3. Efeito do pH na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

APÊNDICE D – Efeito da temperatura na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni

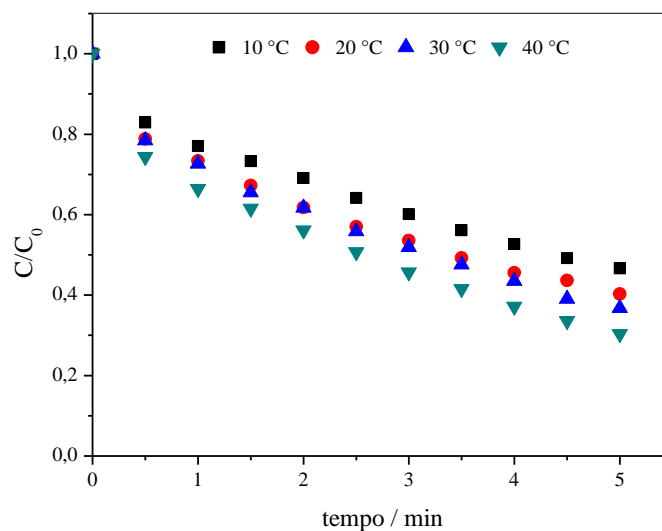


Figura 4. Efeito da temperatura na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3.

APÊNDICE E – Efeito do eletrólito (Na_2SO_4) na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni

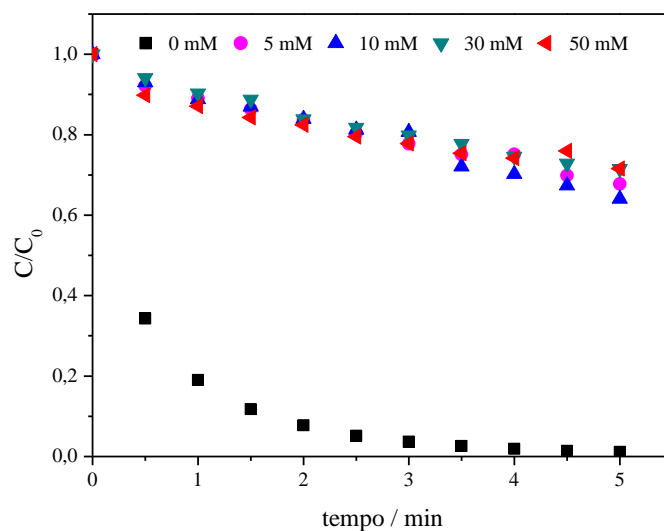


Figura 5. Efeito do eletrólito (Na_2SO_4) na degradação do acetamiprido por nanopartículas de Fe/Ni. Condições experimentais: $C_0 = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de Fe/Ni: $0,500 \text{ g L}^{-1}$; pH 3, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

APÊNDICE F – Efeito da dose de nZVC na degradação do corante RB4

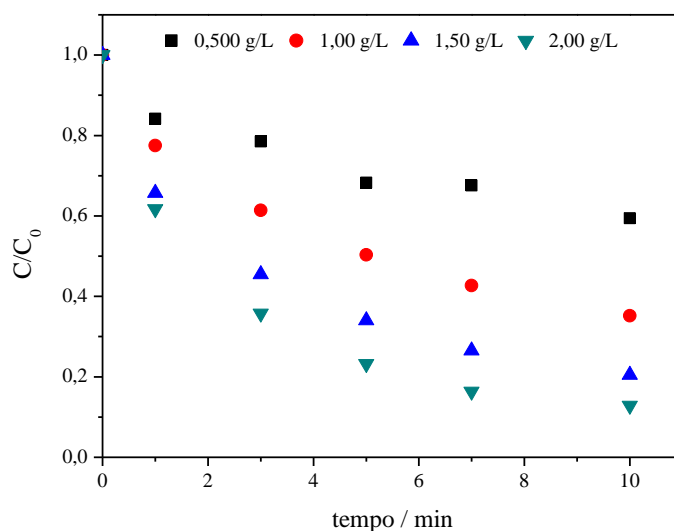


Figura 6. Efeito da dose de nZVC na degradação do corante RB4. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

APÊNDICE G – Efeito da concentração inicial do corante RB4 na degradação por nZVC

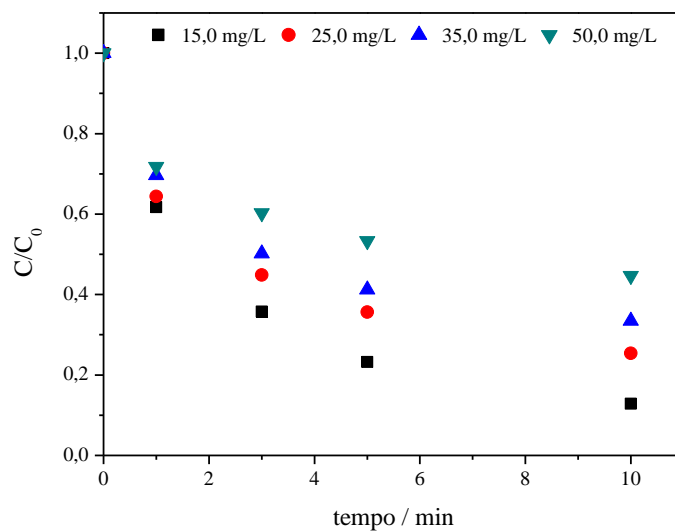


Figura 7. Efeito da concentração inicial do corante RB4 na degradação por nZVC. Condições experimentais: dose de nZVC = 2,00 g L⁻¹; T = 25 °C.

APÊNDICE H – Efeito do pH na degradação do corante RB4 por nZVC

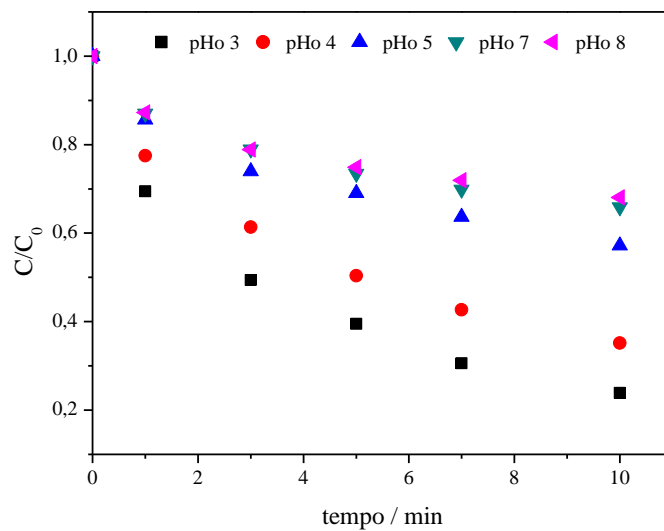


Figura 8. Efeito do pH na degradação do corante RB4 por nZVC. Condições experimentais: C₀ = 15,0 mg L⁻¹; dose de nZVC: 1,00 g L⁻¹; T = 25 °C.

APÊNDICE I – Efeito da temperatura na degradação do corante RB4 por nZVC

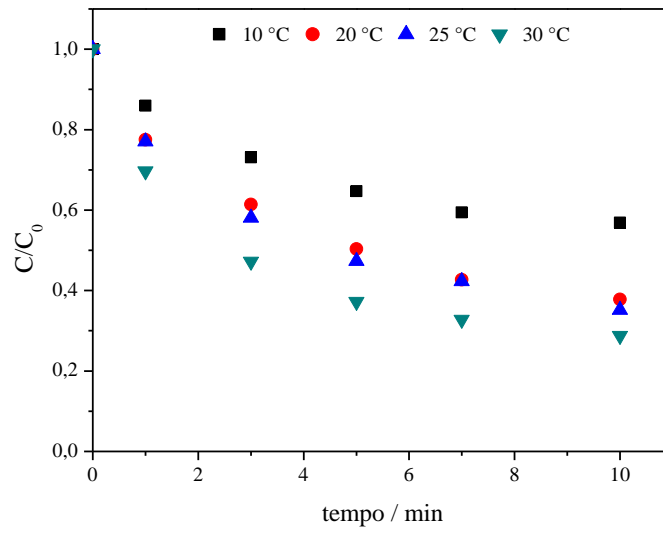


Figura 9. Efeito da temperatura na degradação do corante RB4 por nZVC. Condições experimentais: $C_0 = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de nZVC = $1,00 \text{ g L}^{-1}$.