

MAYRA APARECIDA NASCIMENTO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO REDUTIVA EM MEIO AQUOSO DO
HERBICIDA SULFENTRAZONA POR NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS
DE Fe/Ni**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2015

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

T

N244e
2015 Nascimento, Mayra Aparecida, 1989-
Estudo da degradação redutiva em meio aquoso do
herbicida sulfentrazone por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni /
Mayra Aparecida Nascimento. – Viçosa, MG, 2015.
xii, 79f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Claudio Ferreira Lima.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.72-79.

1. Produtos químicos agrícolas. 2. Herbicidas.
3. Degradação química. 4. Nanopartículas - Ferro.
5. Nanopartículas - Níquel. 6. Toxicidade. 7. *Daphnia similis*.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

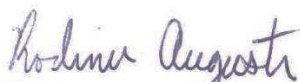
CDD 22. ed. 632.954

MAYRA APARECIDA NASCIMENTO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO REDUTIVA EM MEIO AQUOSO DO
HERBICIDA SULFENTRAZONA POR NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS
DE Fe/Ni**

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

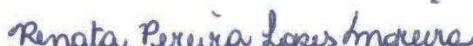
APROVADA: 20 de fevereiro de 2015.



Rodinei Augusti



Sergio Antonio Fernandes


Renata Pereira Lopes Moreira

Claudio Ferreira Lima
(Orientador)

Aos meus pais, Maria e Mauro, pelo apoio incondicional em todos os momentos e por tornarem possível meus estudos e formação profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter guiado meus passos durante essa jornada, dando-me forças para não desanimar, para persistir e atingir os meus objetivos, sem Ele nada disso teria se concretizado.

Aos meus pais e a minha irmã pelo amor, carinho e incentivo.

Ao Tiago pela compreensão apoio e companheirismo.

À toda a minha família, principalmente a minha tia Cidinha e minha vó Dona Fia pelo incentivo.

À todas as minhas amigas pela amizade sincera e companheirismo.

Aos professores Dr^a. Renata e Dr. Claudio pelos ensinamentos, orientação, paciência e pela confiança em mim depositada.

Aos companheiros de laboratório Adriana, Jean, Marina, Héryca, Lucas, Cristiana, Aline e Júlio pela ótima convivência e pela grande ajuda na execução deste trabalho.

Aos colegas de curso pelos bons e maus momentos compartilhados.

Ao Departamento de Meio Ambiente e Qualidade (DEMAQ) da CENIBRA S.A. na pessoa do coordenador de monitoramento ambiental, Msc. Leandro C. Dalvi e supervisor Msc. José Márcio Quintão pelos insumos fornecidos.

Ao Centro de Microscopia da UFMG por disponibilizar o equipamento e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela oportunidade de realizar o trabalho.

Aos professores Dr. Antônio Alberto (DFT-UFV), Dr. Rodinei (UFMG), Dr. Sergio (DEQ - UFV), Dr^a. Ann (DEC-UFV), Dr. Juraci (DBG-UFV).

À Bia, João Victor e Elisa pela ajuda e disponibilidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa (FAPEMIG) pelos recursos fornecidos.

À todos que de uma maneira ou de outra, possam ter contribuído para a execução desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Agroquímicos	1
1.1.1. Herbicida Sulfentrazone.....	4
1.2. Processos de tratamento de poluentes ambientais	6
1.2.1. Processos de tratamento envolvendo degradação reductiva	9
1.2.1.1. Nanopartículas Bimetálicas.....	14
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo Geral.....	22
2.2. Objetivos Específicos.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. Reagentes.....	23
3.2. Equipamentos.....	23
3.3. Preparo das soluções	24
3.4. Preparo das nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni e de nanopartículas metálicas de Fe ⁰ e Ni ⁰	24
3.5. Caracterização das nanopartículas.....	25
3.5.1. Microscopia Eletrônica.....	25
3.5.2. Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama	26
3.6. Determinação da degradação do herbicida sulfentrazone	26
3.6.1. Determinação dos parâmetros analíticos.....	26
3.7. Otimização do sistema de degradação da sulfentrazone	28
3.8. Estudos Cinéticos	29
3.8.1. Influência do pH do sistema no processo de degradação da sulfentrazone	29
3.8.2. Influência da massa de nanopartículas bimetálicas na degradação da sulfentrazone	30
3.8.3. Influência da temperatura do meio no processo de degradação da sulfentrazone	30

3.8.4. Influência do teor de níquel nas nanopartículas bimetálicas no processo de degradação da sulfentrazona.....	31
3.9. Quantificação dos íons ferro e níquel liberados no sistema após os processos de degradação.....	31
3.10. Elucidação dos produtos de degradação por Espectrometria de Massas	32
3.11. Comparação da eficiência de degradação da sulfentrazona por nanopartículas de Fe ⁰ de Ni ⁰ e de Fe/Ni.....	32
3.12. Reutilização das nanopartículas bimetálicas	33
3.13. Estudo de Toxicidade	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Caracterização da Nanopartículas	36
4.2. Determinação dos parâmetros analíticos	38
4.3. Monitoramento da degradação do herbicida sulfentrazona por CLAE-UV.....	40
4.4. Otimização do processo de degradação da sulfentrazona	41
4.5. Estudos Cinéticos	42
4.5.1. Influência do pH do meio no processo de degradação da sulfentrazona	44
4.5.2. Influência da massa das nanopartículas bimetálicas na degradação da sulfentrazona	47
4.5.3. Influência da temperatura do meio no processo de degradação da sulfentrazona	52
4.5.4. Influência do teor de níquel nas nanopartículas bimetálicas no processo de degradação da sulfentrazona.....	57
4.6. Quantificação dos íons Fe e Ni liberados ao final do processo de degradação redutiva	59
4.7. Elucidação dos produtos de degradação por Espectrometria de Massas	61
4.8. Degradação da sulfentrazona por nanopartículas de Fe ⁰ , Ni ⁰ e Fe/Ni...63	
4.9. Reutilização das nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni.....	64
4.10. Estudo de Toxicidade	66
5. CONCLUSÕES.....	69
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CLAE-UV – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Arranjo de Fotodiodos
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
DDT – Dicloro-Difenil-Tricloroetano
Ea – Energia de Ativação
EDS – Espectroscopia de raio-X de Energia Dispersiva
EPA – Environmental Protection Agency
FLT - Faixa linear de trabalho
IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
LD – Limite de Detecção
LQ –Limite de Quantificação
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
m/z – razão massa/carga
NB – Nanopartículas Bimetálicas
POA – Processos Oxidativos Avançados
PTFE - Politetrafluoretileno
UV – Ultra violeta

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Fórmula estrutural do herbicida sulfentrazone. 5
- Figura 2:** Esquema de tratamento de água subterrânea in situ por meio de uma barreira permeável contendo ferro. 10
- Figura 3:** Rotas de dealogenação de organohalogenados (representado pelo RCl) por Fe^0 em meio aquoso. a) redução direta na superfície do metal; b) redução através do íon Fe^{2+} e c) redução por hidrogênio. Adaptada de Pereira; Freire (2005). 12
- Figura 4:** Estrutura das nanopartículas bimetálicas: a) núcleo-concha, b) subgrupos segregados, c) mistos e d) estrutura multiconchas. Adaptada de Ferrando; Jellinek; Johnston (2008). 15
- Figura 5:** Esquema do mecanismo de dealogenação utilizando Fe/Ni. O ferro sofre corrosão transferindo elétrons para regiões com Ni que adsorvem e reduzem íons hidrogênio. A ligação R-Cl é quebrada através da transferência de hidrogênio. Adaptado de Bettina Schrick et al. (2002). 19
- Figura 6:** Microscópio Eletrônico de Transmissão. 25
- Figura 7:** Banho termocriostático utilizado nos experimentos para controle de temperatura. 28
- Figura 8:** *Daphnia similis*. Fonte: Laboratório de Ensaios Biológicos e Ambientais - LEBA (SILVA, 2014). 34
- Figura 9:** A) Fotomicrografia das nanopartículas de Fe/Ni por Microscopia Eletrônica de Transmissão com tamanho de 500 nm; B) Ampliação de 10 vezes da imagem A; C) Ampliação de 25 vezes da imagem A. 36
- Figura 10:** Espectro de Raio X de Energia Dispersiva das nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni. 37
- Figura 11:** Curva analítica preparada a partir de soluções de sulfentrazone na faixa de concentrações: $2,58 \times 10^{-7}$ a $5,17 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, analisadas por CLAE-UV. 38
- Figura 12:** Gráfico da razão área do pico/concentração versus concentração em escala logarítmica para o herbicida sulfentrazone. 39
- Figura 13:** Cromatogramas da sulfentrazone em diferentes intervalos de tempo. Condições experimentais: [sulfentrazone]₀ = $2,58 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹; volume de solução = 200 mL, massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g; pH = 4, tempo de reação de 30 minutos, temperatura do meio = 25,0°C. 40
- Figura 14:** Porcentagem de degradação do herbicida sulfentrazone em diferentes intervalos de tempo para diferentes sistemas. Sistema 1: meio aeróbio sem ajuste do pH; Sistema 2: meio anaeróbio; Sistema 3: meio

aeróbio tamponado; Sistema 4: meio aeróbio em pH = 3 e experimento controle (sem adição de nanopartículas de Fe/Ni). Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g; tempo de reação de 60 minutos; temperatura do meio = 25,0 °C. 41

Figura 15: Porcentagem de degradação da sulfentrazona em função do tempo reacional para diferentes valores de pH. **Gráfico interno:** Porcentagem da degradação da sulfentrazona em função do pH no tempo reacional de 30 minutos. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g; tempo de reação de 60 minutos; temperatura do meio = 25,0 °C. 45

Figura 16: Concentração de sulfentrazona remanescente/Concentração de sulfentrazona inicial em função do tempo reacional para diferentes massas de nanopartículas: 0,0500; 0,1000; 0,2000; 0,4000; 0,6000 e 0,8000 g. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; temperatura do meio = 25,0 °C. 48

Figura 17: Porcentagem de degradação da sulfentrazona em função da massa de NB em 30 minutos de reação. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; temperatura do meio = 25,0 °C. 48

Figura 18: $\ln[\text{sulfentrazona}]/[\text{sulfentrazona}]_0$ em função do tempo para diferentes massas de nanopartículas bimetálicas. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 minutos; temperatura do meio = 25,0 °C. 49

Figura 19: k_{obs} em função da massa de nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 min; temperatura = 25,0 °C. 51

Figura 20: $\ln[\text{sulfentrazona}]/[\text{sulfentrazona}]_0$ em função do tempo para diferentes temperaturas. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 minutos; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g. 53

Figura 21: k_{obs} em função da temperatura. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 minutos; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g. 54

Figura 22: $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ para cálculo da energia de ativação da degradação da sulfentrazona por NB de Fe/Ni. 55

Figura 23: $\ln[\text{sulfentrazona}]/[\text{sulfentrazona}]_0$ em função do tempo para diferentes razões molares de Fe/Ni. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0;

tempo de reação = 30 min; massa de NB de 0,2000 g; temperatura do meio = 25,0 °C. 57

Figura 24: K_{obs} em função da razão molar Fe/Ni na composição das nanopartículas. Condições experimentais: $[sulfentrazona]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 min; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g; temperatura do meio = 25,0 °C. 59

Figura 25: Cromatogramas obtidos por CG-EM. a) Padrão de sulfentrazona, $2,58 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. b) Alíquota de reação. Condições experimentais: $[sulfentrazona]_0 = 2,58 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 100 mL; massa de NB de Fe/Ni = 1,0000 g; pH = 4; tempo de reação de 15 minutos; temperatura do meio = 25,0 °C. 61

Figura 26: Espetros de massas correspondentes aos picos cromatográficos (CG-EM) dos produtos de degradação da sulfentrazona por NB: a) Pico 1; b) Pico 2. Espectro de massas do pico cromatográfico da sulfentrazona c) Pico 3. 62

Figura 27: Porcentagem de degradação da sulfentrazona por nanopartículas de Fe^0 , Ni^0 , Fe/Ni e para um controle (sistema sem adição de nanopartículas). Condições experimentais: $[sulfentrazona]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; massa de nanopartículas = 0,2000 g de Fe^0 ou Ni^0 ou Fe/Ni; pH = 4,0; tempo de tratamento = 30 min, temperatura do meio = 25,0 °C. 63

Figura 28: Degradação da sulfentrazona por NB de Fe/Ni reutilizadas. Condições experimentais: $[sulfentrazona]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, volume de solução = 200 mL, pH = 4,0, tempo de reação = 30 minutos, massa de NB de Fe/Ni reutilizada = 0,2000 g, temperatura do meio = 25,0°C. Os coeficientes de variação de todos os pontos foram menores que 5%. 65

Figura 29: Percentual de sobrevivência da *Daphnia similis* para as diluições de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% da sulfentrazona $2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 66

Figura 30: Percentual de sobrevivência da *Daphnia similis* para os produtos de degradação da sulfentrazona após o tratamento com as NB de Fe/Ni e para a o meio reacional em diferentes diluições: 6,25; 12,5; 25,0; 50,0 e 75%. ... 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados.	23
Tabela 2: Equipamentos utilizados.	23
Tabela 3: Resumo dos ensaios de toxicidade realizados.	35
Tabela 4: Faixa Linear de Trabalho (FLT), equação da reta da curva analítica, coeficiente de determinação (r^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).	39
Tabela 5: k_{obs} para um modelo de pseudo-primeira ordem da reação de degradação redutiva da sulfentrazona por diferentes massas de nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni e coeficiente de determinação obtidas pela regressão linear dos pontos experimentais.	52
Tabela 6: k_{obs} para um modelo de pseudo-primeira ordem e coeficientes de determinação da reação de degradação redutiva da sulfentrazona variando-se a temperatura.	54
Tabela 7: k_{obs} para um modelo de pseudo-primeira ordem e coeficientes de determinação da degradação da sulfentrazona por NB de Fe/Ni com diferentes teores de níquel.	58
Tabela 8: Valores de $CE(I)50_{48h}$ para os testes de toxicidade aguda com a <i>Daphnia similis</i> para o herbicida sulfentrazona, para os produtos de degradação da sulfentrazona após a degradação por NB e o para o meio reacional.	67

RESUMO

NASCIMENTO, Mayra Aparecida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Estudo da degradação redutiva em meio aquoso do herbicida sulfentrazone por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni.** Orientador: Claudio Ferreira Lima.

Nos últimos anos, o consumo de agroquímicos tem se tornando cada vez maior, e apesar de necessários, estes compostos podem colocar em risco a saúde humana e o meio ambiente. Nesse contexto, a degradação redutiva usando nanopartículas bimetálicas (NB) tem se apresentado como uma alternativa atraente na remediação de diversos tipos de poluentes. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo geral realizar estudos da degradação do herbicida sulfentrazone utilizando NB constituídas de Fe/Ni. Inicialmente, as NB foram produzidas via processos redutivos e caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia de Raio-X de Energia Dispersiva e Espectroscopia de Absorção Atômica, sendo obtidas NB de tamanho inferior a 20 nm. Posteriormente, ensaios foram realizados para otimizar a reação, sendo avaliados os parâmetros que poderiam influenciar o sistema como atmosfera de nitrogênio, pH (controle de pH e sistema tampão) e massa das NB. A eficiência do processo foi monitorada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Os melhores resultados foram obtidos quando utilizou-se controle de pH em 4,0 e massa de 0,2000 g de NB, obtendo-se uma degradação de aproximadamente 100 % em apenas 30 minutos de reação. Estudos cinéticos foram realizados, cujos resultados revelaram que a reação seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, com uma mudança de mecanismo, sendo observado um aumento da velocidade de degradação à medida que a massa das NB, temperatura do sistema e teor de níquel na composição dos nanomateriais eram aumentados. A eficiência de degradação foi muito maior quando se utilizou os compósitos de Fe/Ni ($\approx 100\%$) em relação ao Fe^0 ($\approx 9\%$) e ao Ni^0 ($\approx 8\%$). Verificou-se que as NB podem ser reutilizadas sem prejuízo da eficácia de degradação por um ciclo. Finalmente, estudos de toxicidade utilizando-se *Daphnia similis* mostraram a formação de produtos menos tóxicos que o composto original.

ABSTRACT

NACIMENTO, Mayra Aparecida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2015. **Study of sulfentrazone herbicide degradation by bimetallic nanoparticles of Fe/Ni.** Adviser: Claudio Ferreira Lima.

In recent years, the consumption of agrochemicals has enlarged increasingly, although their necessity, these compounds can endanger the human health and the environment. In this context, the reductive degradation using bimetallic nanoparticles (BN) has emerged as an attractive alternative in the remediation of several pollutants types. On the above, the present work aimed to conduct studies about the sulfentrazone herbicide degradation using NB consisting of Fe/Ni. Initially, the NB were produced via reductive processes and characterized by Transmission Electron Microscopy, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and Atomic Absorption Spectroscopy, BN smaller than 20 nm were obtained. Subsequently, tests were carried out in order to optimize the reaction, and all the parameters that could influence the system, as a nitrogen atmosphere, pH (pH control and buffer system) and BN mass, were evaluated. The process efficiency was monitored by high-performance liquid chromatography. The best results were obtained when it was used the pH control at 4.0 and 0.2000 g of BN mass, resulting in a deterioration of approximately 100% in only 30 minutes of reaction. Kinetic studies were conducted, and the results revealed that the reaction followed a pseudo-first order kinetics with a mechanism change. Thus, it was observed an increase in degradation rate as the BN mass, system temperature and nickel content in the nanomaterials composition. The degradation efficiency was much greater when composites Fe/Ni ($\approx 100\%$) were used compared to Fe^0 ($\approx 9\%$) and Ni^0 ($\approx 8\%$). It was found that NB can be reused without effectiveness loss of a cycle degradation. Finally, toxicity studies using *Daphnia similis* showed the formation of products less toxic than the original compound.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Agroquímicos

O crescimento acelerado da população mundial ao longo dos anos faz com que haja uma grande demanda por alimentos e, desta forma, o uso de agroquímicos torna-se cada vez mais indispensável no controle de pragas e doenças em sistemas de produção agrícolas, possibilitando maior produtividade e maior retorno econômico (SILVA FILHO, 2009).

Agroquímicos por definição, quer dizer o mesmo que agrotóxico, defensivo agrícola, pesticida, biocida ou praguicida (VELASCO;CAPANEMA, 2006). O Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7.802/1989, em seu artigo 1º, inciso IV, define os agrotóxicos e afins:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Estes produtos começaram a se difundir no Brasil na década de 50, com o uso do DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), que, pelo fato de apresentar baixo custo e ser muito eficiente, foi muito utilizado no combate a pragas. Devido ao seu grande sucesso, outros compostos organossintéticos foram produzidos (SOARES, 2010).

Mediante o uso indiscriminado do DDT, pesquisas realizadas revelaram os efeitos nocivos desta molécula à saúde humana como o fato de ser acumulativo nos tecidos gordurosos, podendo aumentar o risco de câncer e danos genéticos, não atingia apenas pragas, mas também inúmeras outras espécies e poderia migrar para locais distantes de sua origem através de espécies contaminadas. Diante disso, alguns compostos potencialmente poluentes e não só o DDT tiveram seu uso restringido ou proibido, tais como Aldrin, Clordano, Dieldrin, Dioxinas, Eldrin, Furanos, Heptacloro, Hexaclorobenzeno, Mirex, Bifenilas policloradas e Toxafeno (SOARES, 2010).

Novos agroquímicos como organofosforados e carbamatos passaram a ser utilizados, sendo estes bem menos persistentes no meio ambiente, porém mais tóxicos aos vertebrados por possuir grande ação neurotóxica. Na década de 70 foram lançados os piretróides, que são menos suscetíveis a contaminação devido a uma menor dose do produto ativo, menos tóxicos do ponto de vista agudo e em geral, mais caros que os organofosforados (SOARES, 2010).

Apesar dos danos causados ao meio ambiente e a saúde humana, a aplicação de agroquímicos é a principal forma de se combater pragas, doenças e plantas daninhas na agricultura, desta forma, a produção de alimentos no Brasil e no mundo está cada vez mais dependente do uso destes compostos. Vale ressaltar que a utilização destes produtos no Brasil dobrou entre os anos de 2005 e 2011, tornando o país o maior consumidor de agrotóxicos no mundo (RIGOTTO *et al.*, 2012).

Nos últimos dez anos o mercado mundial de defensivos agrícolas teve um crescimento de 93%, enquanto que o mercado brasileiro teve um crescimento de 190%. No segundo semestre de 2010 e o primeiro semestre de 2011, o mercado nacional de agrotóxico movimentou 936 mil toneladas de produtos. Os herbicidas, representaram 45% do total de agrotóxicos comercializados. Os fungicidas responderam por 14% do mercado nacional, os inseticidas 12% e as demais categorias de agrotóxicos por 29% (ANVISA; UFPR, 2014).

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com sua formulação, modo de ação, estrutura química e, principalmente, podem ser classificados quanto ao seu emprego como: inseticidas (combater pragas), herbicidas (combater ervas daninhas), fungicidas (combater fungos), acaricidas (combater acarinos), moluscicidas (combater lesmas), raticidas (combater ratos), entre outros (BRUM, 2012; EMBRAPA, 2014). Estes compostos são classificados pelo IBAMA em quatro níveis de “potencial de periculosidade ambiental” (IBAMA, 2014):

- Classe I – produto altamente perigoso ao meio ambiente;
- Classe II – produto muito perigoso ao meio ambiente;
- Classe III – produto perigoso ao meio ambiente;

- Classe IV – produto pouco perigoso ao meio ambiente.

A utilização excessiva e desordenada desses produtos químicos pode acarretar uma série de problemas ambientais e também à saúde humana sendo que alguns tipos de agrotóxicos podem causar danos aos sistemas gastrointestinal e respiratório, câncer e problemas no desenvolvimento fetal (MARTINS, 2013).

Muitos agrotóxicos podem representar uma ameaça toxicológica gradual, tendo em vista que muitos destes compostos, geralmente, são persistentes no meio ambiente, sendo altamente móveis, e alguns possuindo propriedades carcinogênicas e mutagênicas (MARTINS, 2013).

Quando presentes no solo, podem sofrer processos físicos e químicos tais como retenção, lixiviação, volatilização, fotodegradação, degradação (química e microbiológica), escoamento superficial e absorção pelas plantas, os quais são responsáveis pelo destino destas moléculas no ambiente (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

A quantidade de herbicidas que se movem para fora da área de aplicação depende das propriedades físico-químicas destas moléculas e das características do local de aplicação (CARTER, 2000).

A contaminação das águas subterrâneas pode se dar através da lixiviação ao longo do solo, que ocorre devido à infiltração da água da chuva no mesmo, levando com ela os agrotóxicos. Estes processos dependem de alguns fatores tais como: solubilidade dos defensivos agrícolas em água, sorção no solo, pH do solo, tempo de meia-vida do agroquímico, teor de água do solo, a topografia ou declividade da área, a intensidade da chuva ou irrigação e o manejo do solo (OLIVEIRA, BRIGHENTI, 2011).

Monquero et al. (2010) avaliaram a lixiviação da sulfentrazona e imazapic no solo através da simulação de chuva de 40 e 80 mm, em diferentes profundidades e diferentes valores de pH de um Latossolo Vermelho Distroférico e Latossolo Vermelho Distrófico, sendo observado que a lixiviação dos herbicidas foi mais intensa em quantidades maiores de chuva simulada.

A contaminação das águas superficiais pode ocorrer pelo escoamento superficial do solo pela água de enxurrada que movimentam os sedimentos das

áreas agrícolas, inclusive os agroquímicos, podendo chegar à superfície dos rios, lagos, córregos, açudes e terrenos com declividade baixa (SILVA FILHO, 2009), e também pode ocorrer devido à disposição final inadequada de embalagens destas substâncias e de utensílios agrícolas bem como a lavagem desses materiais (MARTINS, 2013).

Os herbicidas podem sofrer processos de degradação, sendo esses referentes a modificações na natureza química da molécula que pode ocorrer através de processos biológicos como a degradação microbiológica e por processos químicos tais como, hidrólise, oxirredução, formação de sais insolúveis em água, formação complexos químicos e a fotodecomposição (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). De modo geral, estes processos reduzem os níveis de resíduos destes compostos no ambiente devido à quebra das moléculas, de forma biótica ou abiótica, sendo que na maioria das vezes os subprodutos de degradação tornam-se menos tóxicos que o composto original (BRUM, 2012).

1.1.1. Herbicida Sulfentrazone

O sulfentrazone [N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il] fenil] metanosulfonamida] (Figura 1) é um herbicida, que pode ser aplicado em pré-emergência, isto é, aplicado imediatamente após o plantio ou semeadura das culturas (ANVISA, 2014; RODRIGUES; ALMEIDA, 2005). Este composto é muito utilizado no combate à plantas daninhas mono e dicotiledôneas nas culturas de abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, fumo e soja (ANVISA, 2014; RODRIGUES; ALMEIDA, 2005).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, o sulfentrazone possui classificação toxicológica Classe I, isto é, extremamente tóxico (ANVISA, 2014). Sua solubilidade em meio aquoso varia de acordo com o pH do meio, sendo de 110 mg.L⁻¹ em pH 6,0; 780 mg.L⁻¹ em pH 7,0 e 1600 mg.L⁻¹ em pH 7,5 (FMC Corporation, 1995). Apresenta pKa igual a 6,56 e Kow (coeficiente de partição octanol-água) igual a 1,48, densidade igual a 1,21 g.mL⁻¹ a 25 °C e pressão de vapor igual a 1×10⁻⁹ mm Hg a 25 °C

(RODRIGUES; ALMEIDA, 2005). No solo, este composto apresenta um alto potencial de persistência e alta mobilidade, e pelo fato de apresentar um forte potencial de lixiviação, pode atingir águas subterrâneas (EPA, 1997). O tempo de meia vida da sulfentrazone no solo varia de acordo com as condições edafoclimáticas locais, sendo estimada entre 110 e 280 dias (VIVIAN *et al.*, 2006).

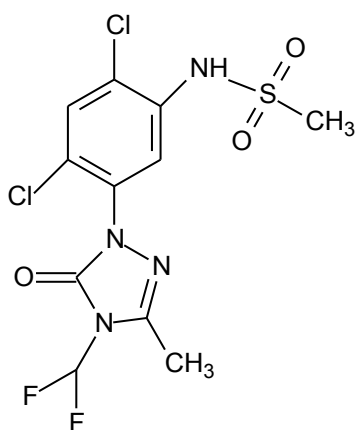


Figura 1: Fórmula estrutural do herbicida sulfentrazone.

Por ser um herbicida ácido, a sulfentrazone possui a tendência de se ionizar em soluções aquosas gerando ânions. Dessa forma quando o pH é menor que sua constante de dissociação (pKa), o sulfentrazone será predominante na forma molecular (neutra), e se o pH for maior que a constante de dissociação, o sulfentrazone predominará na forma aniônica (dissociada) (MARTINEZ *et al.*, 2008).

O sulfentrazone quando aplicado no solo, controla as plantas daninhas através do processo de oxidação da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX). Esse processo tem início quando o herbicida é absorvido pelas plantas daninhas sendo transportado até o ponto de ação onde a enzima PROTOX é inibida na presença de luz solar. Essa enzima atua na biossíntese da clorofila e quando é inibida resulta na formação de oxigênio livre que causa a peroxidação de lipídeos da membrana celular e por consequência ruptura da mesma. Essa peroxidação dos lipídeos leva a desidratação rápida, perda

da clorofila e carotenoides do tecido vegetal causando necrose e morte das plantas suscetíveis (OLIVEIRA JR, 2001).

1.2. Processos de tratamento de poluentes ambientais

Nas últimas décadas os problemas ambientais tem se agravado devido ao uso e/ou descarte inadequados de contaminantes químicos, causando riscos à saúde humana, assim como a fauna e flora. Desta forma, as legislações ambientais vem se tornando mais restritivas, principalmente com relação a contaminação aquática.

Segundo Arruda (2005) a poluição das águas subterrâneas e superficiais podem ocorrer por diversas formas tais como: uso inadequado de agroquímicos que podem sofrer lixiviação ou carreamento superficial por meio da chuva; disposição de resíduos tóxicos no solo que podem atingir os lençóis freáticos; lançamento diretamente nos cursos d'água de esgoto doméstico e/ou poluentes provenientes das indústrias e através de materiais em suspensão e fezes de animais provenientes da drenagem de áreas urbanas e agrícolas.

Muitas formas de tratamento físico-químicos utilizados como processos de adsorção, coagulação, e precipitação, não degradam ou eliminam os poluentes, apenas os transferem para uma outra fase, desta forma o problema do ponto de vista ambiental continua persistindo (SOEIRA, 2007; PEREIRA; FREIRE, 2005).

Os sistemas baseados em tratamento biológico com lodo ativado é bastante utilizado na degradação de compostos orgânicos. Neste processo, o efluente é colocado em contato com o ar e com microorganismos tais como bactérias, fungos, protozoários e outros. Em princípio, os compostos orgânicos são oxidados, seguido por um processo de sedimentação (FREIRE *et al.*, 2000). O lodo formado no processo se apresenta na forma de flocos e é composto pelos microorganismos, o qual o excesso deve ser removido do sistema e submetido a um processo de estabilização para uma destinação final (RIZZO, 2005).

Em compostos como organoclorados e nitroaromáticos o lodo ativado atua apenas transferindo estes poluentes de fase, pois estas moléculas não podem ser degradadas de forma eficaz pelos microorganismos, desta forma, os compostos permanecem adsorvidos nos flocos do lodo gerando um novo problema de disposição final deste material contaminado (PEREIRA; FREIRE, 2005).

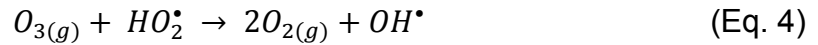
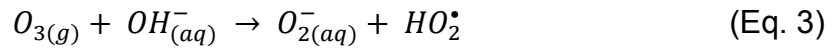
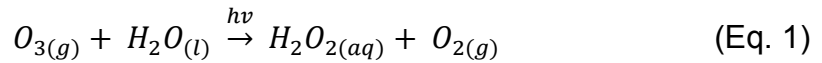
Compostos menores e com estruturas mais simplificadas como compostos alifáticos e aromáticos simples como a anilina, fenol, naftalina tendem a ter uma degradabilidade maior em relação a compostos com estrutura química mais complexa como compostos contendo $-SO_3H$, $-NO_2$, $-X$ que são mais difíceis de serem degradados (RIZZO, 2005).

As desvantagens deste tipo de tratamento é a produção em grande volume de lodo (FREIRE *et al.*, 2000; KUNZ *et al.*, 2002), o fato dele ser susceptível a composição do efluente (carga de choque) (KUNZ *et al.*, 2002), necessitar de condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes além de não degradar efetivamente muitos tipos de compostos como organoclorados e nitroaromáticos (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Processos como a incineração são indicados, principalmente, para o tratamento de resíduos sólidos, levando o poluente orgânico a oxidação em elevadas temperaturas, porém pode haver a formação de subprodutos mais tóxicos que o de origem. Uma outra desvantagem consiste na incineração de resíduos aquosos, pois seriam necessárias temperaturas muito elevadas para a vaporização do contaminante (MARTINS, 2013).

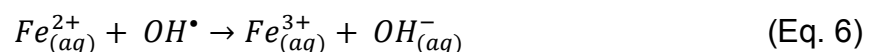
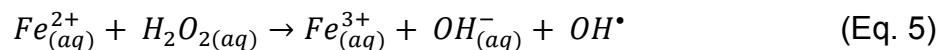
Uma outra forma de tratamento que vem sendo utilizada com grande êxito na remoção de diversos compostos são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que apresentam a grande vantagem de ser um tratamento destrutivo, ou seja, o poluente é degradado e/ou mineralizado. O processo pode ser utilizado na degradação de poluentes tóxicos e persistentes, como os organoclorados e derivados de petróleo (RIZZO, 2005). Os POA são processos que se baseiam na formação de espécies altamente reativas, principalmente radicais hidroxila (OH^*), que levam à degradação e/ou mineralização do contaminante (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Os radicais hidroxila podem ser provenientes de oxidantes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (MARTINS, 2013). O ozônio na presença de radiação ultravioleta (UV), pode gerar H_2O_2 que é decomposto em OH^\bullet . Na ausência de UV, pode ocorrer a formação do radical secundário hidroperoxila (HO_2^\bullet) que pode reagir novamente com o ozônio formando o radical OH^\bullet de acordo com as Equações 1 a 4 (KUNZ *et al.*, 2002):



O radical OH^\bullet pode reagir com o poluente de três formas: através da retirada de hidrogênio da molécula do poluente; transferência direta de elétrons do radical OH^\bullet para o poluente ou através da adição radicalar (KUNZ *et al.*, 2002).

Um outro POA muito utilizado é o processo Fenton, que consiste na reação entre o H_2O_2 e um íon metálico na geração do radical hidroxila conforme demonstrado na Equação 5, sendo o íon metálico mais utilizado o Fe^{2+} (RIZZO, 2005). Vale ressaltar que a utilização de ferro em excesso pode diminuir a eficiência da reação, tendo em vista que este pode reagir com o radical OH^\bullet gerando o íon hidroxila (OH^-) (RIZZO, 2005).



Os processos oxidativos avançados, entretanto, são processos relativamente caros, apresentam limitações para utilização em grande escala

e não são eficazes na degradação de compostos com centros deficientes em elétrons como, por exemplo, compostos nitrogenados e halogenados, sendo os processos redutivos mais eficazes para estas moléculas principalmente nas primeiras etapas do processo de degradação (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Devido às limitações geradas pelos tipos de tratamentos já existentes, como mencionado anteriormente, e a ineficiência na eliminação de alguns tipos de compostos, percebe-se uma necessidade de estudos que envolvam outras tecnologias. Neste contexto, os processos redutivos mediados por metais de valência zero tem se apresentado como processos eficientes na degradação de diversos compostos.

1.2.1. Processos de tratamento envolvendo degradação redutiva

Os processos redutivos fundamentam-se basicamente em reações com metais de valência zero em meio ácido (PAVANELLI, 2010). Uma das vantagens dos processos redutivos, é o fato de não produzirem resíduos que venham a necessitar de uma futura disposição como a adsorção, tratamento com lodo ativado ou ainda, precipitação química, sendo que muitas vezes o produto de degradação gerado é menos tóxico que o composto de origem.

Diversos metais, tais como platina, estanho, zinco e ferro vem sendo utilizados em processos de degradação redutiva de poluentes, sendo o ferro o que mais se destaca (PEREIRA; FREIRE, 2005), podendo ser utilizado no tratamento de diversas substâncias tais como corantes (FAN *et al.*, 2009), nitrato (YANG; LEE, 2005), *p*-nitrofenol (LAI *et al.*, 2013; SOEIRA, 2007), cromo VI (SHI; ZHANG; CHEN, 2011), antibióticos como amoxicilina e ampicilina (GHAUCH; TUQAN; ASSI, 2009), éteres difenil-polibromados (SHIH; TAI, 2010), hexaclorobenzeno (SHIH; HSU; SU, 2011).

Uma das formas mais representativas de aplicação dos processos redutivos envolvendo ferro metálico (Fe^0), é a utilização de barreiras permeáveis reativas, que são utilizadas na degradação de compostos *in situ* presentes na água que passa por ela (ARRUDA, 2005). As barreiras são instaladas em todo o trajeto de escoamento da água contaminada, podendo

ser instaladas como unidades permanentes, semi-permanentes ou substituíveis (RTDF, 2014).

Como pode ser observado na Figura 2, a água contaminada pode se infiltrar na terra, chegando aos lençóis freáticos e contaminando-os. Ao passar através da barreira, os poluentes reagem com ferro metálico resultando, portanto, em uma água descontaminada.

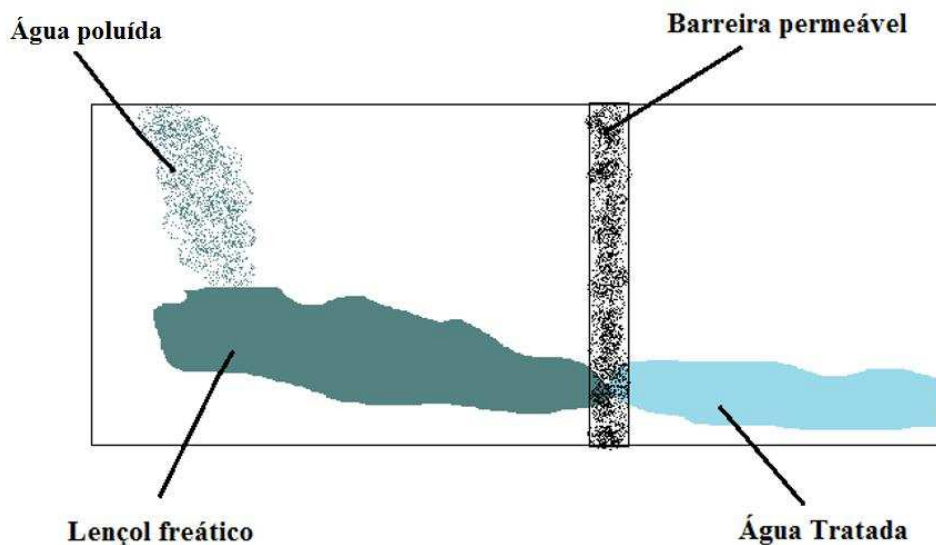


Figura 2: Esquema de tratamento de água subterrânea *in situ* por meio de uma barreira permeável contendo ferro.

Um exemplo desse tipo de aplicação foi desenvolvido por Gillham (1996), que utilizaram uma parede permeável constituída por areia e ferro metálico na forma de pequenos grânulos, para a degradação de compostos orgânicos clorados voláteis presentes em águas subterrâneas. Durante o processo, a água contaminada passava pela parede permeável onde ocorria uma interação entre os poluentes e o Fe^0 , promovendo a dealogenação do mesmo, obtendo-se, portanto, a descontaminação da água (PEREIRA; FREIRE, 2005).

O ferro é o metal mais utilizado em processos de redução pois é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, correspondendo a cerca de 6,2% em peso da crosta terrestre (LEE, 1999). É um constituinte natural

do solo e das rochas, ocorrendo em uma pequena parte no estado livre com origem meteorítica, e a maior parte aparece combinada com outros elementos formando os minérios de ferro, cujos principais são a magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), limonita (Fe_2O_4) e a siderita ($FeCO_3$) (RAMOS, 2010). Além disso, é de fácil obtenção, baixo custo e não é tóxico (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOEIRA, 2007).

A utilização do ferro no tratamento de poluentes se deve ao fato dele sofrer corrosão, atuando como doador de elétrons para substâncias com centros deficientes em elétrons. Por apresentar um potencial de redução igual a -0,44 V para o par redox Fe^0/Fe^{2+} (ARRUDA, 2005; SOEIRA, 2007), o ferro é um agente redutor relativamente forte comparado a uma série de substâncias como organoclorados, carbonatos, íon hidrogênio, sulfato, oxigênio e nitroaromáticos (PEREIRA; FREIRE, 2005).



O processo de redução na presença do Fe^0 é muito utilizado na degradação de organohalogenados, e pode ocorrer de três formas distintas, como pode ser visto no esquema da Figura 3.

Compostos organohalogenados como os organoclorados, encontram-se adsorvidos na superfície metálica e podem sofrer dealogenação através da transferência direta de elétrons do ferro ao substrato (Figura 3a). Neste processo, os halogênios presentes na molécula são substituídos por átomos de hidrogênio com a liberação dos íons haletos. Os organohalogenados também podem reagir com o Fe^{2+} , produzido pela corrosão do ferro metálico em meio aquoso, através da transferência de elétrons formando a espécie Fe^{3+} (Figura 3b) e, finalmente, pode sofrer hidrogenação pelo H_2 formado no processo (Figura 3c) (PEREIRA; FREIRE, 2005; RIZZO, 2005).

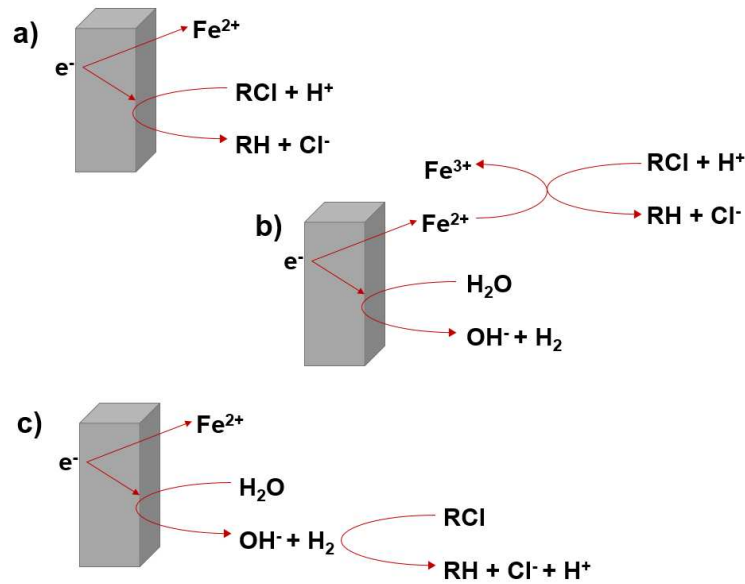
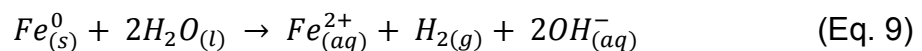
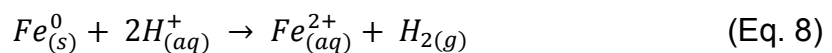


Figura 3: Rotas de dealogenação de *organohalogenados* (representado pelo RCl) por Fe^0 em meio aquoso. a) redução direta na superfície do metal; b) redução através do íon Fe^{2+} e c) redução por hidrogênio. Adaptada de Pereira; Freire (2005).

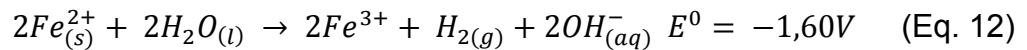
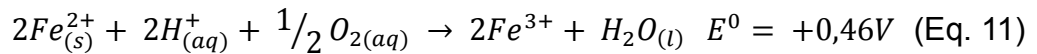
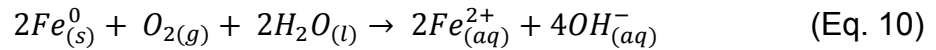
A oxidação do ferro em meio aquoso, pode ser considerada como um processo eletroquímico, onde a oxidação do ferro constitui a semi-reação anódica e a semi-reação catódica varia de acordo com a espécie receptora de elétrons no meio (PEREIRA, FREIRE, 2005; SOEIRA, 2007; YANG; LEE, 2005).

Em meio aquoso na ausência de oxigênio os íons H^+ e a H_2O são os aceptores de elétrons, tendo como produtos da reação as espécies H_2 e OH^- , respectivamente, como representado nas Equações 8 e 9 (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOEIRA, 2007).



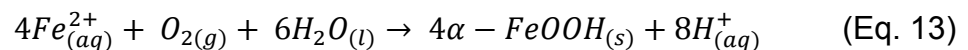
Em meio aquoso aeróbio, o oxigênio é o principalceptor de elétrons tendo como produto íons OH^- como pode ser visto na Equação 10 (ARRUDA, 2005; PEREIRA; FREIRE, 2005; SOEIRA, 2007).

O íon Fe^{2+} é a principal espécie gerada à partir do processo de corrosão do ferro, o qual pode sofrer oxidação formando o íon Fe^{3+} , como pode ser observado nas Equações 11 e 12 (CRANE; SCOTT, 2012).



Na ausência ou na presença de oxigênio, há um aumento do pH se o meio estiver fracamente tamponado, sendo este aumento mais pronunciado quando o oxigênio se faz presente, como pode ser observado na estequiometria das Equações 9 e 10 (ARRUDA, 2005).

O aumento do pH do meio, leva à formação de óxidos e/ou hidróxidos de ferro, podendo também haver formação de um precipitado gelatinoso de óxido de ferro hidratado $Fe_2O_3(H_2O)_n$ de coloração castanho avermelhado (LEE, 1999; SOEIRA, 2007). Em sistema aeróbio, com excesso de oxigênio, pode ocorrer a formação de precipitado de α -FeOOH, como pode ser visto na Equação 13 (SOEIRA, 2007).



Outros precipitados como $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH e $Fe_5HO_8.4H_2O$ podem ser formados durante o processo de oxidação do Fe^0 e do Fe^{2+} em meio aquoso (CRANE; SCOTT, 2012). Tais precipitados podem se depositar na superfície das partículas do ferro metálico, com formação de uma camada protetora.

A camada de óxido e/ou hidróxido formada sobre a superfície do Fe^0 durante a reação, diminui a eficácia do mesmo no processo de degradação (FANG *et al.*, 2011; TIAN *et al.*, 2009), pois ocorre uma passivação da

superfície diminuindo ou impedindo a transferência de elétrons ao substrato. Como a redução dos poluentes ocorrem principalmente na superfície do ferro metálico, partículas em tamanho nanométrico tem sido produzidas para aumentar a eficiência no processo de degradação devido à sua grande área superficial (FANG *et al.*, 2011).

Apesar da grande utilização de ferro metálico, este possui algumas limitações como a perda da reatividade ao longo do tempo devido a deposição de óxidos e/ou hidróxidos de ferro (TIAN *et al.*, 2009) e limitações no tratamento de alguns produtos orgânicos clorados, pois estes produtos não reagem, ou reagem muito lentamente com o ferro granular, ou pode ocorrer um processo de descloração incompleta do composto, como por exemplo clorocarbonetos, gerando subprodutos mais indesejáveis e mais persistentes que o de origem (BRANSFIELD *et al.*, 2007).

Métodos para melhorar o desempenho do Fe⁰ incluem combinar o ultrassom ao processo, a fim de reduzir a passivação da superfície metálica por óxidos e impurezas, através da limpeza contínua que ocorre através de cavitação acústica (HUNG; LING; HOFFMANN, 2000) e a combinação de um segundo metal com formação de nanopartículas bimetálicas (BRANSFIELD *et al.*, 2007; LIN; LO; LIOU, 2004; TIAN *et al.*, 2009).

1.2.1.1. Nanopartículas Bimetálicas

As NB representam uma nova classe de materiais com características específicas principalmente devido as interações entre os metais que as compõem (LIU; QIAN; JIANG, 2014). A diversidade de estruturas, composições e propriedades das NB permitem a sua ampla aplicação em diversos campos (LIU; QIAN; JIANG, 2014), tais como catálise (JEOUNG; DOBBEK, 2007), magnetismo (SONG *et al.*, 2009) e biomedicina (LEE *et al.*, 2007), sendo que sua aplicação na eliminação de metais pesados, compostos orgânicos halogenados, compostos nitro e azo e oxiânions tem atraído uma atenção especial para estes materiais (LIU; QIAN; JIANG, 2014).

As NB podem ser classificadas de acordo com seu padrão de mistura e estrutura geométrica em quatro diferentes tipos: (a) núcleo-concha, (b)

subgrupos segregados, (c) mistos e (d) estrutura multiconchas, como pode ser visto na Figura 4 (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; LIU; QIAN; JIANG, 2014).

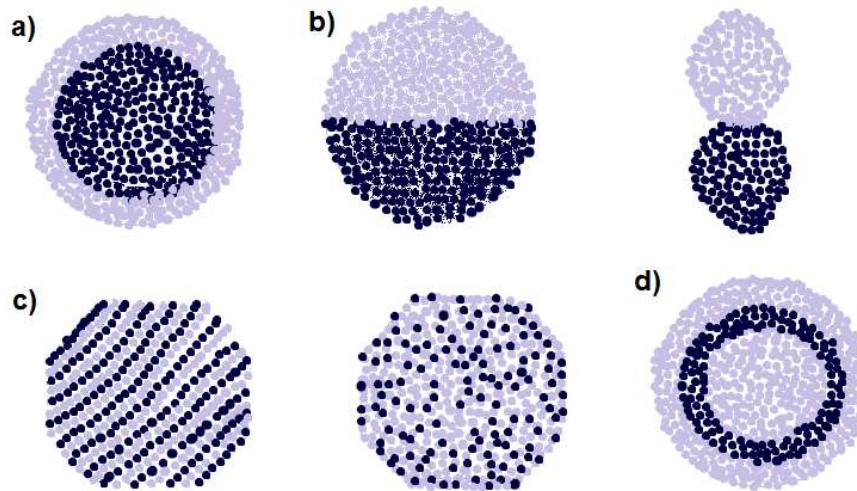


Figura 4: Estrutura das nanopartículas bimetálicas: a) núcleo-concha, b) subgrupos segregados, c) mistos e d) estrutura multiconchas. Adaptada de Ferrando; Jellinek; Johnston (2008).

A estrutura núcleo concha (Figura 4a) é formada por um metal que fica no interior das NB formando um núcleo e um segundo metal que recobre esse núcleo como se fosse uma espécie de concha. Esse tipo de estrutura é formada através da redução inicial do metal que compõe o núcleo e, em seguida, o metal que forma a concha sofre redução e se deposita na superfície do núcleo. Este tipo de estrutura é bastante comum nas NB. As estruturas classificadas como subgrupos segregados (Figura 4b) consiste em aglomerados dos metais separados, podendo compartilhar uma interface mista (Figura 4b à esquerda) ou ter apenas um pequeno número de ligações entres os metais (Figura 4b à direita). A princípio, este tipo de mistura é possível, porém não foi relatado nenhum exemplo específico. As estruturas mistas, podem ser ordenadas (Figura 4c à esquerda) ou aleatórias (Figura 4c à direita) e a estrutura multiconcha (Figura 4d) é formada por estruturas alternadas dos metais (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).

Alguns dos fatores que influenciam no grau de segregação, na mistura e no ordenamento atômico de NB constituídas por dois diferentes metais “A” e “B” são (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008):

- A relação entre as forças de ligações dos metais A-A, B-B e A-B: Se a ligação A-B é mais forte isso favorece uma mistura dos metais, se A-B é uma ligação mais fraca a segregação é favorecida, tendo como núcleo o metal que forma a ligação mais forte;
- A energia de superfície dos elementos A e B: O elemento com uma energia superficial mais baixa tende a se segregar sobre a superfície;
- Tamanhos atômicos dos metais: Átomos menores tendem a ocupar o núcleo mais esfericamente confinado, principalmente em aglomerados icosaédricos, onde o núcleo é submetido a compressão;
- Efeitos eletrônicos/magnéticos específicos: Certos tamanhos, composições, e/ou aglomerados de segregação podem ser estabilizados através da estrutura eletrônica de concha ou por interações elétron-spin;
- Transferência de carga: A transferência de elétrons do metal menos eletronegativo para o metal mais eletronegativo favorece à mistura.

Usualmente, as NB são preparadas por reações de redução simultânea de ambos metais por borohidreto de sódio, conhecido como método de co-redução, tendo em vista que este método de preparo produz NB com reatividade mais elevada quando comparado a métodos em que o segundo metal, tal como o Ni, é introduzido nas nanopartículas de ferro já formadas (CHUN *et al.*, 2010; YAN *et al.*, 2013). Durante este preparo, etanol ou acetona são utilizados como um co-solvente, com o objetivo de aumentar a solubilidade dos sais de níquel, minimizando a passivação superficial produzida pelo efeito galvânico durante a produção (YAN *et al.*, 2013).

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a técnica a Espectroscopia de raio-X de Energia Dispersa (EDS), vem sendo usadas por muitos autores (CHUN *et al.*, 2010; FANG *et al.*, 2011; LAI *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2006) para obter maiores informações sobre a morfologia (forma e tamanho) e identificação dos elementos químicos presentes nas nanopartículas bimetálicas.

Um dos metais mais utilizados no preparo de NB é o ferro de valência zero (Fe^0), devido à sua elevada reatividade, facilidade de obtenção, baixo custo e não toxicidade (LIU; QIAN; JIANG, 2014). Nestes materiais, o ferro atua como um doador de elétrons para reduzir os poluentes, enquanto que um outro metal tal como o Cu, Pt, Pd, Ni, Ag, atua como um catalisador melhorando a reatividade do Fe^0 (LIU; QIAN; JIANG, 2014).

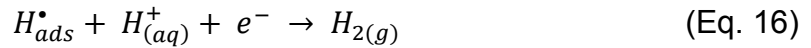
A adição de um segundo metal pode aumentar a estabilidade das nanopartículas, pois impedem ou dificultam que os produtos de corrosão se acumulem na superfície do metal de valência zero (TIAN *et al.*, 2009) e, além disso, podem aumentar a formação de hidrogênio atômico na superfície (BOKARE *et al.*, 2007; TIAN *et al.*, 2009). Desta forma, uma das vantagens da utilização de um segundo metal na composição das NB consiste na possibilidade de que este poderia impedir a formação de sub-produtos tóxicos na dealogenação de poluentes clorados por meio da redução com o hidrogênio ao invés da transferência eletrônica (BETTINA SCHRICK *et al.*, 2002).

Um dos motivos da alta reatividade das NB é devido ao aumento da razão entre a área superficial e o volume do material, o que confere um maior número de sítios ativos para reação (LIU; QIAN; JIANG, 2014).

Dessa forma, a composição bimetálica oferece muitas vantagens em relação ao Fe^0 tais como: grande número de sítios reativos na superfície devido a uma maior área superficial; impedem a passivação da superfície de ferro e atuam como um catalisador através da produção de hidrogênio atômico (BOKARE *et al.*, 2007; TIAN *et al.*, 2009). A utilização de NB pode impedir a formação de sub-produtos tóxicos na descloração de poluentes clorados por meio da redução com o hidrogênio ao invés da transferência eletrônica (BETTINA SCHRICK *et al.*, 2002). Alguns autores acreditam que um dos maiores benefícios da utilização de um segundo metal é a geração de hidrogênio atômico ligado a superfície (LIN; LO; LIOU, 2004;).

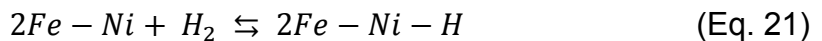
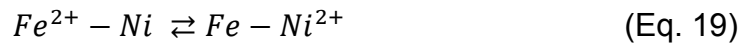
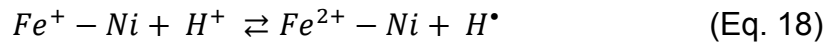
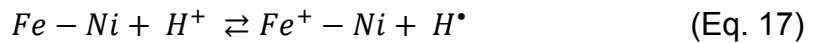
Segundo Navarro; Navarro (2004), os processos de redução eletroquímica realizadas em cátodos de metais de transição devem envolver reações com átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do eletrodo,

gerado pela reação entre íons H^+ e elétrons, como pode ser observado nas Equações 14 a 16.



O poluente é primeiramente adsorvido na superfície no metal onde o processo de hidrogenação ocorre e, em seguida, é dessorvido. Esse processo depende do material que compõe o cátodo, o qual possui a função de gerar o hidrogênio, além de atuar como catalisador (BETTINA SCHRICK *et al.*, 2002).

Dessa forma, o processo de corrosão do ferro pode levar à formação de hidrogênio atômico e posteriormente hidrogênio molecular na superfície do Ni, como pode ser visto nas Equações 17 a 21 (BOKARE *et al.*, 2008).



Um esquema do processo de dealogenação por NB de Fe/Ni é esquematizado na Figura 5 (BETTINA SCHRICK *et al.*, 2002).

O poluente, é adsorvido na superfície das NB onde irá reagir com o hidrogênio por processos redutivos e os produtos de degradação são liberados para a solução (LIU *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2005). Lin e colaboradores constataram que a reatividade do segundo metal estava relacionado com a concentração de hidrogênio atômico adsorvido na superfície metálica (LIN; LO; LIOU, 2004).

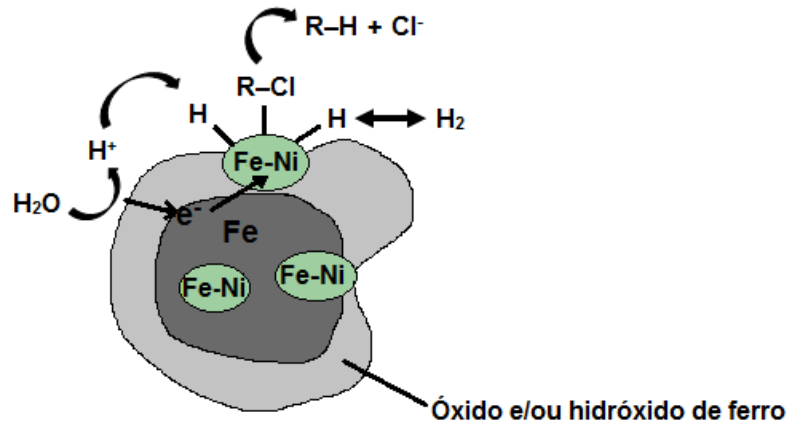


Figura 5: Esquema do mecanismo de dealogenação utilizando Fe/Ni. O ferro sofre corrosão transferindo elétrons para regiões com Ni que adsorvem e reduzem íons hidrogênio. A ligação R-Cl é quebrada através da transferência de hidrogênio. Adaptado de Bettina Schrick et al. (2002).

Através das Equações 17 e 18, pode-se verificar que o pH é um parâmetro que afeta diretamente na taxa de degradação dos compostos, pois em valores mais baixos de pH há uma maior concentração de H^+ , o que facilita a formação de hidrogênio atômico e posteriormente hidrogênio molecular com subsequente formação de hidreto na superfície do segundo metal (BOKARE *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2013).

Segundo um trabalho realizado por Bransfield et al. (2007) com redutores bi e trimetálicos, a redução de haletos orgânicos por NB ocorre preferencialmente na superfície do segundo metal, logo, a transferência de elétrons a partir do ferro para um poluente ou para a água ocorre preferencialmente na interface entre o segundo metal e a solução.

Apesar do hidrogênio atômico se apresentar como a principal via de redução dos poluentes, em um trabalho realizado por Li e Farrel (2000) o principal mecanismo de redução do tetracloreto de carbono foi a transferência eletrônica direta a partir do eletrodo de ferro ao invés do hidrogênio atômico (LI; FARRELL, 2000).

Diante do exposto, pode-se verificar que dois tipos de mecanismos podem estar envolvidos na degradação redutiva por NB. Um dos mecanismos consiste em uma redução direta, através dos elétrons gerados a partir da oxidação do ferro (LAI *et al.*, 2014), sendo que o segundo metal como por

exemplo o níquel, pode aumentar a oxidação do ferro através da formação de um par galvânico entre os dois metais (LAI *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2013;). Este par galvânico é formado quando dois metais são colocados em contato em solução aquosa, onde a diferença de potencial entre ambos induz o fluxo de elétrons do metal mais ativo para o metal mais nobre (CWIERTNY *et al.*, 2007). E o outro mecanismo ocorre por meio de uma redução indireta pelo hidrogênio atômico adsorvido na superfície das NB (LAI *et al.*, 2014; LIN; LO; LIOU, 2004).

Diversos metais podem ser usados juntamente com ferro para formar NB, sendo que diferentes combinações dos metais formam NB com diferentes reatividades. Cwiertny *et al.* (2006) verificaram a seguinte tendência de reatividade de NB para a redução de 1,1,1-tricloroetano: Ni/Fe \approx Pd/Fe > Cu/Fe > Co/Fe > Au/Fe \approx Fe > Pt/Fe, onde o Ni e o Pd foram os metais que formaram as NB mais reativas.

O níquel é um metal muito utilizado no preparo de NB pois ele é um bom catalisador para hidrogenólise (FANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012). Desta forma, as NB de Fe/Ni vem sendo amplamente utilizadas em diversos trabalhos para degradação de diversos compostos diferentes obtendo-se resultados satisfatórios. Xie *et al.* (2014), utilizaram as nanopartículas para degradação éter decabromodifenílico em solo, obtendo um resultado que pode chegar a 72% de degradação do contaminante no solo. Weng *et al.* (2014) utilizaram nanopartículas de Fe/Ni suportadas em bentonita para degradar amoxicilina em solução aquosa, obtendo mais de 94% de degradação do fármaco em apenas 60 minutos de reação. Tian *et al.* (2009) usaram NB para a degradação de DDT obtendo uma degradação superior a 90% em 4 horas de reação. Zhang *et al.* (2006) utilizaram NB de Fe/Ni com assistência de um ultrassom para a descloração do pentaclorofenol obtendo 96% de degradação em 30 minutos de reação. Zhang *et al.* (2009) utilizaram as NB para a degradação do 2,4-diclorofenol obtendo 100% de remoção do poluente em 120 minutos de reação. Bokare *et al.* (2008) utilizaram NB de Fe/Ni para a degradação do corante azo Orange G em solução aquosa, obtendo 100% de degradação do corante após 10 minutos de reação. Liu *et al.* (2013) utilizaram as NB de Fe/Ni suportadas em caulim para a degradação

do corante Direct Black G obtendo 99,98% de degradação após 25 minutos de reação. Zhao et al. (2014) utilizaram as NB para a descloração reductiva do 2,4-diclorofenol obtendo uma porcentagem de remoção do poluente de aproximadamente 96% em 300 minutos de reação.

Diante disso, as NB de Fe/Ni foram utilizadas neste trabalho para a degradação do herbicida sulfentrazone.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a degradação do herbicida sulfentrazone em sistemas aquosos por processos redutivos mediados por nanopartículas bimetálicas de Ferro/Níquel.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar as nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni;
- Otimizar as melhores condições de degradação do herbicida sulfentrazone;
- Comparar a eficiência de degradação da sulfentrazone por nanopartículas de ferro de valência zero, de níquel de valência zero e por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni;
- Realizar o estudo cinético de degradação do herbicida pelas NB, avaliando os efeitos: (1) pH do sistema, (2) massa dos nanomateriais, (3) temperatura do sistema e (4) teor de níquel presente na composição dos nanomateriais;
- Elucidar os produtos de degradação do herbicida utilizando-se a técnica de Espectrometria de Massas;
- Avaliar a reutilização das nanopartículas;
- Fazer um estudo de toxicidade com os produtos de degradação gerados no processo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados.

Reagente	Pureza%	Marca
Etanol	95,0	Vetec
Borohidreto de Sódio	98,0	Sigma-Aldrich
Ácido Sulfúrico	96,0	Impex
Sulfato Ferroso Heptahidratado	99,0	Vetec
Cloreto de Níquel Hexahidratado	97,0	Cinética
Acetonitrila	99,9	Sigma-Aldrich
Ácido Fosfórico	85,0	Quemis
Padrão Sulfentrazona	91,0	FMC
Acetato de Sódio	99,0	Merck
Ácido Acético Glacial	99,7	Quemis
Acetato de Etila	99,5	Quemis

3.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados nesse trabalho estão na Tabela 2.

Tabela 2: Equipamentos utilizados.

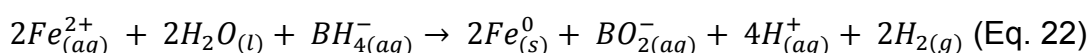
Equipamento/Acessório	Modelo	Marca
Agitador Magnético	PC420	Corning
Balança Analítica	ALC-210.4	Acculab
Banho Termocriostáticos	MQBTC 99-20	Microquímica
Cromatógrafo Gasoso	CG – 17A	Shimadzu
Espectrômetro de Massas	MS – QP5000	Shimadzu
Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência com Detector de Fotodiodos	LC 20AT	Shimadzu
Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama	AA-6701F	Shimadzu
Mesa Agitadora	SL 180/D	Solab
Microscópio Eletrônico de Transmissão	G2-20	Tecnai
pHmetro	PHS-3B	Phtek

3.3. Preparo das soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água Milli-Q. Preparou-se uma solução estoque de sulfentrazona $2,58 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, a qual foi utilizada para preparar as soluções de trabalho, de concentração igual a $2,58 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Após o preparo, as soluções foram armazenadas em geladeira a 4 °C.

3.4. Preparo das nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni e de nanopartículas metálicas de Fe⁰ e Ni⁰

O preparo das nanopartículas bimetálicas foi realizado com adaptações das metodologias reportadas por Weng et al. (2014) e por Shi; Zhang; Chen (2011), utilizando-se o borohidreto de sódio como agente redutor, de acordo com a Equação 22 (FANG *et al.*, 2011).



Inicialmente, transferiu-se 9,8500 g de FeSO₄.7H₂O e 0,8129 g de NiCl₂.6H₂O para um erlenmeyer de 250 mL, sendo posteriormente adicionado 50 mL de uma solução de etanol-água (4:1, v/v), sendo o sistema agitado em mesa agitadora por 10 minutos.

Após a agitação, 100 mL de uma solução de borohidreto de sódio (1,08 mol.L⁻¹) foi adicionada gota a gota à mistura supracitada a uma velocidade de 1-2 gotas por segundo sob agitação constante. A adição de borohidreto de sódio foi realizada em excesso para assegurar a redução completa dos íons metálicos na solução. Após a adição do borohidreto, a mistura ficou em repouso até resfriar, pois a reação é exotérmica, e posteriormente filtrada em um sistema de filtração a vácuo. Finalmente, as nanopartículas foram lavadas uma vez com água Milli-Q e três vezes com etanol, sendo posteriormente armazenadas em frasco fechado contendo etanol, para evitar a oxidação das mesmas.

A produção das nanopartículas metálicas de ferro foi realizada da mesma forma que as nanopartículas bimetálicas, com a diferença que não foi adicionado o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. E a produção das nanopartículas metálicas de níquel foi realizada de forma similar as produção das NB de Fe/Ni porém foram adicionados 9,8500 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de uma solução de etanol-água (4:1, v/v) para redução com o borohidreto de sódio.

3.5. Caracterização das nanopartículas

3.5.1. Microscopia Eletrônica

O microscópio utilizado foi Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI do centro de microscopia da UFMG (Figura 6), equipado com sistema de microanálise por EDS. A energia desse aparelho pode chegar a 200 kV. Ele possui porta amostras single-tilt, double-tilt e de tomografia, EDS com porta-amostras double-tilt Be, aumento: de 25 a 1.100.000 vezes, câmara CCD, software de tomografia e difração de elétrons, resolução de ponto: 0,24 nm, resolução de linha: 0,10 nm.



Figura 6: Microscópio Eletrônico de Transmissão.

3.5.2. Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama

O teor de ferro e níquel presentes nas nanopartículas foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama. Primeiramente, foi realizada uma digestão ácida das NB. Para isso, pesou-se 0,0100 g dos nanomateriais em um béquer e adicionou-se 25 mL de água Milli-Q e 2 mL de ácido nítrico concentrado. Em seguida, levou-se a mistura à fervura em chapa aquecedora a 300 °C até que o volume fosse reduzido a 10 mL. Após o resfriamento, a solução ácida foi avolumada em balão de 1000 mL e reservada para posterior análise da concentração dos elementos químicos.

3.6. Determinação da degradação do herbicida sulfentrazone

A degradação da sulfentrazone por processos redutivos foi monitorada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Fotodiodos (CLAE-UV). O equipamento utilizado para as análises foi um modelo LC 20AT da Shimadzu com detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A). A coluna utilizada foi uma C₁₈ de aço inox (150 mm × 4,6 mm de diâmetro interno) e as condições cromatográficas foram: fase móvel constituída por acetonitrila:água:ácido fosfórico (50:49,9:0,1, v/v/v), volume de injeção de 20 µL, vazão de fluxo de 1,0 mL.min⁻¹ e comprimento de onda 207 nm.

O herbicida sulfentrazone foi identificado através da comparação do tempo de retenção do padrão analítico com as amostras e a quantificação da concentração do herbicida remanescente foi realizada por estimativa através da curva analítica.

3.6.1 Determinação dos parâmetros analíticos

Para garantir a confiabilidade do método de determinação da concentração da sulfentrazone remanescente após os processos de degradação redutiva por CLAE-UV foram determinados os seguintes parâmetros analíticos: faixa linear de trabalho (FLT), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e sensibilidade do método.

A FLT permite verificar se os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração da sulfentrazona, dentro de uma determinada faixa de concentração. Para isso, soluções padrão de sulfentrazona nas concentrações de $2,58 \times 10^{-7}$; $6,46 \times 10^{-7}$; $1,29 \times 10^{-6}$; $2,58 \times 10^{-6}$; $5,17 \times 10^{-6}$; $1,03 \times 10^{-5}$; $1,55 \times 10^{-5}$; $2,07 \times 10^{-5}$; $2,58 \times 10^{-5}$; $3,10 \times 10^{-5}$; $3,87 \times 10^{-5}$; $4,39 \times 10^{-5}$ e $5,17 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ foram injetadas no cromatógrafo. As áreas dos picos foram integradas e plotadas em um gráfico de área *versus* concentração. Fez-se a regressão linear dos pontos obtidos pelo método dos Mínimos Quadrados Ordinários, sendo a qualidade da curva avaliada pelo coeficiente de correlação (r), uma vez que quanto mais próximo de 1,0, menor será a dispersão do conjunto de pontos e maior será a certeza dos coeficientes de regressão estimados (RIBANI *et al.*, 2004).

A fim de se avaliar se todos os pontos da curva analítica estão dentro da faixa linear dinâmica a qual corresponde a um determinado intervalo de concentração da espécie onde se pode construir uma curva analítica linear, foi construído um gráfico da área do pico dividido pela sua respectiva concentração *versus* o logaritmo das concentrações correspondentes. Para que os pontos sejam considerados dentro da faixa linear dinâmica, o gráfico formado terá um caráter linear e ele deve estar entre o intervalo de 95 a 105% desta faixa (RIBANI *et al.*, 2004).

O LD é a menor concentração detectada de sulfentrazona pelo método analítico, enquanto que o LQ é a menor concentração de sulfentrazona que pode ser quantificada (INMETRO, 2010). Estes parâmetros foram estimados através de parâmetros obtidos da curva analítica, como pode ser observado nas Equações 23 e 24 respectivamente (RIBANI *et al.*, 2004):

$$LD = 3,3 \times \frac{S}{S} \quad (\text{Eq. 23})$$

$$LD = 3,3 \times \frac{S}{S} \quad (\text{Eq. 24})$$

Em que s é o estimador do desvio padrão do branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito ($n = 7$) e S é o coeficiente angular da curva analítica.

3.7. Otimização do sistema de degradação da sulfentrazona

Para a realização dos experimentos utilizou-se um tubo cilíndrico com volume de aproximadamente 220 mL com um sistema de controle de temperatura, a qual foi ajustada para $25,0 \pm 0,3$ °C e mantida constante durante todo o tempo de reação. O controle de temperatura foi realizado por meio de um banho termocriostático, onde a água circulava através de mangueiras conectadas à entrada e saída da camisa do tubo em sistema fechado, como pode ser observado na Figura 7.



Figura 7: Banho termocriostático utilizado nos experimentos para controle de temperatura.

Para otimizar as melhores condições de degradação da sulfentrazona pelas NB de Fe/Ni, avaliou-se a influência de quatro sistemas: (1) Meio aeróbio sem ajuste do pH; (2) Meio anaeróbio em atmosfera de nitrogênio, (3) Meio aeróbio em sistema tamponado (utilizou-se tampão acetato, pH = 4,75) e (4) Meio aeróbio com o pH inicial ajustado e mantido em 3 com adições sucessivas de uma solução de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Vale ressaltar que o

volume de solução ácida adicionada foi muito pequeno de modo que não interferisse na concentração da sulfentrazona. O pH foi selecionado com base em relatos da literatura (LAI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013).

Todos os experimentos foram realizados adicionando-se 0,2000 g de NB de Fe/Ni à 200 mL de solução de sulfentrazona ($2,58 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) no reator mencionado anteriormente. Alíquotas da reação foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (15, 30 e 60 minutos), filtradas em membrana de PTFE (0,45 µm de poro e 13 mm de diâmetro) e posteriormente analisadas por CLAE-UV para medir a concentração residual de sulfentrazona na solução.

Uma vez identificado o sistema que melhor proporcionava a degradação da sulfentrazona por NB de Fe/Ni, experimentos utilizando-se diferentes massas de NB foram efetuados, a fim de se verificar a menor massa que apresentasse maior rendimento de degradação, visando-se minimizar custos de operação. As massas estudadas foram de 0,0500, 0,1000, 0,2000, 0,4000, 0,6000 e 0,8000 g, sendo mantidas as demais condições do sistema.

3.8. Estudos Cinéticos

Foram realizados estudos cinéticos a fim de se verificar como os parâmetros pH, massa das NB, temperatura do sistema e teor de níquel na composição das NB influenciam no processo de degradação da sulfentrazona.

As constantes de velocidade de degradação da sulfentrazona foram determinadas acompanhando a diminuição da área do pico referente ao herbicida em alíquotas retiradas em diferentes intervalos de tempo da reação. A concentração da sulfentrazona remanescente na solução foi determinada conforme descrito no item 3.6 e as condições reacionais foram descritas no item 3.7.

3.8.1. Influência do pH do sistema no processo de degradação da sulfentrazona

Ensaio envolvendo diferentes valores de pH do sistema foram realizados a fim de se obter um maior rendimento de degradação. Para a

realização destes experimentos, utilizou-se 0,2000 g de NB de Fe/Ni. Avaliou-se os seguintes valores de pH: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0. Alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos), filtradas e analisadas em CLAE-UV. Todos os ensaios foram realizados em replicatas.

3.8.2. Influência da massa de nanopartículas bimetálicas na degradação da sulfentrazona

Estudos envolvendo a utilização de diferentes massas dos nanomateriais foram efetuados a fim de avaliar como esta variável interfere na velocidade de degradação da sulfentrazona. Os ensaios foram realizados com pH controlado em 4,0, pois estudos prévios indicaram que este pH promovia maior eficiência no processo de degradação. As massas de NB utilizadas foram 0,2000; 0,4000; 0,6000 e 0,8000 g. Alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (de 0,5 em 0,5 min até 5 min; de 1 em 1 min até 16 min e de 2 em 2 min até 30 min), filtradas e analisadas em CLAE-UV. Todos os ensaios foram realizados em replicatas.

3.8.3. Influência da temperatura do meio no processo de degradação da sulfentrazona

Ensaio envolvendo a temperatura do meio também foram realizados, mantendo-se a massa de 0,2000 g das NB, a qual apresentou melhor rendimento de degradação da sulfentrazona. As temperaturas estudadas foram: 20,0; 25,0; 30,0 e 35,0 °C \pm 0,3. Alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (de 0,5 em 0,5 min até 5 min; de 1 em 1 min até 16 min e de 2 em 2 min até 30 min), filtradas e analisadas em CLAE-UV. Todos os ensaios foram realizados em replicatas.

3.8.4. Influência do teor de níquel nas nanopartículas bimetálicas no processo de degradação da sulfentrazona

A razão molar dos metais presentes na composição das NB, está relacionada com a estrutura química da superfície das mesmas, uma vez que a alteração da razão molar leva a uma mudança na distribuição atômica dos dois metais, podendo afetar a morfologia e o tamanho das NB (LIU; QIAN; JIANG, 2014). Desta forma, experimentos envolvendo diferentes proporções molares de Fe/Ni foram efetuados, a fim de se verificar como esta variável pode interferir na velocidade de degradação da sulfentrazona. Os experimentos foram efetuados mantendo-se pH controlado em 4,0, massa de 0,2000 g dos nanomateriais, e temperatura controlada de 25,0 °C ± 0,3. Os teores de níquel nas nanopartículas foram de 0,0250 g Ni/g Fe; 0,0500 g Ni/g Fe e 0,1000 g Ni/g Fe. Alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (de 1 em 1 min até 16 min e de 2 em 2 min até 30 min), filtradas e analisadas em CLAE-UV. Todos os ensaios foram realizados em replicatas.

3.9. Quantificação dos íons ferro e níquel liberados no sistema após os processos de degradação

Para determinar o teor de íons ferro e níquel liberados em solução após o processo de degradação, realizou-se a análise da concentração destes metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama. As amostras foram inicialmente diluídas (diluição 4:100, v/v). Uma curva analítica de Fe, nas concentrações 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0; 13,0 e 15,0 mg.L⁻¹, e uma curva de Ni, nas concentrações 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 mg.L⁻¹, foram construídas para este fim.

Vale ressaltar que não foram realizadas a especificação de Fe e Ni, uma vez que a resolução do CONAMA 430/2011 não faz distinção entre o estado de oxidação das espécies inorgânicas, sendo fornecidos os limites máximos permitidos para o teor total de ferro e níquel presentes em efluentes que podem ser lançados nos corpos d'água.

3.10. Elucidação dos produtos de degradação por Espectrometria de Massas

Para elucidar os produtos de degradação da sulfentrazona por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni, alíquotas da reação foram injetadas em um Cromatógrafo a Gás (CG) acoplado ao Espectrômetro de Massas (EM).

Para injeção no CG-EM as amostras (padrão da sulfentrazona $2,58 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ e alíquotas da reação tratadas com 1,0000 g de NB; as demais condições reacionais foram descritas no item 3.7.) foram submetidas a um processo de Extração Líquido-Líquido. Assim, 50 mL da amostra foram transferidas para um funil de decantação seguido da adição de 10 mL de acetato de etila. O sistema foi agitado durante alguns minutos e deixado em repouso para separação das fases. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica foi reservada. Este procedimento foi realizado por mais duas vezes e os extratos foram agrupados, sendo posteriormente evaporado à secura, o resíduo foi reconstituído com 10 mL de acetato de etila e posteriormente injetado no CG-EM.

Foi utilizado um Espectrômetro de Massas (EM) Shimadzu MS-QP 5050A acoplado a um Cromatógrafo a Gás (CG) Shimadzu 17A equipado com uma coluna DB-5ms 30 m × 0,25 μm × 0,25 μm. As condições de análise no CG-EM foram: gás de arraste hélio (1,6 mL.min⁻¹), programação de aquecimento: 80 °C (4 min); rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 250°C (1 min); rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ até 260°C (1 min); temperatura de injeção: 250°C, modo de injeção *splitless*, temperatura da fonte e detector: 280 °C, modo de ionização: Impacto Eletrônico a 70 eV e volume de injeção: 1 μL. Foi feita uma varredura de massas no intervalo de 45 a 500 Da.

3.11. Comparação da eficiência de degradação da sulfentrazona por nanopartículas de Fe⁰ de Ni⁰ e de Fe/Ni

A fim de se avaliar como a interação dos metais ferro e níquel influencia na degradação da sulfentrazona, foram realizados três experimentos distintos: (1) utilizando-se NB de Fe/Ni, (2) utilizando-se nanopartículas de Fe⁰ e (3)

utilizando-se nanopartículas de Ni⁰. Os experimentos envolveram a adição de 0,2000 g dos nanomateriais (Fe/Ni, Fe⁰ ou Ni⁰) à 200 mL de solução de sulfentrazona ($2,58 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) à 25 °C e sob agitação por um período de 30 minutos. Alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (de 1 em 1 min até 30 min), filtradas e analisadas em CLAE-UV. Todos os ensaios foram realizados em replicatas.

3.12. Reutilização das nanopartículas bimetálicas

Ensaio envolvendo a reutilização das nanopartículas foram realizados com o intuito de se verificar se estas poderiam ser reutilizadas por um ciclo sem o comprometimento da eficiência de degradação. Desta forma, os nanomateriais que restaram no reator após os ensaios de degradação, foram lavados com água deionizada e álcool etílico, secos e armazenados. Como parte das nanopartículas são consumidas nas reações de degradação, os nanomateriais provenientes de diferentes reações foram compilados em um mesmo frasco para obter a massa desejada, isto é, 0,2000 g de NB.

Nestes ensaios, 0,2000 g das NB reaproveitadas foram pesadas e adicionados ao reator contendo 200 mL de solução de sulfentrazona $2,58 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. As demais condições reacionais foram mantidas, conforme descrito no item 3.7. Alíquotas da reação foram retiradas para análise nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 min. Os ensaios foram realizados em replicata.

3.13. Estudo de Toxicidade

Estudos de toxicidade com a *Daphnia similis* foram realizados para avaliar a toxicidade da sulfentrazona antes e após o tratamento com as NB. A concentração inicial do herbicida foi de $2,58 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ e os ensaios de degradação foram realizados utilizando-se 0,2000 g de NB de Fe/Ni em pH 4,0 com tempo de reação de 30 minutos.

As *Daphnia similis* (Figura 8) são organismos de água doce conhecidas como pulgas d'água. São filtradores que se alimentam de detritos

orgânicos, algas e bactérias presentes na água e servem de alimentos para peixes. São organismos muito utilizados em testes de toxicidade pois são facilmente cultivadas em laboratório, possuem um tempo de vida relativamente curto e são sensíveis a diversos contaminantes do ambiente aquático (SILVA, 2014).

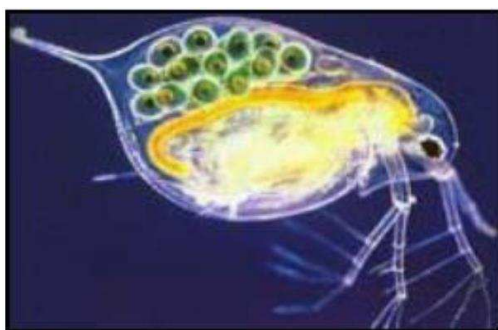


Figura 8: *Daphnia similis*. Fonte: Laboratório de Ensaio Biológicos e Ambientais - LEBA (SILVA, 2014).

O ensaios de toxicidade aguda foram realizados de acordo com as normas recomendadas pelas Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 12713/2009, onde os neonatos com idade entre 6 a 24 horas foram expostos às diferentes diluições da amostra de sulfentrazona e da amostra dos produtos finais da degradação da sulfentrazona com as NB de Fe/Ni.

A fim de se verificar a toxicidade dos reagentes utilizados no processo de degradação, mais especificamente do ferro e níquel, foi realizado um experimento do meio reacional, que consistiu em ensaios de degradação na ausência da sulfentrazona, mantendo-se as mesmas condições reacionais utilizadas na degradação do herbicida, ou seja 0,2000 g de NB de Fe/Ni e pH mantido em 4,0, com tempo reacional de 30 minutos. Os testes de toxicidade foram realizados para as mesmas diluições realizadas para a amostra de sulfentrazona após tratamento com as NB de Fe/Ni. Todas as diluições foram realizadas com água de cultivo.

Foi realizado um controle a fim de se avaliar a veracidade do método, que consiste na exposição dos neonatos à água de cultivo (água destilada com pH entre 7,0 e 7,6, dureza total entre 40 e 48 mg.L⁻¹ de CaCO₃ e oxigênio

dissolvido controlado nas condições ideais para a criação dos organismos), levando-se em consideração que para o teste ser considerado válido, pode-se haver uma mortalidade de apenas 10% dos organismos.

Um resumo dos ensaios realizados e suas respectivas diluições estão contidos na Tabela 3.

Tabela 3: Resumo dos ensaios de toxicidade realizados.

Amostras	Diluições das Amostra (% v/v)				
Sulfentrazona $2,58 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Produtos de degradação da sulfentrazona após tratamento com NB	6,25	12,5	25,0	50,0	75,0
Meio Reacional	6,25	12,5	25,0	50,0	75,0
Controle				-	

Foram realizadas quatro réplicas para cada uma das diluições e para o controle (água de cultivo), cada uma contendo 5 organismos. Os organismos foram mantidos nos recipientes cobertos com plástico contendo 10 mL de amostra, durante 48 h em temperatura de 22 ± 2 °C, com fotoperíodo de 12 h e sem alimentação. A avaliação do teste consistiu na observação da imobilidade dos organismos após o período de 48 h, e os resultados foram expressos em termos de CE(I)50 que representa a concentração do contaminante que ocasiona uma redução de 50% dos organismos.

Ao final do teste de toxicidade, o número de organismos imóveis nas várias diluições das amostras e no controle, foi contabilizado e o CE(I)50 das amostras foram estimados usando o programa Trimmed Spearman-Kärber (TSK) 1.5 disponível para *download* a partir da agência de proteção ambiental dos EUA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Nanopartículas

Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanopartículas de Fe/Ni podem ser observadas na Figura 9. Ampliações da imagem 9A de 10 vezes (Figura 9B) e de 25 vezes (Figura 9C) foram efetuadas para se analisar o tamanho real das nanopartículas. Como pode ser observado, os compósitos de Fe/Ni possuem um tamanho inferior a 20 nm e possuem aspecto amorfo. Um dos fatores do pequeno tamanho das partículas é o excesso de borohidreto de sódio utilizado no preparo das mesmas, que faz com que ocorra uma rápida redução de Fe^{2+} com a formação de um maior número de NB (BOKARE *et al.*, 2007).

As nanopartículas se ligam umas nas outras formando aglomerados, como pode ser observado na Figura 9A. Esse comportamento também foi observado por outros autores (BETTINA SCHRICK *et al.*, 2002; BOKARE *et al.*, 2008; FANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2012). Segundo Chang; Lian; Zhu (2011) e Fang *et al.* (2011) isso ocorre devido as interações magnéticas entre as NB, as quais tendem a agregar-se.

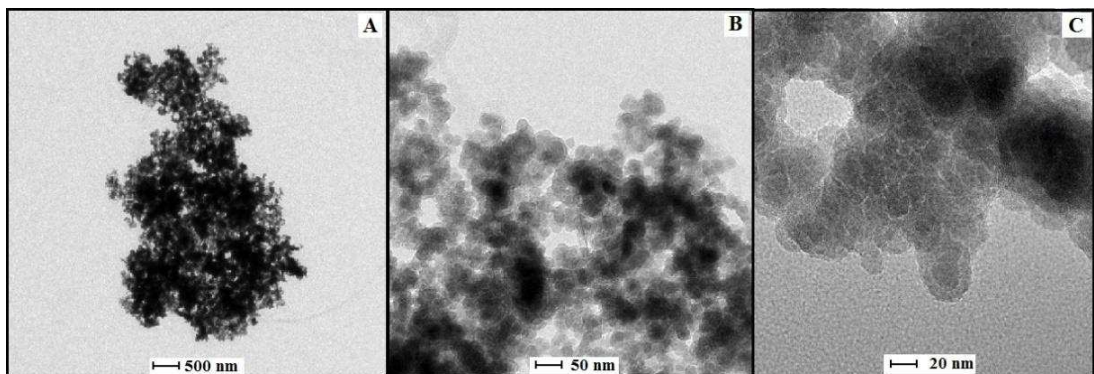


Figura 9: A) Fotomicrografia das nanopartículas de Fe/Ni por Microscopia Eletrônica de Transmissão com tamanho de 500 nm; B) Ampliação de 10 vezes da imagem A; C) Ampliação de 25 vezes da imagem A.

Através do Espectro de Raio X de Energia Dispersiva (Figura 10), é possível observar que Fe, Ni, O e Na estão presentes na superfície das NB,

sendo o primeiro em uma concentração muito maior em relação ao segundo, como esperado. A presença de Na pode ser advinda de resíduos de borohidreto de sódio utilizado no preparo dos nanomateriais e a presença do elemento O pode ser advinda da formação de óxido nas NB. No espectro também estão presentes os elementos Cu e C que são referentes a grade em que a amostra é inserida.

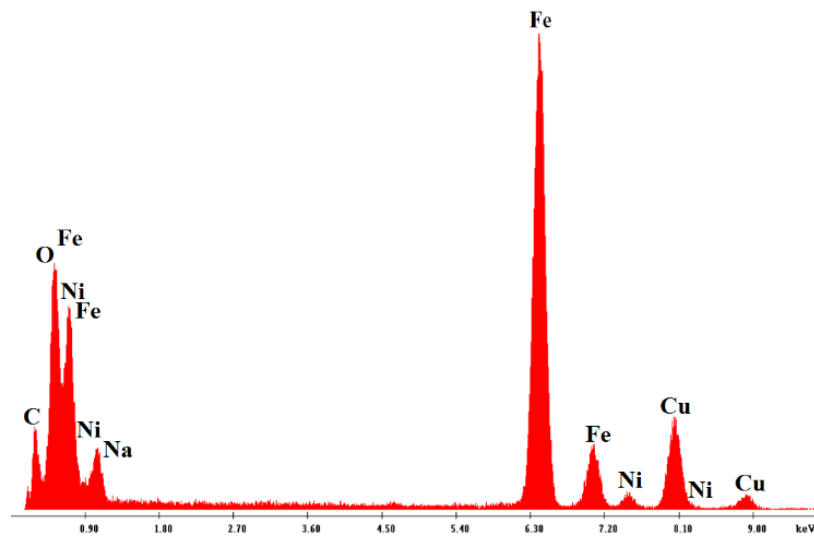


Figura 10: Espectro de Raio X de Energia Dispersiva das nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni.

O teor de Fe e Ni nas nanopartículas determinado através da técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica com chama foi de $72,21 \pm 2,71\%$ e $9,65 \pm 0,57\%$, respectivamente. Os metais Fe e Ni compõem cerca de 81,86% da NB, sendo o restante composto por impurezas tais como sódio e oxigênio, como pode ser visto através do espectro na Figura 10.

Zhang et al. (2006) obtiveram NB de Fe/Ni com um maior teor dos metais Fe e Ni sendo compostas por 86% de Fe e 8% de Ni, já as NB de Fe/Ni preparadas por Bokare et al. (2008) apresentaram um menor teor dos metais Fe e Ni quando comparadas com as obtidas neste trabalho, sendo compostas por 26,3% de Fe e 31,2% de Ni.

4.2. Determinação dos parâmetros analíticos

A fim de garantir a confiabilidade do método de determinação da concentração da sulfentrazona remanescente após os processos de degradação redutiva por CLAE-UV, primeiramente, os parâmetros cromatográficos foram otimizados, como fase móvel, coluna, volume de injeção e fluxo, cujos parâmetro são descritos no item 3.6. Em seguida, os parâmetros analíticos do método CLAE-UV foram determinados, como faixa linear de trabalho (FLT), limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), como relatado no item 3.6.1.

A FLT foi obtida injetando-se no Cromatógrafo Líquido diferentes soluções padrão de sulfentrazona (concentrações entre $2,58 \times 10^{-7}$ e $5,17 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹). As áreas dos picos referente à sulfentrazona no tempo de retenção igual a 5,175 minutos, foram integradas e construiu-se um gráfico de área em função da concentração, como pode ser observado na Figura 11.

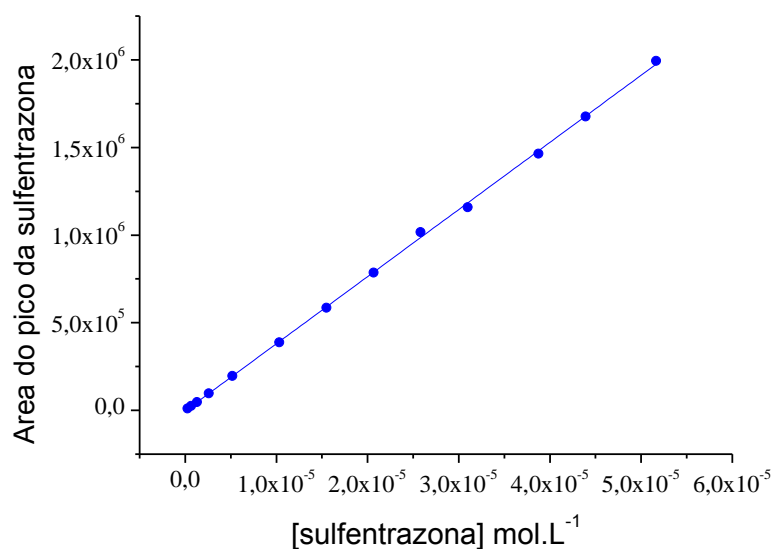


Figura 11: Curva analítica preparada a partir de soluções de sulfentrazona na faixa de concentrações: $2,58 \times 10^{-7}$ a $5,17 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, analisadas por CLAE-UV.

A qualidade do ajuste linear foi avaliada através do coeficiente de determinação (r^2), cujo resultado foi de 0,9996, sendo observado um bom

ajuste da curva. Os parâmetros obtidos para a regressão linear, LD e LQ podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4: Faixa Linear de Trabalho (FLT), equação da reta da curva analítica, coeficiente de determinação (r^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

FLT (mol.L ⁻¹)	Equação de reta	r^2	LD (mol.L ⁻¹)	LQ (mol.L ⁻¹)
de $2,58 \times 10^{-7}$ a $5,17 \times 10^{-5}$	$y = 3,8305 \times 10^{10} x - 2955,37$	0,9996	$4,91 \times 10^{-9}$	$1,55 \times 10^{-8}$

O intervalo de concentração usado na curva analítica apresentou-se dentro da faixa linear dinâmica, sendo que todos os pontos encontram-se dentro de um limite aceitável entre 95 e 105%, como pode ser observado na Figura 12, demonstrado assim que a curva analítica é válida.

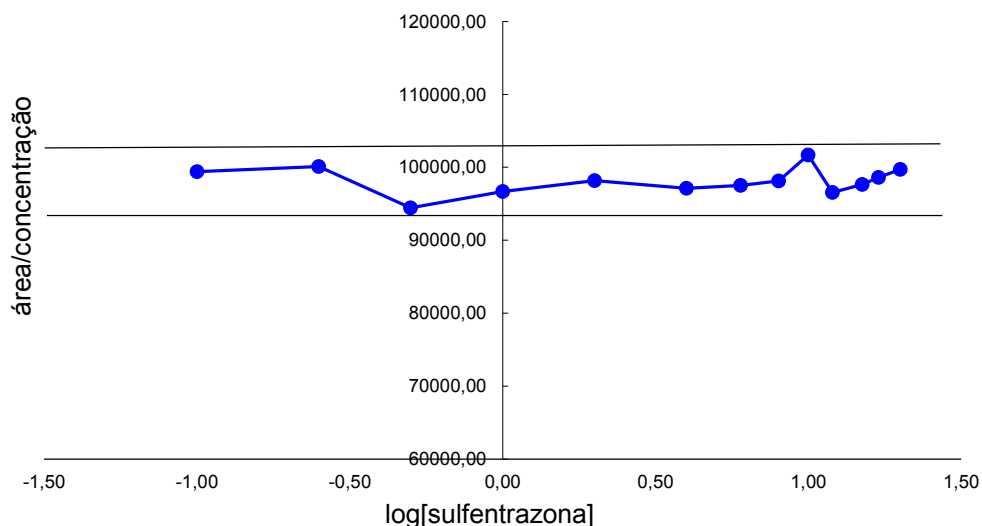


Figura 12: Gráfico da razão área do pico/concentração *versus* concentração em escala logarítmica para o herbicida sulfentrazona.

Após a determinação dos parâmetros analíticos do método CLAE-UV, foi possível monitorar e quantificar a degradação do herbicida sulfentrazone através do respectivo método.

4.3. Monitoramento da degradação do herbicida sulfentrazone por CLAE-UV

A degradação do herbicida sulfentrazone foi monitorada por CLAE-UV, como pode ser observado na Figura 13.

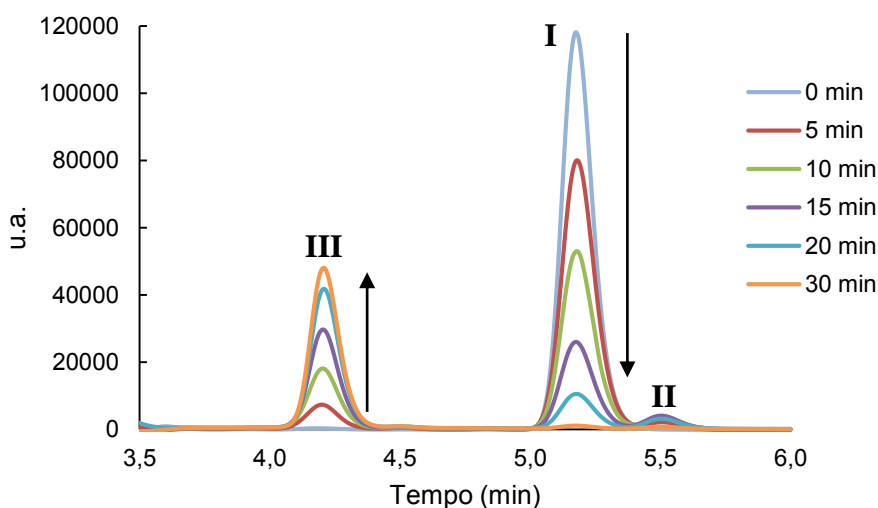


Figura 13: Cromatogramas da sulfentrazone em diferentes intervalos de tempo. Condições experimentais: $[sulfentrazone]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL, massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g; pH = 4, tempo de reação de 30 minutos, temperatura do meio = 25,0°C.

O pico referente ao tempo de retenção 5,175 minutos refere-se ao herbicida, enquanto que os picos cujos tempos de retenção são de 4,208 e 5,500 minutos referem-se a produtos de degradação e a um intermediário da reação respectivamente. Pode-se observar que o herbicida sulfentrazone é consumido ao longo da reação, pois ocorre um decaimento na área do pico, enquanto que a área dos produtos é aumentada com o tempo, indicando que o sulfentrazone é convertido em outras moléculas.

A concentração de sulfentrazona remanescente na solução após os experimentos de degradação foi estimada utilizando-se a equação da reta da curva analítica, descrita na Tabela 4.

4.4. Otimização do processo de degradação da sulfentrazona

A fim de se otimizar o processo de degradação da sulfentrazona, diferentes sistemas foram testados: (1) Meio aeróbio sem ajuste do pH; (2) Meio anaeróbio em atmosfera de nitrogênio; (3) Meio aeróbio em sistema tamponado (utilizou-se tampão acetato, pH = 4,75) e (4) Meio aeróbio com o pH controlado em 3,0. Os resultados podem ser observados na Figura 14.

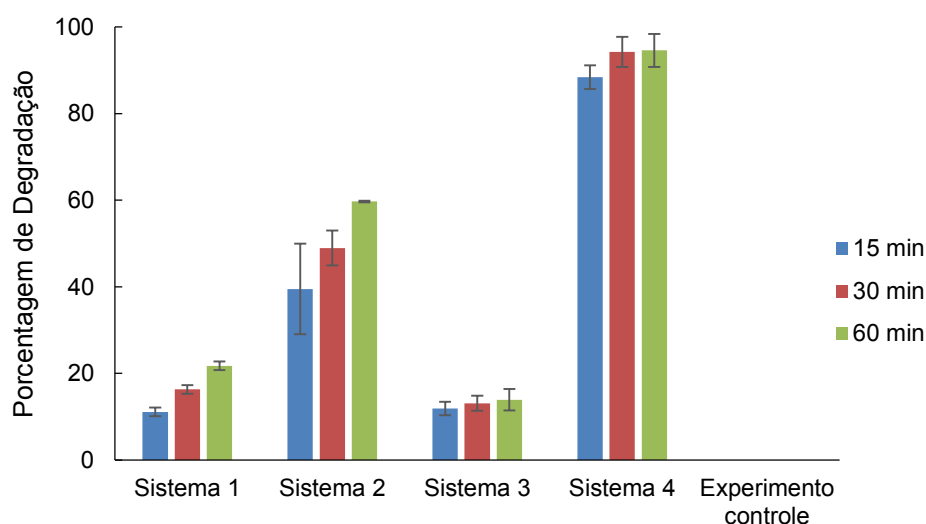


Figura 14: Porcentagem de degradação do herbicida sulfentrazona em diferentes intervalos de tempo para diferentes sistemas. Sistema 1: meio aeróbio sem ajuste do pH; Sistema 2: meio anaeróbio; Sistema 3: meio aeróbio tamponado; Sistema 4: meio aeróbio em pH = 3 e experimento controle (sem adição de nanopartículas de Fe/Ni). Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g; tempo de reação de 60 minutos; temperatura do meio = 25,0 °C.

Os resultados obtidos para os diferentes sistemas testados (Figura 14), mostram que a degradação da sulfentrazona está intimamente relacionada ao pH do meio, uma vez que as porcentagens de degradação para os sistemas

1, 2 e 4 foram aproximadamente iguais a 22, 60 e 94% respectivamente em 60 minutos, ao passo que o pH do meio que foi igual a 9,2; 7,2 e 3,0 respectivamente.

Tanto em meio aeróbio quanto anaeróbio há um aumento do pH do sistema se este não estiver tamponado ou estiver fracamente tamponado, sendo este aumento mais pronunciado em meio aeróbio (SOEIRA, 2007; ARRUDA, 2005). Esse fato acarreta na formação de precipitados de ferro que podem se depositar na superfície do metal, diminuindo, assim, sua reatividade (BOKARE *et al.*, 2008; TIAN *et al.*, 2009).

Como no sistema 2, a reação foi processada em meio anaeróbio, houve uma menor formação de precipitados de ferro no meio quando comparado ao sistema 1, retardando assim, o processo de passivação da superfície metálica e aumentando a degradação do herbicida.

O sistema 4 apresentou as maiores taxas de degradação, pois o ácido adicionado ao processo permite a limpeza da superfície do metal, através de uma lavagem ácida, impedindo a sua passivação através da dissolução de hidróxidos de ferro e outras camadas de proteção que estejam depositadas na superfície do ferro (YANG; LEE, 2005). Além disso, o meio ácido facilita a formação de hidrogênio atômico e posteriormente hidrogênio molecular na superfície do níquel que atua no processo de redução (BOKARE *et al.*, 2008; TIAN *et al.*, 2009).

Como pode ser observado, os resultados obtidos no sistema 3 foram inferiores aos resultados obtidos nos outros sistemas, com uma porcentagem de degradação de aproximadamente 14% em 60 min de reação. Esse resultado não era esperado, pois acreditava-se que o rendimento de degradação seria satisfatório uma vez que o pH se manteve 4,75 durante todo o processo. Porém, observou-se que as NB bimetálicas foram consumidas em meio tamponado e, desta forma, a degradação foi seriamente comprometida.

4.5. Estudos Cinéticos

Estudos cinéticos de degradação da sulfentrazone foram realizados com a finalidade de se verificar como que parâmetros como pH, massa das

NB, temperatura do sistema e teor de níquel das nanopartículas podem influenciar na degradação do herbicida.

Através dos resultados, observou-se que a degradação da sulfentrazona seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem. Desta forma, as reações podem ser representadas pela equação:



Em que:

- S representa a solução de sulfentrazona que será degradada pelas nanopartículas bimetálicas;
- NB representa as nanopartículas bimetálicas;
- P representa o produto de degradação.

Nesses experimentos, as nanopartículas foram adicionadas em excesso, apresentando uma concentração muito maior em relação a concentração da sulfentrazona. Desta forma, a concentração dos nanomateriais pode ser considerada constante em relação a concentração da sulfentrazona, de modo que a cinética da reação irá depender apenas da concentração remanescente do herbicida. Com isso, a cinética de degradação da sulfentrazona por nanopartículas bimetálicas pode ser expressa pela Equação 26:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_{obs}[S] \quad (\text{Eq. 26})$$

Em que:

- k_{obs} é a constante de velocidade observada para uma reação de pseudo-primeira ordem ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$);
- [S] é a concentração molar de sulfentrazona.

No tempo de reação zero a concentração de sulfentrazona é igual a $[S_0]$ e em um tempo qualquer é $[S]$. Desta forma, a Equação 26 pode ser integrada formando a Equação 27:

$$\ln \frac{[S]}{[S_0]} = -k_{obs} \cdot t \quad (\text{Eq. 27})$$

A Equação 27 pode ser reescrita na forma de uma equação da reta, como pode ser observado na Equação 28:

$$\ln[S] = \ln[S_0] - k_{obs} \cdot t \quad (\text{Eq. 28})$$

Em que:

- $[S]$ representa a concentração molar do herbicida em um determinado instante de reação com as nanopartículas;
- $[S]_0$ é a concentração molar inicial do herbicida;
- t representa o tempo de reação em minutos.

A constante de velocidade observada pode ser calculada plotando-se um gráfico de $\ln([S]/[S_0])$ *versus* o tempo de tratamento, onde o coeficiente angular da regressão linear da reta formada representa o valor de k_{obs} , como será observado nos itens subsequentes.

4.5.1. Influência do pH do meio no processo de degradação da sulfentrazona

Como visto no item 4.4, o pH do meio foi um parâmetro que influenciou significativamente no processo de degradação reductiva da sulfentrazona. Desta forma, estudos envolvendo diferentes valores de pH (2,0 a 6,0) foram realizados para se determinar o pH que proporcionasse o melhor rendimento da reação. O valor máximo de pH estudado nos ensaios foi o pH 6,0, uma vez que as NB não são reativas em meio alcalino, devido à passivação da

superfície metálica ocasionada pela deposição de hidróxidos de ferro (BOKARE *et al.*, 2008).

Na Figura 15 estão contidos os resultados de degradação em função do tempo para diferentes valores de pH, sendo que os coeficientes de variação de todos os pontos foram inferiores a 5%. Como pode ser observado, a máxima eficiência de degradação foi obtida para pH 4,0 obtendo-se aproximadamente 100% de degradação em apenas 30 minutos de reação. Esse valor ótimo de pH também foi obtido por Weng *et al.* (2014) que usaram NB de Fe/Ni suportadas em bentonita para a degradação de amoxicilina.

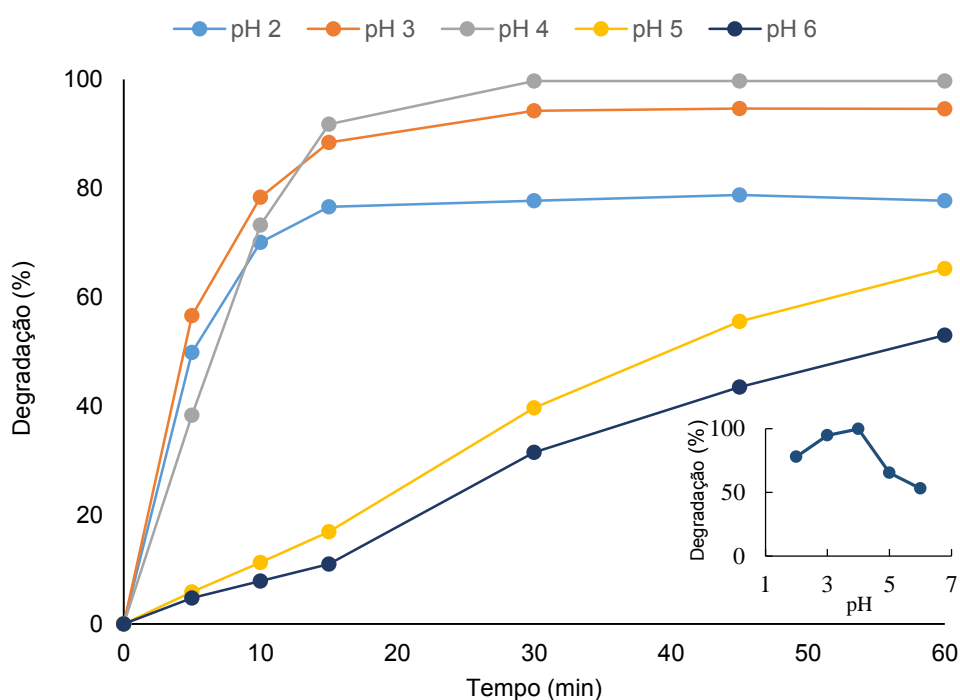
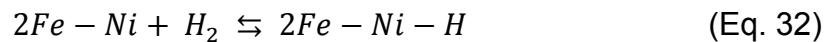
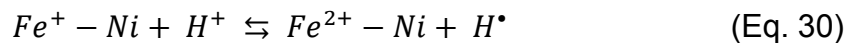
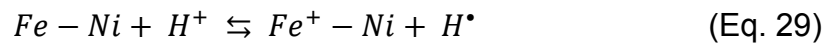


Figura 15: Porcentagem de degradação da sulfentrazona em função do tempo reacional para diferentes valores de pH. **Gráfico interno:** Porcentagem da degradação da sulfentrazona em função do pH no tempo reacional de 30 minutos. Condições experimentais: $[sulfentrazona]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g; tempo de reação de 60 minutos; temperatura do meio = 25,0°C.

A eficiência de degradação aumentou com o aumento do pH do sistema, atingindo um máximo em pH 4,0 e depois diminuiu, chegando em

aproximadamente 65% e 53% para pH 5,0 e 6,0, respectivamente como pode ser observado através do gráfico interno da Figura 15.

A maior eficiência de degradação foi obtida em pH 4, pois, em valores mais baixos de pH, a formação de hidrogênio atômico e posteriormente hidrogênio molecular na superfície do Ni é favorecida (LIU *et al.*, 2013). Isso ocorre porque a concentração de íons H^+ do meio é maior, e estes reagem com os elétrons provenientes da corrosão do ferro, formando hidrogênio atômico e posteriormente hidrogênio molecular com subsequente formação de hidreto de níquel na superfície do níquel (BOKARE *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2013), como pode ser observado nas equações 29 a 32 (BOKARE *et al.*, 2008). Além disso, valores de pH mais baixos dificultam a formação de precipitados na superfície do metal (XU *et al.*, 2005; XIE *et al.*, 2014).



Porém, em valores de pH inferiores a 4,0 principalmente no pH 2, a menor eficiência de degradação ($\approx 78\%$) pode ser explicada porque em valores muito baixos de pH, o processo de corrosão das nanopartículas é mais acentuado. Apesar desse fato impedir a formação de óxidos e/ou hidróxidos de ferro na superfície das nanopartículas, se os valores de pH forem muito baixos, pode ocorrer a geração de um excesso de H_2 que recobre a superfície do Ni impedindo o contato das nanopartículas com o herbicida (XIE *et al.*, 2014).

Os resultados referentes ao pH 3,0, entretanto, foram próximos aos obtidos para pH 4,0, o que era esperado, tendo em vista que alguns autores reportam este pH como o mais eficiente na degradação de outros poluentes por nanopartículas de ferro e Fe/Ni (LAI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013).

Para valores de pH superiores a 4,0, podem iniciar os processos de formação de precipitados de ferro, que podem se aderir à superfície do ferro

metálico, com formação de um filme passivo, que reduz ou até mesmo impede a troca de elétrons e, conseqüentemente, a degradação do herbicida.

Resultados similares a esses de aumento da eficiência de degradação em valores mais baixos de pH também foram obtidos em outros trabalhos: Xu et al. (2005) utilizaram NB de Fe/Pd na degradação de *p*-diclorobenzeno e realizaram um estudo cinético variando o pH em 4,5, 5,5, 8,0 e 9,2 obtendo as constantes de velocidade de reação (k_{obs}) de 0,0371, 0,0115, 0,0064 e 0,0051 min^{-1} respectivamente, ou seja, em um valor mais baixo de pH a velocidade de descloração do *p*-diclorobenzeno foi maior. Liu et al. (2013) utilizaram NB de Fe/Ni suportadas em caulim para a degradação do corante Direct Black G, os autores verificaram que a eficiência de degradação do corante aumentou quando o valor de pH inicial diminuiu, sendo que a eficiência máxima foi observada a pH 3,0, onde obtiveram 99,70% de degradação em 5 minutos de reação. Zhao et al. (2014) utilizaram NB de Fe/Ni para a descloração catalítica do 2,4-diclorofenol, segundo os autores, quando o valor do pH inicial aumentou de 3 para 9, as porcentagens de remoção do 2,4-diclorofenol diminuíram de 96% para 68% respectivamente, em 300 minutos.

Diante destes resultados, para os estudos posteriores o pH da solução foi ajustado e mantido em 4,0.

4.5.2. Influência da massa das nanopartículas bimetálicas na degradação da sulfentrazona

A influência da massa de NB também foi investigada, sendo avaliadas as seguintes massas: 0,0500; 0,1000; 0,2000; 0,4000; 0,6000 e 0,8000 g. Também foi realizado um controle, que consiste na reação sem adição de NB. Os coeficientes de variação de todos os pontos foram menores que 5%.

Com base na Figura 16, percebe-se que a degradação da sulfentrazona variou de acordo com a massa de NB, sendo a eficiência de reação significativamente aumentada com o aumento da massa de NB. A massa de 0,0500 g de NB proporcionou uma degradação de apenas 26% aproximadamente, em 60 minutos de reação, enquanto que a massa de

0,8000 g de NB proporcionou uma degradação de aproximadamente 100% em apenas 15 minutos de reação.

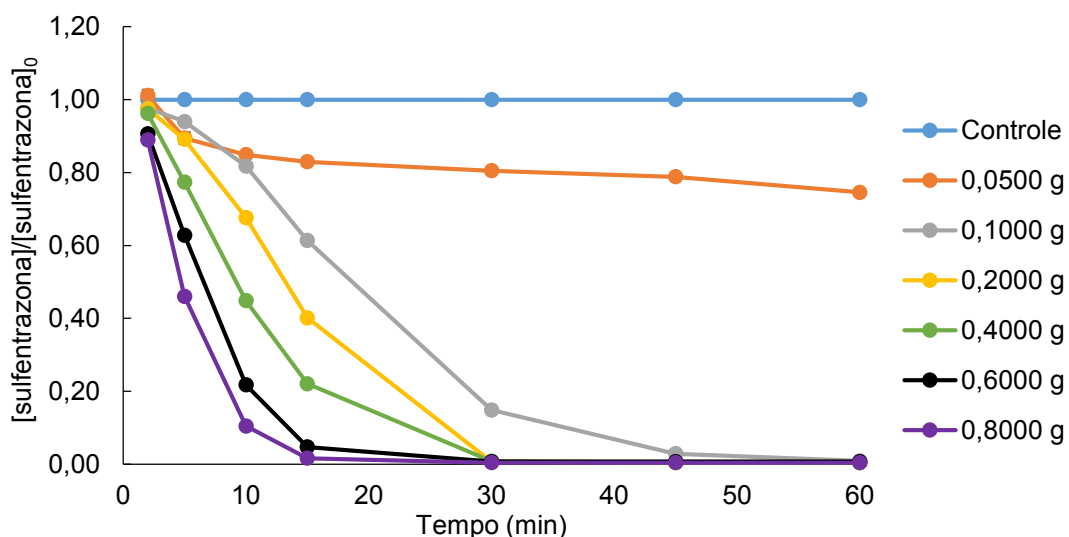


Figura 16: Concentração de sulfentrazona remanescente/Concentração de sulfentrazona inicial em função do tempo reacional para diferentes massas de nanopartículas: 0,0500; 0,1000; 0,2000; 0,4000; 0,6000 e 0,8000 g. Condições experimentais: $[sulfentrazona]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; temperatura do meio = 25,0 °C.

Pode-se observar através do gráfico da Figura 17, que em 30 minutos de reação a porcentagem de degradação é máxima a partir de 0,2000 g de NB. Desta forma, utilizou-se esta massa de NB em estudos posteriores, pois esta foi a menor massa onde obteve-se o máximo de degradação em um menor intervalo de tempo, podendo assim, minimizar os custos de operação.

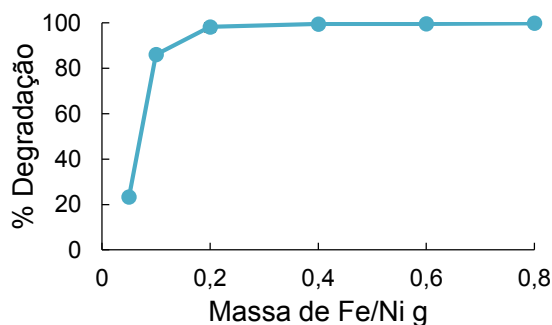


Figura 17: Porcentagem de degradação da sulfentrazona em função da massa de NB em 30 minutos de reação. Condições experimentais: $[sulfentrazona]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; temperatura do meio = 25,0 °C.

A influência da massa de nanopartículas na velocidade de degradação da sulfentrazona foi investigada, sendo avaliadas as seguintes massas: 0,2000; 0,4000; 0,6000 e 0,8000 g. Também foi realizado um controle, que consiste na reação do herbicida com pH controlado sem adição de NB.

Na Figura 18 pode ser observada as curvas do logaritmo neperiano da razão: $[\text{sulfentrazona}]/[\text{sulfentrazona}]_0$ em função do tempo para a reação de degradação redutiva efetuada na presença de diferentes massas de nanopartículas bimetálicas, sendo que os coeficientes de variação de todos os pontos foram menores que 5%.

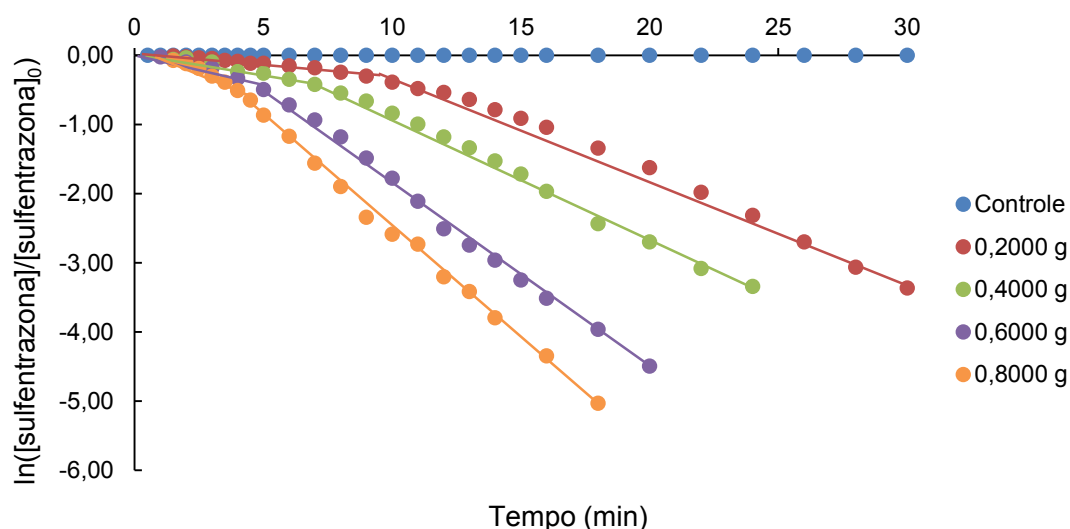
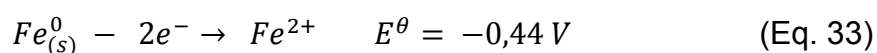


Figura 18: $\ln([\text{sulfentrazona}]/[\text{sulfentrazona}]_0)$ em função do tempo para diferentes massas de nanopartículas bimetálicas. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 minutos; temperatura do meio = 25,0 °C.

Pode-se verificar através do gráfico, que ocorreu uma mudança na declividade das retas, indicando uma mudança de mecanismo da reação de degradação da sulfentrazona. Ambos mecanismos obedeceram a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Uma mudança de mecanismo de reação também foi observada por (LAI *et al.*, 2014) na degradação de *p*-nitrofenol por partículas bimetálicas de Fe/Cu e por Qi *et al.* (2012) que utilizaram a ozonização catalítica, na presença de ferro ou manganês suportado em bauxita na degradação do 2,4,6-tricloroanisol.

Na degradação da sulfentrazona, acredita-se que o primeiro mecanismo de reação ocorra preferencialmente de forma direta, isto é, através da transferência de elétrons do metal para o substrato, pois nesta etapa existe a presença de oxigênio dissolvido no meio, e este atua como receptor dos elétrons provenientes da oxidação do ferro e, desta forma, o hidrogênio atômico (H^\bullet) não é formado devido a uma competição com o oxigênio. Segundo Lai et al. (2013) a reação do ferro com formação do hidrogênio atômico ocorre na ausência de oxigênio no meio e de acordo com as Equações 33 a 35 a reação do oxigênio é mais termodinamicamente favorecida, como pode ser visto através dos potenciais redox.



Entretanto, à medida que a reação se processa, o teor de oxigênio do meio é diminuído, o que facilita a formação do hidrogênio atômico na superfície do níquel. Esse comportamento foi observado por Yang; Lee (2005), que acompanharam a variação da concentração de oxigênio dissolvido no sistema ao longo da reação de redução do nitrato por nanopartículas de ferro. Os autores avaliaram a concentração de oxigênio no início, após 5 e 10 minutos de reação, obtendo-se, respectivamente, 6,0 mg.L⁻¹; aproximadamente 1,0 mg.L⁻¹ e concentração não detectável de oxigênio.

Outro fator importante é que a primeira etapa é mais lenta que a segunda. Isso ocorre porque nos primeiros minutos da reação ocorre uma competição entre o oxigênio dissolvido e a sulfentrazona pelos elétrons provenientes da corrosão do ferro. A segunda etapa de degradação ocorre preferencialmente pelo hidrogênio atômico (H^\bullet) formado que passa a reduzir a sulfentrazona.

Quando se aumenta a massa de NB no meio, o primeiro mecanismo de reação ocorre em um tempo menor, isso reforça a explicação proposta

anteriormente, pois quanto maior a massa de NB, mais elétrons provenientes da oxidação do ferro foram liberados no meio, os quais reagem com o oxigênio, diminuindo o teor deste mais rapidamente. Dessa forma o H^+ é formado, iniciando a segunda etapa mais rapidamente.

Na Figura 19 pode-se observar um gráfico da k_{obs} em função da massa de NB. Através da figura pode ser observado que existe uma relação linear entre a massa de nanopartículas e a constante de velocidade observada, o que indica que a massa das NB é um fator que influencia diretamente na velocidade de degradação da sulfentrazona.

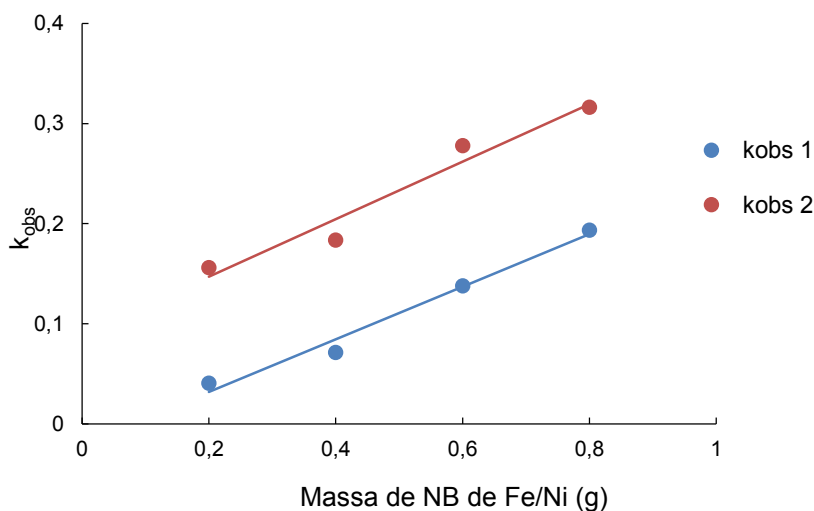


Figura 19: k_{obs} em função da massa de nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni. Condições experimentais: $[sulfentrazona]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 min; temperatura = 25,0 °C.

Quanto maior a massa de NB, maior a velocidade de reação, pois quando se aumenta a quantidade de Fe/Ni, ocorre um aumento da área superficial total e também do número de sítios ativos disponíveis para a degradação (BOKARE *et al.*, 2008; LAI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2013).

O aumento da massa do redutor de ferro também pode ocasionar em um aumento no número de células galvânicas microscópicas do sistema, levando a um aumento de H^+ e de íons Fe^{2+} , favorecendo o processo de redução. Além disso, um aumento na dosagem de redutores de ferro facilita o

transporte de massa de produtos, intermediários e reagente da solução para a superfície do metal (LAI *et al.*, 2013).

As constantes de velocidade observada para cada mecanismo de reação estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: k_{obs} para um modelo de pseudo-primeira ordem da reação de degradação redutiva da sulfentrazona por diferentes massas de nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni e coeficiente de determinação obtidas pela regressão linear dos pontos experimentais

Experimentos	k_{obs} (min^{-1})		r^2	
	1ª fase	2ª fase	1ª fase	2ª fase
0,2000g Fe/Ni	0,0404 ± 0,0408	0,1564 ± 0,0437	0,9625	0,9938
0,4000g Fe/Ni	0,0711 ± 0,0247	0,1836 ± 0,0591	0,9609	0,9961
0,6000g Fe/Ni	0,1378 ± 0,0859	0,2778 ± 0,0640	0,9521	0,9952
0,8000g Fe/Ni	0,1935 ± 0,0935	0,3162 ± 0,0538	0,9739	0,9965

4.5.3. Influencia da temperatura do meio no processo de degradação da sulfentrazona

Ensaio de degradação da sulfentrazona em diferentes temperaturas foram realizados com o intuito de se verificar como que este parâmetro pode influenciar na velocidade de degradação do herbicida.

Na Figura 20 estão contidas as curvas do logaritmo neperiano da razão: $[\text{sulfentrazona}]/[\text{sulfentrazona}]_0$ em função do tempo para a reação de degradação redutiva efetuada em diferentes temperaturas, onde os coeficientes de variação de todos os pontos foram menores que 5%.

Assim como nos experimentos envolvendo a massa de NB, ocorreu uma mudança de mecanismo da reação de degradação da sulfentrazona, que pode ser observado pela mudança na declividade das retas, sendo que ambos mecanismos obedecem a uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Na Figura 21 está contido um gráfico da k_{obs} em função da temperatura obtido através das inclinações das retas do gráfico da Figura 20. Através do gráfico pode-se observar que ocorre um aumento na velocidade de

degradação da sulfentrazona à medida que a temperatura do sistema aumenta, sendo as k_{obs} para o primeiro mecanismo de reação 0,0249; 0,0404; 0,0484 e 0,0575 min^{-1} e as k_{obs} para o segundo mecanismo de reação 0,1452; 0,1564; 0,2005 e 0,2171 para as temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C respectivamente, como pode ser observado na Tabela 6.

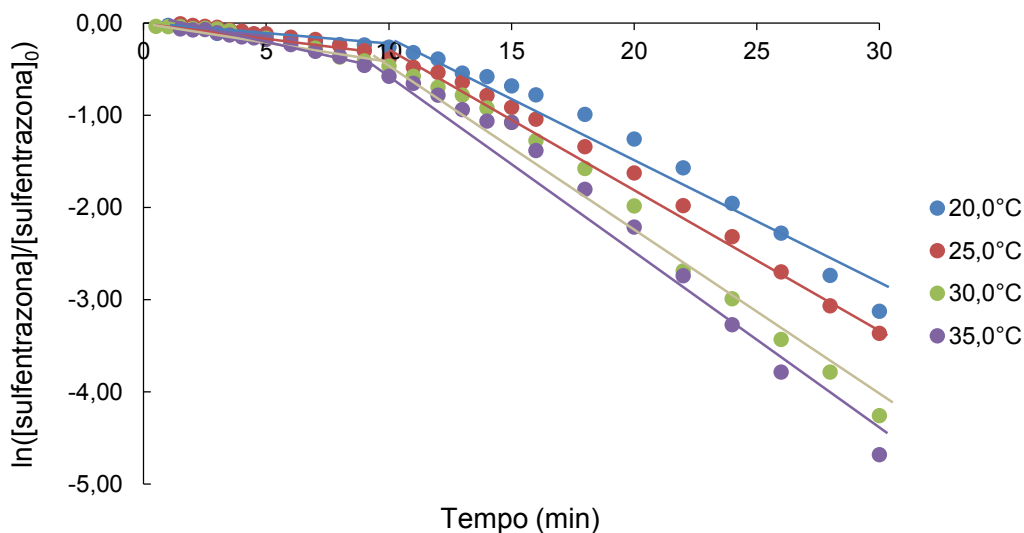


Figura 20: $\ln[\text{sulfentrazona}]/[\text{sulfentrazona}]_0$ em função do tempo para diferentes temperaturas. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 minutos; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g.

Através do gráfico da Figura 21 pode-se observar que existe uma relação linear entre a temperatura do sistema e a constante de velocidade observada, o que indica que a temperatura é um fator que influencia diretamente na velocidade de degradação da sulfentrazona.

Um dos fatores do aumento na velocidade da reação com um aumento da temperatura pode estar relacionado a um aumento da velocidade de mobilidade da sulfentrazona da solução em direção às NB (LIU *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2009).

Um aumento da velocidade de degradação com um aumento da temperatura também foi observado por Liu *et al.* (2013) que utilizaram NB de Fe/Ni suportadas em caulim para a degradação do corante Direct Black G

tendo um aumento do k_{obs} de 0,1122 para 0,1738 min^{-1} quando a temperatura aumentou de 20 para 40 °C respectivamente. Xu et al. (2005) utilizaram partículas de Fe/Pd para a descloração de *p*-diclorobenzeno e as k_{obs} para as temperaturas 15, 25, 30, 35 e 40 °C foram determinados como sendo 0,0045, 0,0254, 0,0355, 0,0473 e 0,0690 min^{-1} , respectivamente.

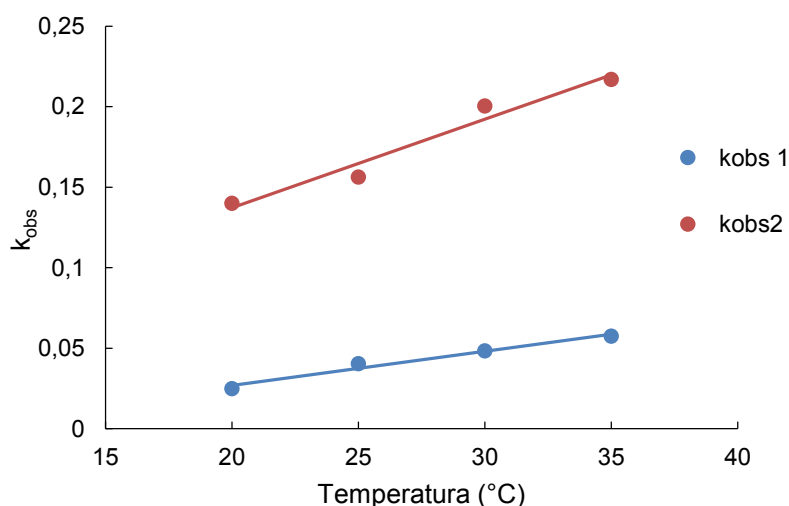


Figura 21: k_{obs} em função da temperatura. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 minutos; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g.

Tabela 6: k_{obs} para um modelo de pseudo-primeira ordem e coeficientes de determinação da reação de degradação redutiva da sulfentrazona variando-se a temperatura

Experimentos	k_{obs} (min^{-1})		r^2	
	1ª fase	2ª fase	1ª fase	2ª fase
20,0°C	0,0249 ± 0,0033	0,1452 ± 0,0114	0,9700	0,9761
25,0°C	0,0404 ± 0,0408	0,1564 ± 0,0437	0,9625	0,9938
30,0°C	0,0484 ± 0,0197	0,2005 ± 0,0353	0,9585	0,9902
35,0°C	0,0575 ± 0,0062	0,2171 ± 0,0063	0,9502	0,9872

Aplicando a equação de Arrhenius (Equação 36) (SHIH; HSU; SU, 2011), é possível determinar a energia de ativação da reação de degradação da sulfentrazona por NB de Fe/Ni.

$$k_{obs} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 36})$$

Em que:

- k_{obs} é a constante de velocidade observada;
- A é o fator de frequência;
- E_a é a energia de ativação da reação;
- R é constante dos gases ideais;
- T é a temperatura.

A equação de Arrhenius pode ser reescrita na forma da Equação 37:

$$\ln k_{obs} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 37})$$

Desta forma, traçando-se um gráfico de $\ln k_{obs}$ versus $1/T$, tem-se a disposição dos pontos em linha reta, cuja inclinação é igual a E_a/R , como pode ser observado na Figura 22. Como “R” é constante, é possível determinar a Energia de Ativação do sistema.

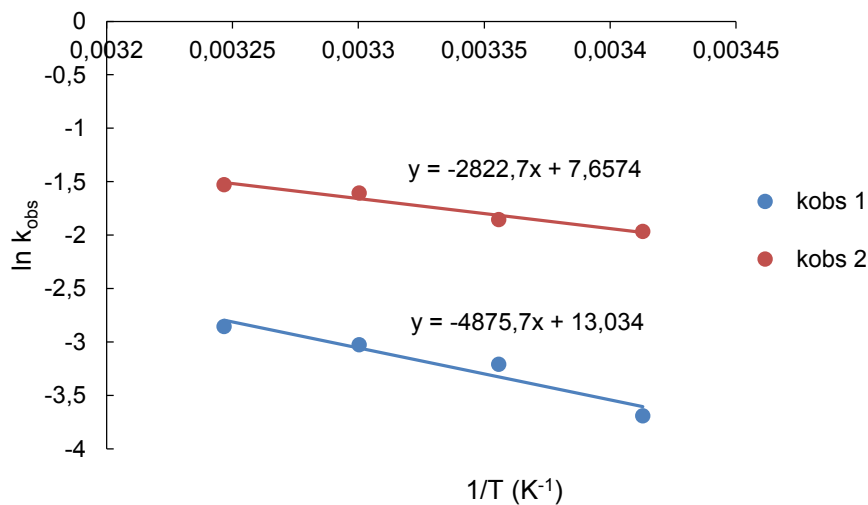


Figura 22: $\ln k_{obs}$ versus $1/T$ para cálculo da energia de ativação da degradação da sulfentrazona por NB de Fe/Ni.

A energia de ativação encontrada para a degradação da sulfentrazona por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni foi de 40,54 kJ.mol⁻¹ para o primeiro mecanismo e 23,47 kJ.mol⁻¹ para o segundo mecanismo de reação. Demonstrando que o segundo mecanismo necessita de uma menor quantidade de energia para que possa ocorrer a degradação do herbicida quando comparado ao primeiro mecanismo.

As energias de ativação para a degradação da sulfentrazona, indicam que a degradação do herbicida por NB de Ni/Fe não é limitada pelo transporte de massa do composto. Uma vez que as reações controladas por difusão apresentam E_a numa faixa de 10 a 21 kJ.mol⁻¹, enquanto que processos controlados quimicamente apresentam E_a com valores superiores a 21 kJ.mol⁻¹ (LIU *et al.*, 2013).

Normalmente, processos limitados por transporte de massa, possuem pouca influência da temperatura, enquanto que os processos controlados por reações químicas são sensíveis à mudança de temperatura (PARSHETTI; DOONG, 2012).

Diversos outros autores também realizaram cálculos para a energia de ativação de degradação dos poluentes por nanopartículas: Parshetti; Doong (2012) encontraram uma E_a igual a 34,9 kJ.mol⁻¹ para a descloração do tricloroetileno utilizando NB de Fe/Ni imobilizadas em membrana, segundo os autores, a descloração do tricloroetileno não é limitada pelo transporte de massa e consideraram que a reação foi mediada pela superfície. Su *et al.* (2011) encontraram uma E_a de 40,1 kJ.mol⁻¹, na descloração *p*-clorofenol por NB de Fe/Pd suportadas em bentonita, segundo os autores, esse valor é característico de uma reação controlada quimicamente na superfície devido ao fato da E_a possuir um valor maior que 29 kJ.mol⁻¹. A energia de ativação encontrado por Liu *et al.* (2013) para degradação do corante Direct Black G utilizando NB de Fe/Ni suportadas em caulim foi igual a 19,72 kJ.mol⁻¹, segundo os autores a degradação do corante é uma reação controlada por difusão, pelo fato da E_a possuir um valor entre 10 e 21 kJ.mol⁻¹. Shih e colaboradores (2011) calcularam a E_a como sendo igual a 16,6 kJ.mol⁻¹ para a degradação do hexaclorobenzeno por nanopartículas de ferro. Xu *et al.*

(2005) encontraram uma E_a de 80 kJ.mol^{-1} na descloração de *p*-diclorobenzeno por NB de Fe/Pd.

4.5.4. Influência do teor de níquel nas nanopartículas bimetálicas no processo de degradação da sulfentrazona

Através da Figura 23 é possível observar as curvas do logaritmo neperiano da razão $[\text{sulfentrazona}]/[\text{sulfentrazona}]_0$ em função do tempo para diferentes razões molares de ferro e níquel, onde os coeficientes de variação de todos os pontos foram inferiores a 5%.

Assim como nos experimentos envolvendo a massa de NB e a temperatura do sistema, ocorreu uma mudança de mecanismo, sendo que ambos mecanismos obedecem a uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Como pode ser observado na Figura 23, quanto menor o teor de níquel na composição dos nanomateriais, maior é o tempo da primeira etapa, isso ocorre porque a formação de hidrogênio atômico na superfície do níquel é mais lenta devido a um menor teor do mesmo. Como o hidrogênio atômico é o principal responsável pela degradação da sulfentrazona na segunda etapa, esta demora mais a iniciar.

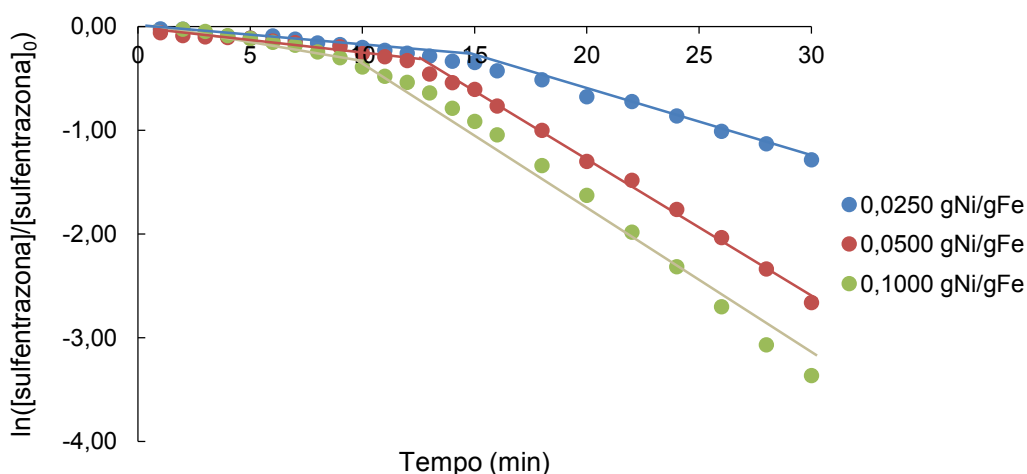


Figura 23: $\ln[\text{sulfentrazona}]/[\text{sulfentrazona}]_0$ em função do tempo para diferentes razões molares de Fe/Ni. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 min; massa de NB de 0,2000 g; temperatura do meio = $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os valores das constantes de velocidade observada (k_{obs}) das reações, bem como a razão molar de Fe/Ni podem ser observados na Tabela 7 e na Figura 24.

Tabela 7: k_{obs} para um modelo de pseudo-primeira ordem e coeficientes de determinação da degradação da sulfentrazona por NB de Fe/Ni com diferentes teores de níquel.

Experimentos	k_{obs} (min^{-1})		r^2	
	1ª fase	2ª fase	1ª fase	2ª fase
0,0250 gNi/gFe	0,0225 ± 0,0025	0,0607 ± 0,0164	0,9649	0,9925
0,0500 gNi/gFe	0,0239 ± 0,0085	0,1292 ± 0,0028	0,9487	0,9958
0,1000 gNi/gFe	0,0412 ± 0,0432	0,1564 ± 0,0437	0,9549	0,9938

A variação do teor de Ni na composição das NB influencia a velocidade da reação, sendo que quanto maior o teor de níquel, maior a velocidade da reação tendo em vista que o k_{obs} aumentou de 0,0607 para 0,1564 min^{-1} quando o teor de Ni aumentou de 0,0250 g Ni/g Fe para 0,1000 g Ni/g Fe na segunda fase de reação. Este mesmo fato também foi observado por Fang et al. (2011) que utilizou nanopartículas de Fe/Ni para a degradação de éter decabromodifenílico cujo resultado para k_{obs} aumentou de 0,0217 min^{-1} para 0,0604 min^{-1} quando a massa de níquel (% m/m) aumentou de 5% para 30,9%.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 24, o efeito do teor de níquel na composição das NB, influencia na velocidade de reação, sendo mais pronunciado no segundo mecanismo cinético. Isso ocorre porque o níquel aumenta a formação de hidrogênio atômico e modifica as propriedades eletrônicas do Fe (BOKARE et al., 2007; TIAN et al., 2009), como o hidrogênio atômico é responsável pela redução dos poluentes na segunda etapa, um maior teor de níquel implica em uma reação mais rápida.

Um aumento no teor de níquel das NB, pode promover a oxidação do ferro, pois pode aumentar o número de células galvânicas e/ou a área catódica sobre a superfície do ferro (WANG et al., 2009). Desta forma, um maior teor

de níquel nas NB promove uma maior velocidade de redução direta da sulfentrazona através dos elétrons gerados a partir da oxidação do ferro, por isso que o teor de níquel nas NB também influenciou na velocidade da primeira etapa, porém esse efeito foi menos pronunciado.

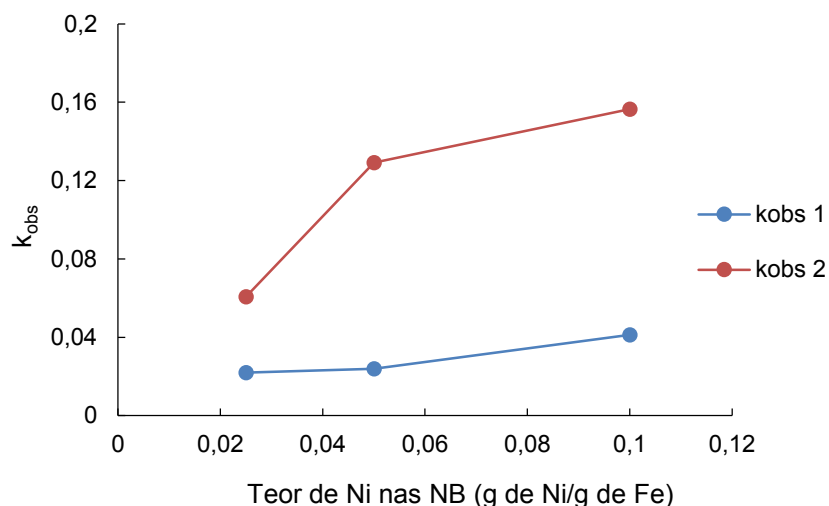


Figura 24: k_{obs} em função da razão molar Fe/Ni na composição das nanopartículas. Condições experimentais: $[sulfentrazona]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; volume de solução = 200 mL; pH = 4,0; tempo de reação = 30 min; massa de NB de Fe/Ni = 0,2000 g; temperatura do meio = 25,0 °C.

4.6. Quantificação dos íons Fe e Ni liberados ao final do processo de degradação redutiva

Os teores de íons ferro e níquel, presentes na solução de sulfentrazona após o processo de degradação redutiva, foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama.

Não foram detectados teores de ferro e níquel na solução de sulfentrazona inicial. Porém, amostras submetidas à degradação redutiva apresentaram teores de 131,4 e 1,02 mg.L^{-1} para ferro e níquel, respectivamente. A resolução do CONAMA 430/2011 estabelece que os limites máximos permitidos para ferro e níquel são, respectivamente, 15 e 2,0 mg.L^{-1} , os quais podem estar presentes em efluentes que possam ser lançados nos corpos d'água.

Percebe-se que a concentração de Ni se encontra dentro dos padrões estabelecidos pela legislação, sendo este resultado promissor em relação a outros trabalhos. Fang et al. (2011), por exemplo, determinaram que a quantidade de Ni liberado no processo de degradação do éter decabromodifenílico, foi igual a $14,83 \text{ mg.L}^{-1}$ após 21 h de reação (FANG et al., 2011).

Apesar dos íons de ferro não serem um grande problema em termos ambientais, pelo fato de ser um constituinte natural dos solos e das rochas, sua concentração após o tratamento da sulfentrazona foi muito acima do permitido pela legislação. Acredita-se que a grande quantidade de ferro liberada após o tratamento seja devido ao controle de pH do sistema, tendo em vista que íons H^+ promovem uma corrosão do metal.

Yang; Lee, (2005), realizaram um estudo de degradação de nitrato por nanopartículas de ferro, e em um dos ensaios eles realizaram uma comparação da quantidade de íons Fe^{2+} liberados durante a reação para um sistema sem controle de pH e para outro com pH 3,0. O sistema que teve pH controlado em 3,0 liberou aproximadamente 500 mg.L^{-1} de Fe^{2+} após 60 minutos de tratamento, enquanto que o sistema sem controle de pH praticamente não liberou os íons ferrosos. Porém, com controle de pH foi possível uma total degradação do poluente em 30 minutos de reação, ao passo que sem o controle de pH restaram-se 40% de nitrato residual após 60 minutos de reação.

Uma observação importante que deve ser mencionada é que as amostras analisadas foram previamente filtradas em filtros de membrana de porosidade igual a $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Como previamente mencionado, os nanomateriais possuem tamanho inferior a 20 nm e formam aglomerados. Porém, algumas partículas desprendidas podem ter passado através do filtro, apresentando desta forma o alto índice de Fe e, também de Ni ao final do processo redutivo com NB de Fe/Ni.

As concentrações das espécies iônicas de Fe e Ni, entretanto, podem ser corrigidas para atender a legislação ambiental vigente, através de etapas adicionais ao processo, como por exemplo, a adição de uma etapa de precipitação dos íons de ferro e níquel por meio do controle de pH. Outra

forma, seria um controle mais brando da degradação, de forma que ocorresse uma menor liberação dos íons, obtendo uma condição ótima que fosse eficiente no processo de degradação e atendesse as exigências da legislação brasileira. Também poderiam ser realizados estudos com o intuito de reduzir o ferro precipitado e utilizá-lo novamente para produzir nanopartículas.

4.7. Elucidação dos produtos de degradação por Espectrometria de Massas

Os produtos de degradação da sulfentrazona foram elucidados por CG-MS. Na Figura 25 estão representados os cromatogramas do padrão de sulfentrazona (Figura 25a) e de uma alíquota de degradação reductiva por NB após 15 minutos de reação (Figura 25b), na qual se pode observar a presença de dois picos, que foram coeluídos, nomeados por 1 e 2.

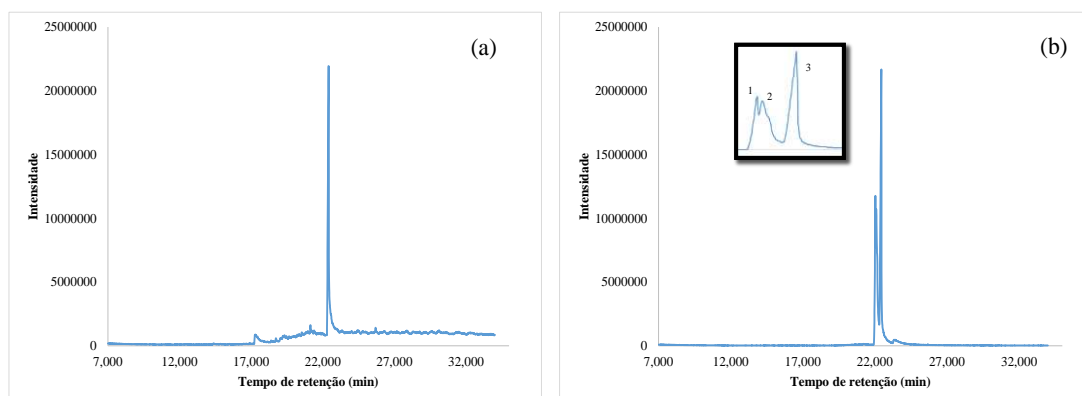


Figura 25: Cromatogramas obtidos por CG-EM. a) Padrão de sulfentrazona, $2,58 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. b) Alíquota de reação. Condições experimentais: [sulfentrazona]₀ = $2,58 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹; volume de solução = 100 mL; massa de NB de Fe/Ni = 1,0000 g; pH = 4; tempo de reação de 15 minutos; temperatura do meio = 25,0 °C.

Na Figura 26 estão contidos os espectros de massas obtidos para cada pico cromatográfico, mencionados na Figura 25. O espectro da Figura 26c corresponde à molécula de sulfentrazona cujo íon molecular corresponde ao pico de razão massa/carga (m/z) 386. Também pode ser observado a

presença de um pico de m/z 388, com 2/3 da intensidade do pico anterior, que corresponde à molécula contendo dois átomos do isótopo ^{37}Cl .

Sabe-se que os processos redutivos envolvendo nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni atuam na descloração das moléculas (BETTINA SCHRICK *et al.*, 2002; PARSHETTI; DOONG, 2012; ZHANG *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2014), o que foi facilmente observado nos espectros dos picos cromatográficos 1 e 2 (Figura 26a e 26b respectivamente).

O espectro referente ao pico 1 não apresenta cloro em sua estrutura, visto que não foi observado a presença do isótopo ^{37}Cl (Figura 26a). Já o espectro referente ao pico cromatográfico 2 apresentou o íon molecular de m/z 352 e um pico de m/z 354 com 1/3 de abundância em relação ao anterior, o que nos leva a concluir a presença de um átomo de cloro em sua estrutura (Figura 26b).

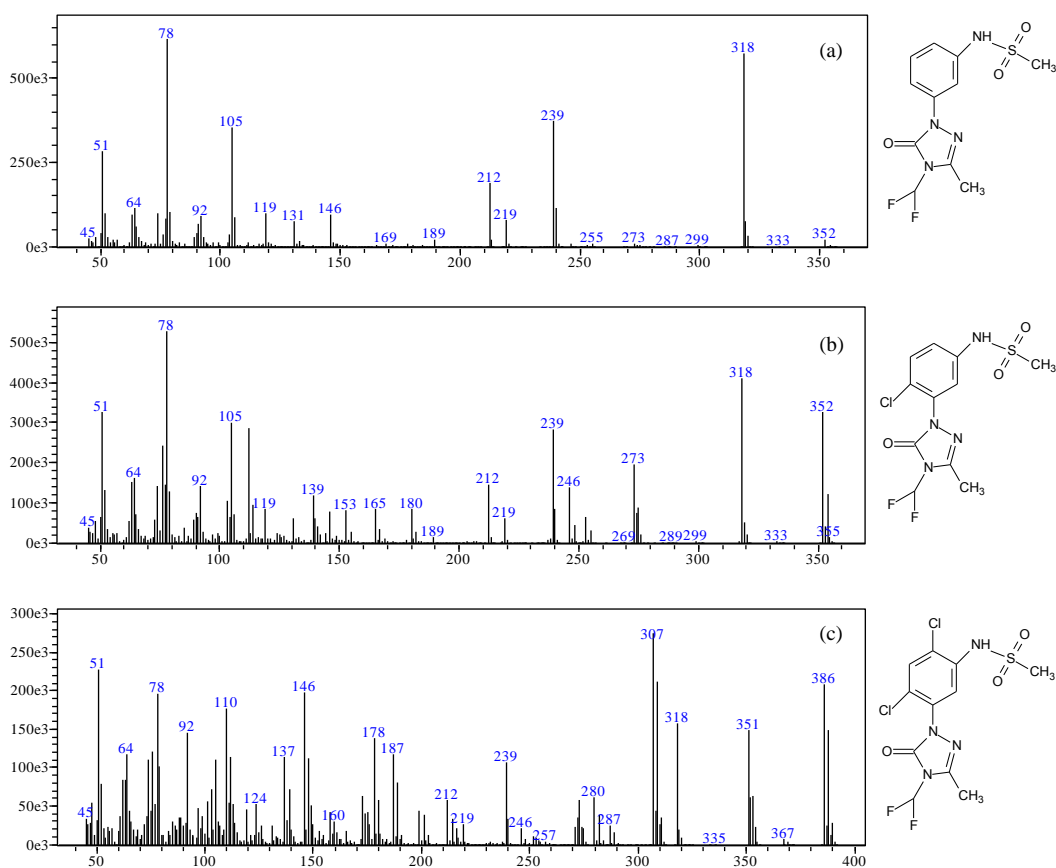


Figura 26: Espetros de massas correspondentes aos picos cromatográficos (CG-EM) dos produtos de degradação da sulfentrazone por NB: a) Pico 1; b) Pico 2. Espectro de massas do pico cromatográfico da sulfentrazone c)Pico 3.

Alíquotas de reação retiradas após 30 minutos também foram injetadas no CG-EM, porém o cromatograma apresentou alguns picos cujas estruturas não foram elucidadas. Novos experimentos envolvendo Dissociação Induzida por Colisão (espectrometria de massas sequencial – EM/EM) devem ser efetuados para melhor esclarecimento das estruturas dos subprodutos gerados.

4.8. Degradação da sulfentrazona por nanopartículas de Fe⁰, Ni⁰ e Fe/Ni

Conforme foi verificado no item 4.5.4 o teor de níquel nas NB influencia na velocidade de degradação da sulfentrazona, desta forma, foram realizados ensaios para averiguar a influência da interação entre os metais ferro e níquel na degradação deste herbicida. Para isso, realizou-se ensaios de degradação da sulfentrazona nas melhores condições otimizadas (meio aeróbico com pH controlado em 4,0 e massa de 0,2000 g), por nanopartículas de Fe⁰, de Ni⁰ e Fe/Ni. Os resultados da porcentagem de degradação por essas diferentes nanopartículas em função do tempo podem ser observados na Figura 27.

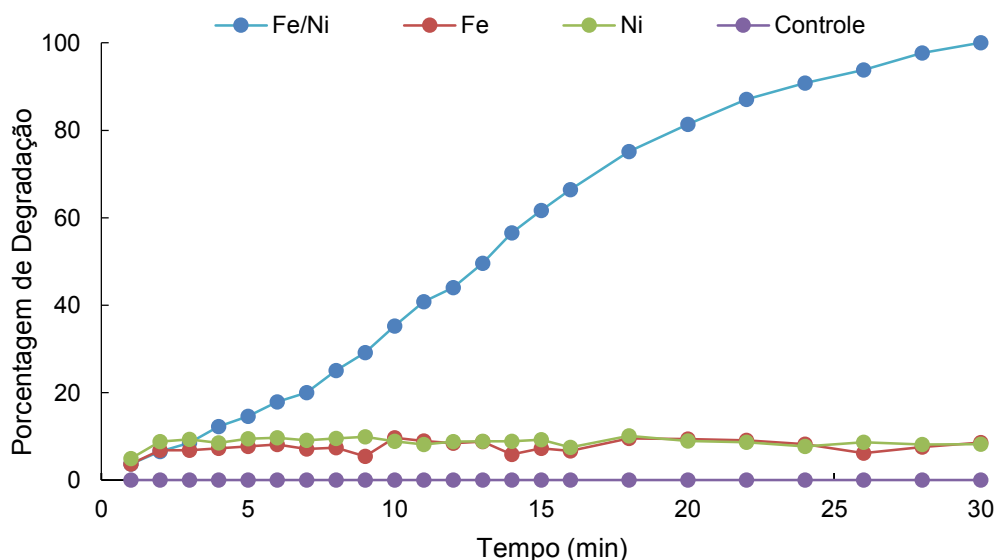


Figura 27: Porcentagem de degradação da sulfentrazona por nanopartículas de Fe⁰, Ni⁰, Fe/Ni e para um controle (sistema sem adição de nanopartículas). Condições experimentais: [sulfentrazona]₀ = 2,58x10⁻⁵ mol.L⁻¹; volume de solução = 200 mL; massa de nanopartículas = 0,2000 g de Fe⁰ ou Ni⁰ ou Fe/Ni; pH = 4,0; tempo de tratamento = 30 min, temperatura do meio = 25,0 °C.

De acordo com o gráfico, percebe-se que os resultados para as nanopartículas de Fe/Ni apresentaram melhores resultados em relação ao Fe⁰ e Ni⁰, obtendo-se uma porcentagem de degradação de aproximadamente 100% para Fe/Ni, de 9% para Fe⁰ e de 8% para Ni⁰ em 30 minutos de reação, demonstrando que o Fe ou o Ni sozinhos são ineficazes na degradação da sulfentrazona nas condições estudadas. Isso pode ser explicado devido ao fato de que o Ni aumenta a formação de hidrogênio atômico e modifica as propriedades eletrônicas do Fe (BOKARE *et al.*, 2007; TIAN *et al.*, 2009).

Fang *et al.* (2011) obtiveram 10,35% de degradação para o éter decabromodifenílico quando utilizaram apenas Fe e 3,46% quando utilizaram apenas Ni, após 3 horas de reação. Porém, obtiveram 95% de degradação, em 1 hora de reação, quando utilizaram nanopartículas de Fe/Ni. Segundo os autores, esses resultados demonstraram claramente que o Fe ou Ni sozinhos não são eficientes na degradação do éter decabromodifenílico, e que a presença do níquel nos nanomateriais atua como um catalisador na degradação do composto e não como um doador de elétrons.

As nanopartículas de Fe⁰ são muito mais instáveis que as NB de Fe/Ni em pH ácido, pois as nanopartículas de Fe⁰ são oxidadas muito mais rápido que as NB de Fe/Ni quando o pH do meio foi mantido em 4,0, fato que foi observado durante as reações.

Chen *et al.* (2001), utilizaram Fe⁰ na dealogenação do tricloroetileno, e relataram que a redução do pH do meio acelerou o desaparecimento do ferro de valência zero através da corrosão do ferro.

4.9. Reutilização das nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni

A fim de se verificar se as NB de Fe/Ni poderiam ser reutilizadas, foram realizados ensaios utilizando os nanomateriais que restaram no reator após a degradação redutiva, onde as NB foram lavadas com água deionizada e álcool etílico e, posteriormente, secas e armazenadas. Vale ressaltar que as NB que foram utilizadas nos ensaios de reutilização são provenientes de várias reações para poder se obter a massa necessária (0,2000 g de NB) para a realização de uma nova reação.

Através do gráfico da Figura 28, pode-se observar que as NB podem ser reutilizadas na degradação da sulfentrazona por um ciclo, apresentando aproximadamente a mesma eficiência de degradação em 30 minutos de reação. É possível que as NB de Fe/Ni possam ser reutilizadas por mais ciclos de degradação, tendo em vista que Fang et al. (2011) realizaram estudos envolvendo a reutilização das nanopartículas, sendo observado que a reutilização poderia se dar até 6 vezes, uma vez que nos primeiros seis ciclos de reação, a taxa de degradação por nanopartículas de Ni/Fe era de 90 % para éter decabromodifenílico (2 mg.L^{-1}). Weng et al. (2014) realizaram experimentos de reaproveitamento de nanopartículas Fe/Ni suportadas em bentonita para degradação de amoxicilina. No primeiro ciclo de degradação aproximadamente 94% de amoxicilina foi degradada, no segundo, terceiro e quarto ciclo, a eficiência da degradação diminuiu para 74%, 23% e 5%, respectivamente.

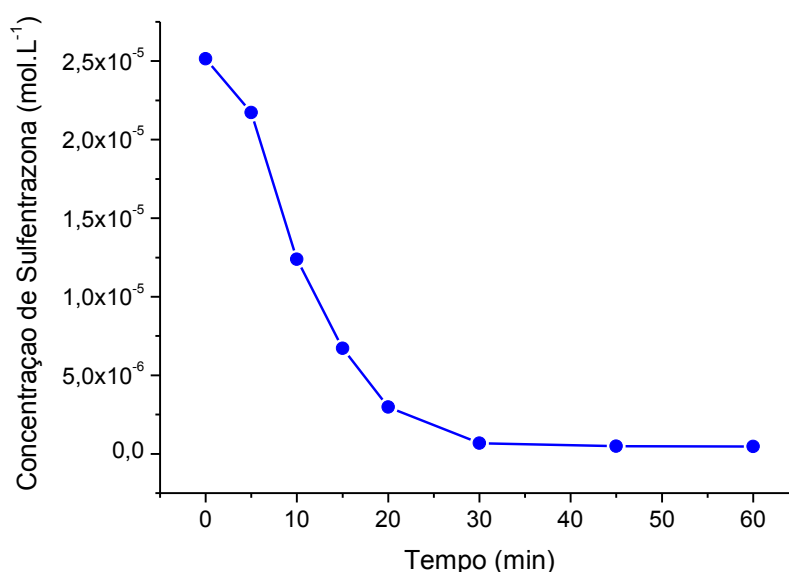


Figura 28: Degradação da sulfentrazona por NB de Fe/Ni reutilizadas. Condições experimentais: $[\text{sulfentrazona}]_0 = 2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, volume de solução = 200 mL, pH = 4,0, tempo de reação = 30 minutos, massa de NB de Fe/Ni reutilizada = 0,2000 g, temperatura do meio = $25,0^\circ\text{C}$. Os coeficientes de variação de todos os pontos foram menores que 5%.

4.10. Estudo de Toxicidade

Para comparar a toxicidade do herbicida sulfentrazone com os produtos de degradação após o tratamento reductivo com NB, bem como dos reagentes presentes no meio reacional, foram realizados ensaios de toxicidade aguda com a *Daphnia similis*.

A porcentagem de sobrevivência da *Daphnia similis* para a solução de sulfentrazone, para os produtos de degradação da sulfentrazone após tratamento com NB e para o meio reacional (em que a reação foi processada na ausência da sulfentrazone) podem ser visualizados nas Figuras 29 e 30.

Através do gráfico da Figura 29, é possível observar que só ocorreu sobrevivência dos organismos para diluições abaixo de 5% (v/v) da solução de sulfentrazone ($2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), e em comparação, só ocorreu sobrevivência dos organismos para diluições abaixo de 75% (v/v) para os produtos de degradação da sulfentrazone (Figura 30), demonstrando que estes são bem menos tóxicos que o herbicida.

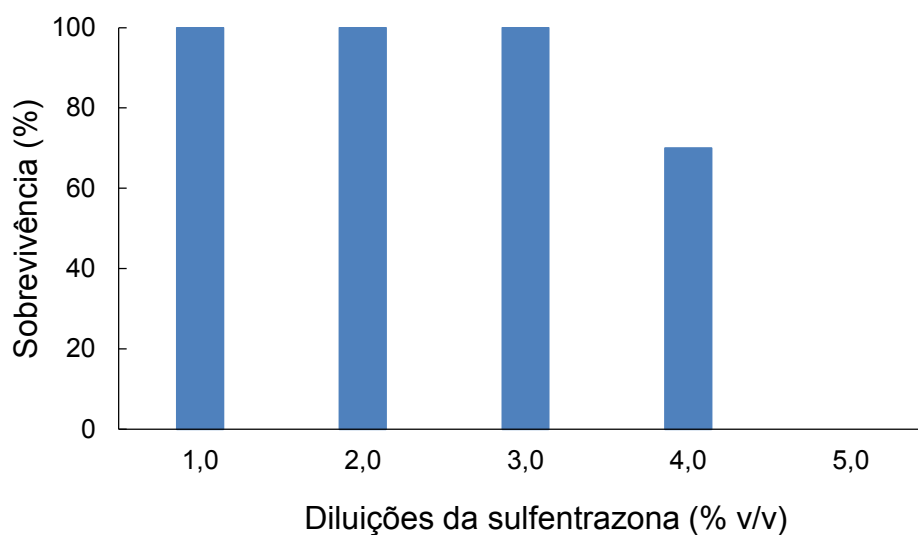


Figura 29: Percentual de sobrevivência da *Daphnia similis* para as diluições de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% da sulfentrazone $2,58 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

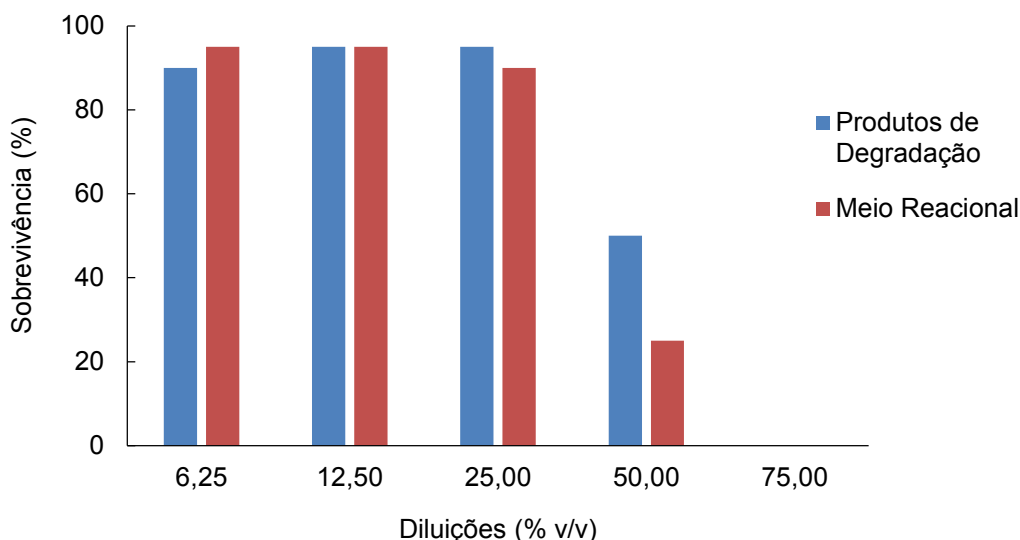


Figura 30: Percentual de sobrevivência da *Daphnia similis* para os produtos de degradação da sulfentrazona após o tratamento com as NB de Fe/Ni e para o meio reacional em diferentes diluições: 6,25; 12,5; 25,0; 50,0 e 75%.

A partir do número de organismos imóveis nas várias diluições das amostras e no controle, os valores de CE(I)50 para o herbicida sulfentrazona, para os produtos de degradação da sulfentrazona após a degradação por NB e o para o meio reacional, foram estimados usando o programa Trimmed Spearman-Kärber (TSK) 1.5 (Tabela 8).

Tabela 8: Valores de CE(I)50_{48h} para os testes de toxicidade aguda com a *Daphnia similis* para o herbicida sulfentrazona, para os produtos de degradação da sulfentrazona após a degradação por NB e o para o meio reacional.

	CE(I)50 _{48h}	Intervalo de Confiança
Sulfentrazona 2,58×10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	4,2% (0,42 mg.L ⁻¹)	0,39 – 0,45
Produtos de degradação da sulfentrazona após tratamento com NB	47,58%	42,10 – 53,77
Meio Reacional	39,39%	34,64 – 47,79

Pode-se observar através dos resultados representados na Tabela 8 que os produtos de degradação da sulfentrazona após o tratamento com as NB apresentou menor toxicidade em relação à solução inicial de sulfentrazona, visto que o CE(I)50_{48h} para os produtos de degradação da sulfentrazona foi de 47,58% (v/v), e o CE(I)50_{48h} para a solução de solução de sulfentrazona foi de 4,2% (v/v). Isso significa que a solução de sulfentrazona teve que ser muito mais diluída, em relação à solução dos produtos de degradação para apresentar a redução de 50% dos organismos.

Vale ressaltar que, não foi possível estimar a toxicidade real dos produtos de degradação, tendo em vista que o meio reacional apresentou uma toxicidade estatisticamente igual (34,64 – 47,79%) ao resultado da solução tratada pelas NB, considerando a faixa de erro. Desta forma, pode-se inferir que o resultado do CE(I)50_{48h} de 47,58% (v/v) para os produtos de degradação da sulfentrazona se deve aos metais liberados no meio, mais especificamente ao níquel, e não aos produtos de degradação propriamente dito.

Carvalho (2000) realizou testes de toxicidade com a *Daphnia magna* para o cloreto de níquel, sendo encontrado uma concentração letal a 50% (CL₅₀) de 2,74 mg.L⁻¹ Ni²⁺ em 48 h.

A fim de se avaliar a veracidade teste do toxicidade, foi realizado um controle que consiste na exposição dos neonatos apenas à água de cultivo, levando-se em consideração que para o teste ser considerado válido, pode-se haver uma mortalidade de apenas 10% dos organismos. Desta forma, o teste de toxicidade realizado foi válido uma vez que ocorreu a mortalidade de apenas 10% dos organismos.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve por objetivo estudar a degradação do herbicida sulfentrazone por nanopartículas bimetálicas constituídas de Fe/Ni. Diante disso, a primeira etapa do trabalho consistiu no preparo e caracterização destes nanomateriais por MET, EDS e Espectroscopia de Absorção Atômica, obtendo-se compósitos de tamanho inferior a 20 nm de aspecto amorfo, sendo compostas por 72,21% de Fe e 9,65% Ni.

Estudos posteriores envolveram a investigação de variáveis que pudessem interferir de forma significativa no processo de degradação, sendo averiguados 4 sistemas: meio aeróbio sem ajuste do pH; meio anaeróbio; meio aeróbio tamponado e meio aeróbio com o pH = 3. A melhor eficiência de degradação foi obtida quando se fez o controle de pH para sistema aeróbio obtendo-se aproximadamente 95% de degradação do herbicida enquanto que a degradação dos outros sistemas foi inferior a 60% em 60 minutos de reação.

Devido ao fato do pH ser um fator de extrema importância na degradação do herbicida, foram realizados ensaios com diferentes valores de pH (2,0 a 6,0), sendo que em pH 4 obteve-se aproximadamente 100% de degradação em 30 minutos de reação. Em valores de pH superiores a 4,0, pode ocorrer a formação de óxidos/hidróxidos na superfície metálica impedindo a transferência de elétrons ao substrato, enquanto que em baixos valores de pH, a corrosão das nanopartículas é mais acentuada, o que pode levar a um excesso de H₂ que recobre a superfície do Ni impedindo o contato das nanopartículas com o herbicida.

Estudos cinéticos foram realizados, variando-se a massa das nanopartículas, temperatura do sistema e teor de níquel na composição dos nanomateriais. Para todos os experimentos, observou-se que a reação de degradação do herbicida sulfentrazone ocorreu com uma mudança de mecanismo, sendo que ambos obedeceram ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. O primeiro mecanismo ocorreu, preferencialmente, de forma direta, isto é, através de transferência dos elétrons liberados pela oxidação do ferro ao substrato. Nessa primeira etapa existe a presença de oxigênio dissolvido no meio, o qual atua como receptor dos elétrons proveniente da

oxidação do ferro, dessa forma não se tem formação de H^+ , devido a uma competição com o oxigênio. A segunda etapa, ocorre preferencialmente pelo H^+ na superfície do níquel pois, com a diminuição do teor de oxigênio do meio, ocorre a formação de H^+ na superfície do níquel que passa a reduzir a sulfentrazona.

A velocidade de degradação da sulfentrazona é aumentada: 1) com o aumento da massa de NB devido a um aumento da área superficial total e um aumento no número de sítios ativos disponíveis para a degradação; 2) com o aumento da temperatura do sistema, principalmente para o segundo mecanismo; e 3) com o aumento do teor de Ni nas NB, principalmente para o segundo mecanismo, devido ao fato de que o aumento do níquel induz a formação de hidrogênio atômico que atua na segunda etapa de degradação.

O teor de íons de Fe e Ni liberados no processo foram estimados por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama, obtendo-se respectivamente 131,4 e 1,02 mg.L⁻¹. O teor de Fe está acima do que é preconizado pela legislação vigente, porém, acredita-se que ao filtrar as amostras para análise, alguma nanopartículas presentes no sistema passaram através do filtro de membrana (0,45 μ m), uma vez que os compósitos apresentam tamanho inferior a 20 nm.

Obteve-se uma eficiência de degradação muito maior quando se utilizou os compósitos de Fe/Ni (\approx 100%) em relação ao Fe⁰ (\approx 9%) e ao Ni⁰ (\approx 8%). Isso é devido ao fato de que o Ni presente nas NB atua como um catalisador do sistema, aumentando a reatividade do Fe, e também evita a passivação da superfície do Fe por óxidos e ou hidróxido provenientes do processo de oxidação do mesmo.

Verificou-se que as NB podem ser reutilizadas sem prejuízo da eficácia de degradação por um ciclo.

Estudos de toxicidade com *Daphnia similis* foram realizados, sendo observado a formação de produtos de degradação menos tóxicos que o composto de origem.

Diante dos resultados, pode-se concluir que os processos de degradação redutiva por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni são muito promissores na degradação da sulfentrazona.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos no presente trabalho, proporcionam informações para a realização de novos estudos com o intuito de melhorar o processo de degradação aqui proposto. Desta forma, estudos envolvendo a precipitação e redução dos íons ferro gerados durante o processo de degradação da sulfentrazona devem ser realizados a fim de utilizá-los novamente para produção de novas nanopartículas.

Novos experimentos envolvendo Dissociação Induzida por Colisão (espectrometria de massas sequencial – EM/EM) devem ser efetuados para melhor esclarecimento das estruturas dos produtos de degradação gerados, a fim de se propor uma rota de degradação da sulfentrazona por NB de Fe/Ni.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Sulfentrazona**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/0841cf0047459762a024f43fbc4c6735/s09.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 19 nov. 2014.

ANVISA; UFPR. Seminário de mercado de agrotóxico e regulação. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/sala+de+imprensa/menu+-+noticias+anos/2012+noticias/seminario+volta+a+discutir+mercado+de+agrototoxicos+em+2012>>. Acesso em: 30 out. 2014.

ARRUDA, T. L. **Uso de Processos Oxidativos Avançados e Ferro Elementar na remediação de Água Subterrânea contendo Compostos Organoclorados**. 2005. 171 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com Daphnia ssp (Crustacea, Cladocera)**. (NBR 12713). Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

BETTINA SCHRICK et al. Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel–Iron Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 12, p. 5140-5147, 2002.

BOKARE, A. D. et al. Effect of Surface Chemistry of Fe–Ni Nanoparticles on Mechanistic Pathways of Azo Dye Degradation. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 21, p. 7437-7443, 2007.

BOKARE, A. D. et al. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 3, p. 270-278, 2008.

BRANSFIELD, S. J. et al. Influence of transition metal additives and temperature on the rate of organohalide reduction by granular iron: Implications for reaction mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 76, n. 3–4, p. 348-356, 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2002. Decreto nº 4074, 04 de janeiro de 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=515>>. Acesso em: Out. de 2014.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF, maio de 2011.

BRUM, C. S. **Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul**. 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados, MS, 2012.

CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, v. 40, p.113-122, 2000.

CARVALHO, M. C. M. C. A. S. **Avaliação da toxicidade de compostos de níquel para o cladóceros *Daphnia magna*** - Ensaio in vivo e in vitro. 2000. 119 f. Dissertação (Mestrado em Controle de Qualidade) - Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Porto, 2000.

CHANG, C.; LIAN, F.; ZHU, L. Simultaneous adsorption and degradation of γ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2507-2514, 2011.

CHEN, J.-L. et al. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, n. 3, p. 243-254, 2001.

CHUN, C. L. et al. Characterization and reactivity of iron nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 5079–5085, 2010.

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

CWIERTNY, D. M. et al. Exploring the Influence of Granular Iron Additives on 1,1,1-Trichloroethane Reduction. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 6837-6843, 2006.

CWIERTNY, D. M.; BRANSFIELD, S. J.; A. LYNN ROBERTS. Influence of the Oxidizing Species on the Reactivity of Iron-Based Bimetallic Reductants. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 10, p. 3734-3740, 2007.

EMBRAPA. **Sistema de Produção da Pimenteira-do-reino**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pimenta/PimenteiradoReino/paginas/uso.htm>>. Acesso em: 31 out. 2014.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 1997. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-129081_27-Feb-97.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2014.

FAN, J. et al. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 904-910, 2009.

FANG, Z. et al. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 958-969, 2011.

FMC CORPORATION. **Technical bulletin of sulfentrazone**. Philadelphia, 1995. 6 p.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 3, p. 845-910, 2008.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GHAUCH, A.; TUQAN, A.; ASSI, H. A. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 5, p. 1626-1635, 2009.

GUILHAN, R. W. **Advances in Groundwater Pollution Control and Remediation**. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996.

HUNG, H.-M.; LING, F. H.; HOFFMANN, M. R. Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 9, p. 1758-1763, 2000.

IBAMA. Portaria normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996. Disponível em: <https://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria_84.pdf>. Acesso em: Nov. de 2014.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos** - DOQ-CGCRE-008. 2010. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em: 30 out. 2014.

JEOUNG, J.-H.; DOBBEK, H. Carbon dioxide activation at the Ni, Fe-cluster of anaerobic carbon monoxide dehydrogenase. **Science**, v. 318, p. 1461–1464, 2007.

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

LAI, B. et al. Removal of high concentration p-nitrophenol in aqueous solution by zero valent iron with ultrasonic irradiation (US-ZVI). **Journal of Hazardous Materials**, v. 250-251, p. 220-228, 2013.

LAI, B. et al. Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron–copper (Fe/Cu) bimetallic particles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 816-830, 2014.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LEE et al. Biological imaging of HEK293 cells expressing PLC γ 1 using surface-enhanced Raman microscopy. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 3, p. 916–922, 2007.

LI, T.; FARRELL, J. Reductive Dechlorination of Trichloroethene and Carbon Tetrachloride Using Iron and Palladized-Iron Cathodes. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 173-179, 2000.

LIN, C. J.; LO, S. L.; LIOU, Y. H. Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, n. 3, p. 219-228, 2004.

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

LIU, X. et al. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, n. 0, p. 764-771, 2013.

MARTINEZ, C. O. et al. The effects of moisture and temperature on the degradation of sulfentrazone. **Geoderma**, v. 147, n. 1–2, p. 56-62, 2008.

MARTINS, A. S. **Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): H₂O₂/UV e foto-Fenton**. 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2013.

MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. **Planta daninha**, v.28, n.1, p. 185-195, 2010.

NAVARRO, D. M. D. A. F.; NAVARRO, M. Hidrogenação de compostos orgânicos utilizando método eletroquímico para geração de hidrogênio in situ: hidrogenação eletrocatalítica. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 301-307, 2004.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba-PR: Ompax, 2011. p. 263-304.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S. Mecanismos de ação de herbicidas. In: OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J. (Coord.). **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, 2001. p. 209-260.

PARSHETTI, G. K.; DOONG, R.-A. Dechlorination of chlorinated hydrocarbons by bimetallic Ni/Fe immobilized on polyethylene glycol-grafted microfiltration membranes under anoxic conditions. **Chemosphere**, v. 86, n. 4, p. 392-399, 2012.

PAVANELLI, S.P. **Degradação de Corantes da Indústria Alimentícia por Processos Oxidativos e Redutivos: Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS)**. 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química – Química Analítica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2010.

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

QI, F. et al. Comparison of the efficiency and mechanism of catalytic ozonation of 2,4,6-trichloroanisole by iron and manganese modified bauxite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 121–122, p. 171-181, 2012.

RAMOS, M. H. C. **Remoção de cor, ferro e manganês de águas com matéria orgânica dissolvida por pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação e filtração**. 2010. 129 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP, 2010.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIGOTTO et al. O verde da economia no campo: desafios à pesquisa e às políticas públicas para a promoção da saúde no avanço da modernização agrícola. **Ciência & Saúde Coletiva**; v. 17, n. 6, p. 1533-42, 2012.

RIZZO, R. B. **Tratamento Oxidativo e Redutivo de Efluentes Industriais visando a destruição de Percloroetileno (PCE) e Metil Isobutil Cetona (MIBK)**. 2005. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5. ed. Londrina: IAPAR, 2005. 591 p.

RTDF – Remediation Technologies Development Forum. Permeable Reactive Barriers Action Team. Disponível em: <<http://www.rtdf.org/public/permbarr/>>. Acesso em 30 out. 2014.

SHI, L.-N.; ZHANG, X.; CHEN, Z.-L. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 886-892, 2011.

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

SHIH, Y.-H.; TAI, Y.-T. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles. **Chemosphere**, v. 78, n. 10, p. 1200-1206, 2010.

SILVA, V. H. O. **Avaliação da toxicidade e da degradação do fármaco cloridrato de fluoxetina , em solução aquosa e em mistura com esgoto doméstico, empregando irradiação com feixe de elétrons**. 2014. 128 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2014.

SILVA FILHO, C. F. **Determinação de resíduos dos pesticidas pirimetanil, pirimicarbe e buprofezina em águas ambientais por SPME e GC-MS**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2009.

SOARES, W. L. **Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente: uma avaliação integrada entre a economia, a saúde pública, a ecologia e agricultura**. 2010. 163 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

SOEIRA, L. S. **Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2007.

SONG et al. Chemically ordered FePt₃ nanoparticles synthesized by a bimetallic precursor and their magnetic transitions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 3677–3681, 2009.

SU, J. et al. Dechlorination of p-chlorophenol from aqueous solution using bentonite supported Fe/Pd nanoparticles: Synthesis, characterization and kinetics. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 167-173, 2011.

TIAN, H. et al. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 1, p. 84-89, 2009.

VELASCO, L. O. M.; CAPANEMA, L. X. L. O setor de Agroquímicos. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 24, p. 69-96, 2006.

VIVIAN, R. et al. Persistência de sulfentrazone em Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta daninha**, v. 24, p.741-750, 2006.

WANG, X. et al. Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 815-823, 2009.

WENG, X. et al. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemosphere**, v. 103, n. 0, p. 80-85, 2014.

XIE, Y. et al. Remediation of polybrominated diphenyl ethers in soil using Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. **Science of The Total Environment**, v. 485–486, n. 0, p. 363-370, 2014.

XU, X. et al. Catalytic dechlorination kinetics of p-dichlorobenzene over Pd/Fe catalysts. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1135-1140, 2005.

YAN, W. et al. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. **Environmental Science: Processes e Impacts**, v. 15, p. 63-77, 2013.

YANG, G. C. C.; LEE, H.-L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. **Water Research**, v. 39, n. 5, p. 884-894, 2005.

ZHANG, W. et al. Rapid and complete dechlorination of PCP in aqueous solution using Ni–Fe nanoparticles under assistance of ultrasound. **Chemosphere**, v. 65, n. 1, p. 58-64, 2006.

ZHANG, Z. et al. Factors influencing the dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Ni-Fe nanoparticles in the presence of humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 78-86, 2009.

ZHANG, Z. et al. Catalytic dechlorination of Aroclor 1242 by Ni/Fe bimetallic nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 385, n. 1, p. 160-165, 2012.

ZHAO, D. et al. Catalytic dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Ni/Fe nanoparticles prepared in the presence of ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1714-1721, 2014.