

RAQUEL PELLANDA DARDENGO VICTOR

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE POLUENTES
ORGÂNICOS DA ÁGUA POR ÓXIDOS DE MANGANÊS
E ALUMÍNIO DE VALÊNCIA ZERO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

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

T

V644e
2017 Victor, Raquel Pellanda Dardengo, 1983-
Estudo da remoção de poluentes orgânicos da água por
óxidos de manganês e alumínio de valência zero / Raquel
Pellanda Dardengo Victor. – Viçosa, MG, 2017.
xii, 133f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Antônio Augusto Neves.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Água - Poluição. 2. Degradação ambiental. 3. Produtos
químicos agrícolas. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 628.168

RAQUEL PELLANDA DARDENGO VICTOR

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS DA
ÁGUA POR ÓXIDO DE MANGANÊS E ALUMÍNIO DE
VALÊNCIA ZERO**

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

APROVADA: 30 de março de 2017.


Efraim Lázaro Reis


Maurício Xavier Coutrim


José Humberto de Queiroz


André Fernando de Oliveira
(Coorientador)


Antônio Augusto Neves
(Orientador)

*A Deus,
Ao meu esposo Junior,
Aos meus pais Celso e Arlinda,
Ao meu irmão Victor,*

Pelo apoio, compreensão, paciência, amparo e incentivo.

*Com muito amor,
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por guiar a minha vida, me manter forte, firme e me dar a certeza de que os momentos difíceis seriam superados.

Ao meu esposo, Junior, por todo cuidado, paciência e companheirismo inabalável. Minha profunda gratidão.

Aos meus pais, Arlinda e Celso, e ao meu irmão Victor, pelas orações, pelo imensurável apoio e por serem meu alicerce familiar.

Ao meu cunhado, Douglas, sua esposa Alessandra e aos meus sobrinhos, Arthur e Lillyana, por todo suporte e pelos momentos cheios de alegria.

Ao meu orientador Antônio Augusto Neves, pela confiança, orientação, paciência, conversas e amizade.

Aos professores Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e André Fernando de Oliveira, pela orientação, pelo incentivo, ensinamentos transmitidos, e, pela valiosa amizade.

Ao professor Sukarno Olavo pela realização das análises de raio X.

Ao professor Renê Chagas pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Departamento de Solos da UFV pelas medidas de área superficial por BET.

Aos professores Carlos Roberto Belato (Exame de Qualificação), Maurício Xavier Coutrim, Efraim Lázaro Reis e José Humberto de Queiroz pela participação na banca examinadora e pelas sugestões para melhoria do trabalho.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo pelo apoio durante o período de estudo.

Aos amigos do Instituto Federal do Espírito Santo, pelo incentivo e auxílio durante a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, particularmente ao Departamento de Química, que contribuiu para a realização deste trabalho.

A Luiza (minha fiel escudeira), Aryani, Luiz Manoel e Carlos Eduardo (Dudu) pela parceria, preciosas discussões e sobretudo pelo carinho.

A Fernanda e ao João Paulo pelo acolhimento.

Aos amigos do laboratório de química analítica – LAQUA: Thaís, Maria Luiza, Laurence, Carol, Liany, Mariana, Jéssica, Thaís C.; Carlos Eduardo, Ana Isabel, Alessandra, Marcos, Nelson, Gleissy, Luiz Felipe, Cris, Isadora, pelo auxílio, amizade e agradável convivência.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. Óxidos de manganês	1
1.1.1. Óxido de manganês tipo birnessita	3
1.1.2. Métodos de síntese da birnessita	4
1.1.3. Remoção de poluentes orgânicos da água por óxido de manganês tipo birnessita	6
1.2. Degradação de poluentes orgânicos por alumínio de valência zero.....	8
1.3. Planejamento Experimental	9
1.3.1. Planejamento Fatorial	10
1.3.2. Matriz de Doehlert.....	11
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	13
CAPÍTULO 2.....	18
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE MANGANÊS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DO CORANTE ORANGE G DA ÁGUA.....	18
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo geral.....	22
2.1.2. Objetivos específicos	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. Padrões e reagentes.....	23

3.2. Preparo do óxido de manganês tipo birnessita (δ -MnO ₂)	24
3.2.1. Caracterização dos óxidos de manganês	25
3.3. Aplicação dos óxidos de manganês na remoção do orange G da água	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Caracterização dos óxidos de manganês	28
4.1.1. Difração de Raio X.....	28
4.1.2. Espectroscopia IR-ATR.....	32
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	33
4.2. Aplicação dos óxidos de manganês na remoção do corante orange G em solução aquosa.....	35
4.2.1 Influência do tempo de agitação na eficiência de remoção do corante orange G em solução aquosa.....	35
4.2.2. Influência do pH da solução na eficiência de remoção do orange G em solução aquosa por óxido de manganês.....	39
4.2.3. Influência da dose de óxido manganês na eficiência de remoção do orange G em solução aquosa.....	43
5. CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
CAPÍTULO 3.....	53
ESTUDO DE CASO: APLICAÇÃO DO MÉTODO CIENTÍFICO NA REMOÇÃO DE CLORPIRIFÓS DA ÁGUA POR SONÓLISE COM ÓXIDO DE MANGANÊS TIPO BIRNESSITA	53
1. INTRODUÇÃO.....	53
2. OBJETIVOS.....	58
2.1. Objetivo geral.....	58
2.1.2. Objetivos específicos	58
3. MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1. Padrões e reagentes.....	59
3.2. Remoção do clorpirifós da água por sonólise com MnO ₂	59
3.2.1. Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME).....	61
3.2.1.1. Análise do clorpirifós	61

3.2.2. Análise de sódio e manganês durante a avaliação do processo de remoção do clorpirifós em solução aquosa.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1. Aplicação dos óxidos de manganês na remoção do clorpirifós da água por sonólise com MnO ₂	64
4.1.1. Validação do método DLLME-GC/FID	64
4.1.2. Remoção observada do clorpirifós da água na presença de MnO ₂ e ondas ultrassônicas: influência de vários parâmetros.....	66
Influência do tempo de contato	66
Influência do pH	68
Influência da quantidade de MnO ₂	69
4.1.3. Remoção “real” do clorpirifós em solução aquosa na presença de MnO ₂ e ondas ultrassônicas	69
5. CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

CAPÍTULO 4	84
REMOÇÃO SIMULTÂNEA DOS AGROTÓXICOS PARATIONA METÍLICA, CLORPIRIFÓS E DIFENOCONAZOL DA ÁGUA POR ALUMÍNIO DE VALÊNCIA ZERO	84
1. INTRODUÇÃO.....	84
2. OBJETIVOS.....	89
2.1. Objetivo geral.....	89
2.1.2. Objetivos específicos	89
3. MATERIAIS E MÉTODOS	90
3.1. Padrões e reagentes.....	90
3.2. Procedimento experimental	90
3.2.1. Sistema reacional	90
3.2.2. Otimização multivariáveis para degradação simultânea dos agrotóxicos parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol em solução aquosa por Al (zv).....	91
3.2.2.1. Efeito da aeração e da adição de peróxido de hidrogênio - Planejamento fatorial 2 ²	91

3.2.2.2. Efeito da massa de Al(zv) e tempo de ativação - Planejamento fatorial 2 ² com triplicata no ponto central	92
3.2.2.3. Efeito da concentração do agrotóxico, pH e concentração de peróxido de hidrogênio - Planejamento multivariáveis segundo a Matriz de Doehlert	93
3.2.3. Determinação da degradação dos agrotóxicos.....	94
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
4.1. Estudo multivariáveis da influência dos parâmetros: presença ou ausência de N ₂ ; O ₂ e H ₂ O ₂ na degradação simultânea dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol por Al(zv)	96
4.2. Estudo multivariáveis da influência dos parâmetros: quantidade de Al(zv) e tempo de ativação, na degradação dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol por Al(zv).....	103
4.3. Estudo multivariáveis da influência do pH e das concentrações de agrotóxico e de H ₂ O ₂ , na degradação simultânea dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol por Al(zv) via matriz de Doehlert	117
4.4. Identificação de produtos da reação de degradação dos agrotóxicos por GC-MS.....	127
5. CONCLUSÃO	129
CONCLUSÃO GERAL	130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

RESUMO

VICTOR, Raquel Pellanda Dardengo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2017. **Estudo da remoção de poluentes orgânicos da água por óxidos de manganês e alumínio de valência zero.** Orientador: Antônio Augusto Neves. Coorientadores: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e André Fernando de Oliveira.

Sendo a água um elemento essencial a vida, é crescente o número de estudos que visam em desenvolver “tecnologias” que possibilitem remover/degradar espécies tóxicas presentes em águas contaminadas e conseqüentemente proteger a saúde humana e o ambiente. Este trabalho foi desenvolvido dentro deste contexto, sendo estruturado em quatro capítulos. No capítulo 1 encontra-se uma introdução geral enquanto nos capítulos 2 e 3 são abordados, respectivamente, os estudos cujos objetivos foram avaliar a capacidade dos óxidos de manganês tipo birnessita (Na-birnessita) e pirolusita, em remover o corante orange G e o agrotóxico clorpirifós de solução aquosa. Na etapa inicial, Na-birnessita foi sintetizada pelo método descrito por ZHOU *et al.* (2013a), com pequena modificação. Este método, que consiste na oxidação do Mn^{2+} por H_2O_2 para produção de MnO_2 tipo birnessita, originou sólidos de duas colorações, marrom e preta. As técnicas utilizadas para a caracterização destes sólidos foram: difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho (IR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. Foram encontradas para as duas amostras, picos de difração em 7,3; 3,6; 2,5 e 1,4 Å e bandas de absorção no IR na região de 3300; 1600 e 460 cm^{-1} . Ambos resultados são característicos do óxido de manganês tipo birnessita em estudo. Área superficial específica de 153,9 e 125,3 $m^2 g^{-1}$ e morfologia de nanofolhas e nanopartículas aglomeradas foram obtidos para a birnessita preta e marrom, respectivamente. Também foi caracterizada uma amostra de

MnO₂ comercial identificada como pirolusita. Os óxidos de manganês tipo, birnessita (marrom e preta) e pirolusita, após caracterização, foram aplicados na remoção do corante orange G (Cap.2) e do inseticida clorpirifós (Cap. 3) da água. O efeito do tempo de agitação, quantidade de óxido de manganês e pH da solução, no processo de remoção foram avaliados para ambos os compostos. Foi observado mais de 90% de remoção do orange G com apenas 50 mg de birnessita ou pirolusita e 30 minutos de agitação, com influência significativa do pH. As análises dos óxidos de manganês por XRD e IR-ATR após contato com o clorpirifós mostraram que não ocorreu a remoção do agrotóxico. Esse resultado foi confirmado na dessorção do clorpirifós, aparentemente adsorvido na birnessita, com acetonitrila:tolueno (5:1) e com a dissolução dos óxidos de manganês por H₂O₂ em meio ácido. Um novo método de degradação dos agrotóxicos, clorpirifós, parationa metílica e difenoconazol, em água por alumínio de valência zero (Al(zv)), foi desenvolvido e abordado no Capítulo 4. Os resultados mostraram que a porcentagem de degradação aumentou com o aumento do tempo de ativação e da dose de Al(zv), mas diminuiu a medida que o pH inicial da solução se aproxima de 7,0. Obteve-se aproximadamente 100% de degradação dos agrotóxicos em estudo nas condições: agrotóxicos 1,0 mg L⁻¹, Al(zv) 3 g L⁻¹, pH 1,5 e H₂O₂ 2,5 mmol L⁻¹. Dessa forma, o sistema Al(zv)/H⁺/ H₂O₂ mostrou-se eficiente para a degradação simultânea da parationa metílica, do clorpirifós e do difenoconazol em água.

ABSTRACT

VICTOR, Raquel Pellanda Dardengo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2017. **Study of the removal of organic pollutants from water by manganese oxides and zero-valence aluminum.** Adviser: Antônio Augusto Neves. Co-advisers: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz and André Fernando de Oliveira.

Since water is an essential element of life, there is a growing number of studies aimed at developing "technologies" that can remove/degrade toxic species present in contaminated water and consequently protect human health and the environment. This work was developed within this context, being structured in four chapters. In chapter 1 a general introduction is presented, while chapters 2 and 3 cover respectively the studies whose objectives were to evaluate the capacity of birnessite (Na-birnessite) and pyrolusite manganese oxides to remove orange G dye and chlorpyrifos aqueous solution. In the initial stage, Na-birnessite was synthesized by the method described by ZHOU *et al.* (2013a), with minor modification. This method, which consists in the oxidation of Mn^{2+} by H_2O_2 to production of MnO_2 type birnessite, gave solids of two colorings, brown and black. The techniques used to characterize these solids were X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR-ATR), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption/desorption at 77 K. They were found for both samples diffraction peaks at 7.3; 3.6; 2.5 and 1.4 Å and IR absorption bands in the region of 3300; 1600 and 460 cm^{-1} . Both results are characteristic of birnessite type manganese oxide. Specific surface area of 153.9 and 125.3 $m^2 g^{-1}$ and morphology of nano-foils and agglomerated nanoparticles were obtained for black and brown birnessite, respectively. A commercial MnO_2 sample identified as pyrolusite was also characterized. The manganese oxides, birnessite (brown and black) and pyrolusite, after characterization, were applied in the removal of orange G dye (Cap.2) and

chlorpyrifos insecticide (Cap. 3) of the water. The effect of stirring time, amount of manganese oxide and pH of the solution in the removal process were evaluated for both compounds. More than 90% removal of orange G was observed with only 50 mg of birnessite or pyrolusite and 30 minutes of shaking, with significant influence of pH. Analyzes of manganese oxides by XRD and IR-ATR after contact with chlorpyrifos showed that the removal of the pesticide did not take place. This result was confirmed by desorption of chlorpyrifos, apparently adsorbed on birnessite, with acetonitrile: toluene (5: 1) and the dissolution of manganese oxides by H_2O_2 in acid medium. A new method for degradation of pesticides, chlorpyrifos, methyl parathion and diphenconazole in water by zero valence aluminum ($\text{Al}(\text{zv})$) was developed and discussed in Chapter 4. The results showed that the percentage of degradation increased with raising activation time and the dose of $\text{Al}(\text{zv})$, but decreases when the initial pH of the solution approaches 7.0. Approximately 100% degradation of pesticides studied was achieved under the following conditions: 1.0 mg L^{-1} pesticides, 3 g L^{-1} $\text{Al}(\text{zv})$, 2.5 mmol L^{-1} H_2O_2 and pH 1.5. Thus, the $\text{Al}(\text{zv})/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ system proved to be efficient for the simultaneous degradation of methyl parathion, chlorpyrifos and diphenconazole in water.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Óxidos de manganês

O manganês (Mn) é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre (ROCHA & AFONSO, 2012). Próximo da superfície da Terra, este metal é facilmente oxidado, dando origem a mais de 30 óxidos de Mn conhecidos (POST, 1999). Estes óxidos são encontrados com diferentes estruturas em solos e sedimentos, como agregados de grãos finos, como nódulos (marinhos e de água doce), ou revestindo outras partículas minerais (POST, 1999; YANG & WANG, 2001; CUI *et al.*, 2009).

As estruturas dos óxidos de manganês possuem como “bloco básico de construção” octaedros de MnO_6 (Figura 1.1). Estes octaedros compartilham vértices e arestas, formando uma variedade de arranjos estruturais diferentes, que se enquadram em dois grupos principais: estrutura em cadeias ou túneis e estrutura em camadas (POST, 1999).

Turner and Buseck (FENG *et al.*, 1999) propuseram que os óxidos de manganês em túneis e camadas podem ser classificados na família pirolusita-ramsdelita com estrutura em túnel (1 x n), família holandita-romanechita com estrutura em túnel (2 x n), família todorokita com estrutura túnel (3 x n). Todas as estruturas contem infinitas cadeias de unidades de octaedros MnO_6 compartilhadas pelos vértices; os números 1, 2, 3, e n correspondem ao número

de octaedros nas unidades de cadeias. As cadeias são ligadas pelo compartilhamento dos vértices para formar as estruturas em rede de túnel (Figura 1.1 a,b,d-g; i). A rede corresponde a uma estrutura em camada quando $n \rightarrow \infty$ (Fig. 1.1 c, h e j).

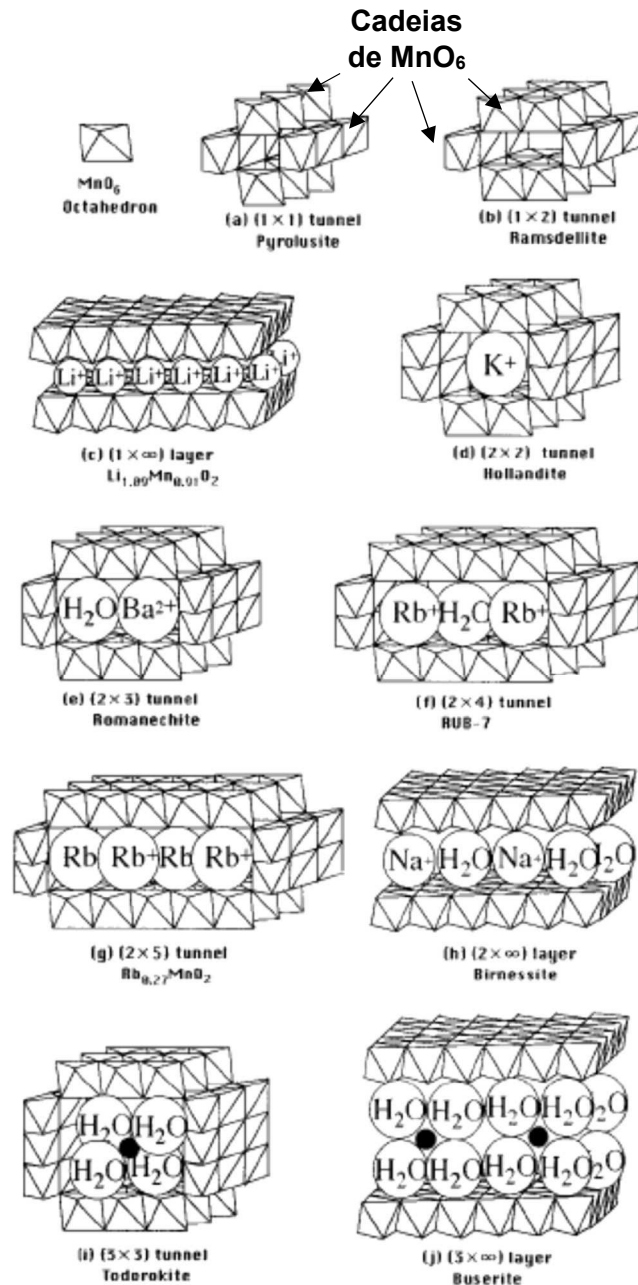


Figura 1.1. Representação esquemática das estruturas de vários óxidos de manganês. Fonte: (FENG *et al.*, 1999).

Nos óxidos de Mn com estrutura em túneis as cadeias individuais, duplas ou triplas, são construídas pelo compartilhamento das arestas dos octaedros de MnO_6 . Estas cadeias compartilham os vértices umas com as outras produzindo

estruturas em túneis com seções transversais quadradas ou retangulares (Figura 1.1) (POST, 1999; FIGUEIRA; 2007). Enquanto nos óxidos de Mn em camadas, também chamados de filomanganatos, ocorre um empilhamento de folhas (ou camadas) formadas pelo compartilhamento das arestas dos octaedros MnO_6 . A região entre as camadas normalmente hospeda cátions (normalmente mono e bivalente) e moléculas de água (POST, 1999; ZHOU *et al.*, 2013a; FIGUEIRA; 2007).

Dentre os óxidos de manganês com estrutura em túnel a pirolusita é a forma mais estável e abundante. Na pirolusita (β - MnO_2), cadeias simples compartilham seus octaedros $Mn(IV)O_6$ vértice-vértice formando uma estrutura 1x1, com túneis de seções transversais quadradas (POST, 1999) (Figura 1.1a).

Outro óxido de manganês que se destaca, é a birnessita, que devido a sua estrutura em camadas exibe entre outras características, capacidades adsortiva e catalítica maior do que outros compostos de manganês (XIN ZHANG *et al.*, 2015).

1.1.1. Óxido de manganês tipo birnessita

A birnessita, δ - MnO_2 é um dos óxidos de Mn mais comuns e ativos no solo, sedimentos e em água (McKENZIE, 1971; ZAIED *et al.*, 2011; HÄNDEL *et al.*, 2013). Foi identificada pela primeira vez por Jones e Milne (1956) em Aberdeenshire na Escócia (YANG & WANG, 2001). É um mineral de baixa cristalinidade, conhecido por sua estrutura em camada bidimensional, cuja fórmula estrutural pode ser escrita como $A_xMnO_{2\pm y}\cdot z(H_2O)$, onde A indica o cátion interlamelar (PRIETO *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2012; XIA *et al.*, 2014). Os cátions equilibram as cargas negativas das camadas, resultante da presença de íons de Mn com um número de oxidação menor do que quatro (PRIETO *et al.*, 2003). A existência de manganês com valências mistas (principalmente 4, 3, ou 2) é muito importante no transporte de elétrons durante as reações químicas (QIN *et al.*, 2016). Além disso, os íons metálicos nos espaços interlamelares do óxido são facilmente extraídos por ácidos e também facilmente trocados por íons de outros

metais (FENG *et al.*, 1999). Em pH baixo, a superfície da birnessita apresenta carga positiva e, em condições alcalinas, a superfície tem carga negativa (XIA *et al.*, 2014). Desta forma, este composto apresenta propriedades de sorção, troca iônica e redox, as quais têm atraído a atenção dos pesquisadores (EREN *et al.*, 2011).

Como naturalmente a birnessita ocorre em conjunto com silicatos, outros óxidos de Mn secundários e óxidos de Fe; a quantidade deste óxido no ambiente, normalmente é baixa sendo difícil seu isolamento sem alterações (HÄNDEL *et al.*, 2013). Desta forma, métodos confiáveis para a síntese da birnessita são necessários para estudar o comportamento deste óxido no ambiente, bem como sugerir novas aplicações. Tanto a síntese de nanomateriais de óxidos de manganês com diferentes morfologias como a utilização destes para a proteção ambiental vêm sendo investigados (ZHOU *et al.*, 2013a; QIN *et al.*, 2014; XIA *et al.*, 2014; GHALY *et al.*, 2016).

1.1.2. Métodos de síntese da birnessita

A rota sintética e as condições da síntese, determinam a obtenção de óxidos de manganês com estruturas em camadas ou túnel (KANG *et al.*, 2007). Na literatura são descritos vários métodos de preparação da birnessita lamelar, sendo a maioria baseados em um processo de precipitação envolvendo: a oxidação do hidróxido de manganês (II) por agentes oxidantes como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, a reação redox entre Mn (II) e MnO_4^- e a redução do MnO_4^- em meio básico ou fracamente ácido, por diferentes vias, tal como; sol-gel (McKENZIE, 1971; CHENEY *et al.*, 2008).

Dois dos métodos de síntese mais antigos e amplamente utilizados ainda hoje, foram descritos por McKenzie em 1971. Estes consistem em a) borbulhar O_2 em uma solução MnSO_4/KOH resfriada ($5\text{ }^\circ\text{C}$) durante 5 h e b) adicionar HCl concentrado a uma solução KMnO_4 em ebulição. A birnessita também foi produzida por QIN *et al.* (2016); por meio do gotejamento de uma solução de NaOH a uma solução de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /sal dissódico de ácido

etilenodiaminotetracético (EDTA-Na). O Mn^{2+} previamente complexado pelo EDTA foi gradativamente liberado, logo o $Mn(OH)_2$ foi produzido, e oxidado a Mn^{4+} pelo oxigênio atmosférico, formando o precipitado de birnessita.

Já em um processo descrito por FENG *et al.* (1999) uma solução de NaOH/H₂O₂ foi adicionada rapidamente em uma solução MnX_2 ($X^- = Cl^-, NO_3^-$, etc) sob agitação a temperatura ambiente. A birnessita foi obtida após a rápida precipitação e oxidação do $Mn(OH)_2$.

LI *et al.* (2004) e EREN *et al.* (2011) prepararam a birnessita adicionando a uma solução de $Mn(NO_3)_2$; uma solução alcalina de $KMnO_4$, agitando o sistema por 1h. Em outro trabalho, o processo redox foi empregado misturando-se vagorosamente uma solução de NaOH a uma solução de $MnCl_2$, seguido da adição de uma solução de $KMnO_4$ para completar a reação (LIU *et al.*, 2014a).

Birnessitas com outros cátions interlamelares (Li^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+) podem ser obtidas usando-se soluções alcalinas de MOH (M = Li, K, Rb ou Cs) ao invés de soluções de NaOH (FENG *et al.*, 1999).

Os métodos de preparação da birnessita relatados por CHING *et al.*, (1997); RAMALINGAM *et al.* (2006); HÄNDEL *et al.* (2013) e MATERN & MANSFELDT, (2015) abordaram o processo sol-gel, no qual a redução do MnO_4^- ocorre por espécies orgânicas, tais como açúcares e polióis. CHING *et al.* (1997) obtiveram a birnessita por meio da reação $KMnO_4$ e glicose. RAMALINGAM *et al.* (2006) sintetizaram a birnessita envolvendo solução de $KMnO_4$ e seis carboidratos (dextrose, amido, frutose, galactose, maltose e lactose). Enquanto HÄNDEL *et al.* (2013) e MATERN & MANSFELDT (2015) utilizaram lactato de sódio como agente redutor.

Após produzidos, os óxidos de manganês com estrutura em camadas, também podem ser utilizados como precursores na síntese dos óxidos de manganês tipo túnel (XU *et al.*, 2009).

As características da estrutura da birnessita produzida, tais como tamanho da partícula e morfologia, variam com os métodos de síntese (CHENEY *et al.*, 2008). Várias formas de óxido de manganês tipo birnessita, tais como nanofios e nanofitas (ZHANG *et al.*, 2005) e nanoesferas (CHEN *et al.*, 2007), têm sido sintetizados, no entanto, ainda continua a ser um grande desafio desenvolver métodos sintéticos fáceis, com poucas etapas e econômicos para a obtenção de nanoestruturas puras, sem a mistura de outras fases e morfologias controladas

(ZHOU *et al.*, 2013a).

1.1.3. Remoção de poluentes orgânicos da água por óxido de manganês tipo birnessita

Devido às suas propriedades físico-químicas, a birnessita têm sido amplamente aplicada na remoção de poluentes orgânicos do ambiente (QIN *et al.*, 2016).

Dentre as pesquisas desta área, estão os estudos realizados por ZHOU *et al.* (2013a), ZHOU *et al.* (2013b), WANG *et al.* (2014a) e QIN *et al.* (2016). Esses pesquisadores têm mostrado o potencial da birnessita para remoção de corantes de soluções aquosas. ZHOU *et al.* (2013a), em seus experimentos empregaram a birnessita sintética e pH 1,7 para a remoção do Ponceau 2R. Estes autores observaram 95% de descoloração da solução com 10 minutos de reação, e inferiram que a remoção pode ser resultado da adsorção (por meio da forte atração eletrostática entre a superfície carregada positivamente da birnessita sintetizada (pH 1,7 abaixo do seu pH_{PCZ} ¹ 4,5) e os ânions (R- SO₃⁻) do Ponceau 2R junto com um processo de oxidação, onde o grupo cromóforo do Ponceau 2R (grupo azo ligado a um anel benzênico) é destruído. Com mecanismo similar, ZHOU *et al.* (2013b); obtiveram 95% de descoloração do alaranjado de metila após 5 min de contato com o óxido de manganês em camadas, híbrido orgânico-inorgânico produzido. A intercalação de íons Keggin ([Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, conhecido como Al₁₃) no espaço interlamelar após deslaminação da H-birnessita e re-empilhamento com cetiltrimetilamônio (CTA) e Al₁₃, resultou em um composto híbrido com área superficial específica (161 m² g⁻¹) nove vezes maior do que a do precursor (H-birnessita 19 m² g⁻¹), característica que contribuiu para a sua excelente performance. Em outro estudo, a remoção da Rodamina B pela birnessita sintética por degradação oxidativa também ocorreu em meio fortemente ácido (QIN *et al.*, 2016). Foi observado que quanto menor o pH, maior foi a velocidade de degradação, sendo atingido em pH 1, 95% de degradação em 3 minutos de reação. Possivelmente, a baixa

¹ pH_{PCZ} = O pH_{PCZ} é uma propriedade importante de um adsorvente para determinar as interações eletrostáticas. A carga líquida no adsorvente é positiva em uma solução com pH abaixo do pH_{PCZ} e é negativa em uma solução com pH superior a pH_{PCZ} (MATERN & MANSFELDT, 2015).

estabilidade da birnessita em meio fortemente ácido favoreceu a reação redox entre Mn(IV)/(III) e a Rodamina B. Também foi demonstrado por ZAIED *et al.* (2011) a degradação do corante azul de metileno (95%) em soluções aquosas (pH 4,5) depois de 2 h de reação com 4 camadas de birnessita eletrodepositada em SnO₂. O azul de metileno também foi decomposto (98%) em suspensão de birnessita na presença de H₂O₂ em meio neutro, por meios das espécies ¹O₂, O₂⁻ e ·OH geradas (ZHANG *et al.*, 2011).

Já na presença do agrotóxico organofosforado, parationa metílica, a birnessita sintética foi capaz de decompor 90% do agrotóxico após 2 horas de reação em solvente não-polar (heptano) (ŠŤASTNÝ *et al.*, 2016). Segundo os autores a parationa metílica foi rapidamente adsorvida na superfície da birnessita por meio dos sítios ácidos do MnO₂ (ácido de Lewis-cátions metálicos Mn⁴⁺) e o enxofre da molécula; ou pelos sítios ácidos de Bronsted (hidroxilas) da superfície. Em seguida foi degradada com uma reação de substituição nucleofílica. Como grupo de saída da reação foi identificado o produto de degradação, 4-nitrofenol.

Por outro lado, a remoção do fármaco maleato de clorfeniramina (pK₁ = 4,0 e o pK₂ = 9,2) em meio aquoso pela birnessita sintética, se deu por uma adsorção via interação eletrostática. Neste trabalho XIA *et al.* (2014), observaram que a remoção da droga pela birnessita foi fortemente influenciada pelo pH da solução. Em pH 1,0; a adsorção de clorfeniramina (CP) foi quase nula, devido a interação repulsiva do cátion divalente CPH₂²⁺ (forma em que CP está em pH 1,0) e a superfície da birnessita também carregada positivamente (pH_{PCZ} da birnessita 1,5-2,5 (McKENZIE apud (XIA *et al.*, 2014). Entre pH 4,0 e 9,2, a adsorção aumentou significativamente, devido interação atrativa da carga negativa da superfície da birnessita, adquirida com o pH da solução maior do que o do pH_{PCZ} da birnessita, e a espécie CPH⁺, forma predominante do CP neste pH. Quando o pH da solução foi maior do que o pK₂ do CP e inferior a pH 10,0; a capacidade de adsorção também foi muito grande, mesmo tendo parte do CP na forma de CPH⁺ e parte na forma de CP molecular. Neste caso, a interação entre os cátions do metal na birnessita (ácido de Lewis) e os átomos de N do CP (base de Lewis) foram responsáveis pela adsorção do CP em pH mais elevado.

Em suma, pode-se inferir que óxidos de metais de transição nanoestruturados, como a birnessita, têm a capacidade de adsorver e degradar diferentes classes de compostos orgânicos adsorvidos em suas superfícies, por diferentes mecanismos de atuação (ŠŤASTNÝ *et al.*, 2016).

1.2. Degradação de poluentes orgânicos por alumínio de valência zero

Nas últimas décadas, tem sido reconhecida a importância das reações com radicais $\cdot\text{OH}$ para a degradação eficiente de compostos orgânicos e inorgânicos (FAN *et al.*, 2016). A formação destes radicais hidroxilas reativos podem, entre outras formas, ocorrer por ativação do dióxigênio por processos fotoquímicos (por exemplo, fotocatalise com TiO_2); fotólise com UV e ainda ferro de valência zero (BOKARE & CHOI, 2009).

O uso do ferro de valência zero ($\text{Fe}(\text{zv})$) tem suas vantagens tais como existe em abundância, tem toxicidade irrelevante e baixo custo. Vários estudos envolvendo a aplicação do ferro e a sua combinação com um metal secundário (partículas bimetálicas), têm sido realizados para melhorar a produção dos radicais oxidantes (reação Fenton) (LEE & SEDLAK, 2008; LIU *et al.*, 2014b; FAN *et al.*, 2016).

No entanto, o ferro apresenta como inconvenientes o aumento do pH da solução devido a geração de íons hidróxido durante a sua corrosão na presença de oxigênio, e a formação de precipitados de hidróxido de ferro. Este aumento de pH induzido pela corrosão diminui a capacidade oxidativa geral do sistema, porque a formação de H_2O_2 mediada pelo $\text{Fe}(\text{zv})$ e a seguinte reação de Fenton é eficaz apenas em meio ácido ($\text{pH} < 3$). Além disso, a acumulação de hidróxido precipitado na superfície do metal leva a passivação da superfície e conseqüente perda de reatividade (BOKARE & CHOI, 2009).

Dessa forma, processos oxidativos avançados envolvendo o alumínio de valência zero ($\text{Al}(\text{zv})$) para a remoção de poluentes vêm sendo alvo de interesse (BOKARE & CHOI, 2009; LIU *et al.*; 2011; ZHANG *et al.*; 2012; LIN *et al.*; 2013;

WANG *et al.*, 2014b; CHENG *et al.*; 2015; ARSLAN-ALATON *et al.*, 2017).

O alumínio de valência zero é um forte agente redutor ($E^0 = -1,66$ V) que tem um potencial de redução padrão mais negativo do que o ferro de valência zero ($E^0 = -0,43$ V) (LIEN *et al.*, 2010). Esta característica proporciona ao Al(zv) uma maior força motora termodinâmica para transferência de elétrons em comparação com Fe(zv) (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2017).

Semelhante ao ferro de valência zero, o Al(vz) também pode ativar o oxigênio molecular do ar para a produção de espécies reativas de oxigênio, incluindo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), e radical hidroxila ($\cdot OH$), que são capazes de oxidar contaminantes que não podem ser removidos redutivamente por Al(zv) (WANG *et al.*, 2014b).

Na presença de O_2 , o sistema Al(zv)/ O_2/H^+ mostrou maior capacidade de oxidação comparado com o sistema Fe(zv)/ O_2/H^+ devido à maior estabilidade dos íons Al^{3+} aqua-complexado em uma faixa de pH mais ampla (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2017; BOKARE & CHOI, 2009).

BOKARE & CHOI (2009) demonstraram que em um sistema aerado o Al(zv) foi capaz de degradar poluentes orgânicos (por exemplo, 4-clorofenol, dicloroacetato de sódio, fenol, e nitrobenzeno) através da produção de radicais $\cdot OH$. Enquanto, LIU *et al.* (2011) e ZHANG *et al.* (2012) relataram que o Al(vz) apresentou uma excelente capacidade de remover, respectivamente, o bisfenol e o acetaminofeno, da água.

Diante do exposto, o Al(vz) têm demonstrado potencial para ser aplicado em tratamento de águas contendo resíduos de poluentes orgânicos.

1.3. Planejamento Experimental

Em qualquer área de pesquisa, tem se o interessante em conhecer quais são as variáveis (ou fatores) que afetam o sistema em estudo e a extensão desta influência, a fim de melhorar o processo de uma maneira geral, com o objetivo de reduzir tempo e custos (BREITKREITZ *et al.*; 2014). Nesse sentido,

planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, são utilizados pelos pesquisadores para extrair do sistema em estudo informações úteis (NETO *et al.*, 2010).

Como tem sido amplamente discutido, o planejamento experimental multivariáveis (envolve várias variáveis, mas apenas uma resposta é avaliada) apresenta vantagens em relação ao univariado (uma variável alterada por vez). No método multivariáveis todos os fatores relevantes são alterados simultaneamente em um conjunto de experimentos pré-determinados e os resultados são utilizados para a construção de modelos matemáticos que descrevem o comportamento do sistema dentro do domínio experimental investigado. Os modelos de regressão construídos a partir dos resultados de um planejamento multivariáveis permitem construir uma superfície descrevendo como a propriedade de interesse (resposta) varia em função da variação dos níveis dos fatores (superfície de resposta), permitindo prever o que acontece com a mesma dentro de todo o domínio experimental, não apenas nos pontos onde os experimentos foram realizados (BREITKREITZ *et al.*; 2014).

Os planejamentos experimentais mais empregados na área de química são; o planejamento fatorial, planejamento composto central e o planejamento de Dohelert.

1.3.1. Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é uma estratégia analítica útil, principalmente, para a triagem das variáveis mais relevantes de um determinado sistema analítico (VICENTINI *et al.*, 2011; MONTGOMERY, 2001).

Para executar um planejamento fatorial completo, deve-se especificar os níveis em que cada fator será estudado e realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores (NETO *et al.*, 2010). Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos (concentrações de uma substância, valores de pH, etc.) são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal

dados e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais (TEÓFILO & FERREIRA, 2006; LEARDI, 2009). Cada experimento em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definidos é um ensaio experimental. Para k fatores, isto é, k variáveis, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado de planejamento fatorial 2^k (NETO *et al.*, 2010).

Após o processo de triagem das variáveis mais significativas pelo planejamento fatorial completo, podem ser executados experimentos que permitam um refinamento e um melhor conhecimento do sistema em estudo (NETO *et al.*, 2010; VICENTINI *et al.*, 2011).

As desvantagens desse método são o uso de apenas dois níveis (o número de experimentos aumenta de forma acentuada com um maior número de níveis) e o grande número de ensaios que devem ser realizados a cada fator adicionado ao estudo (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

1.3.2. Matriz de Doehlert

O planejamento proposto por Doehlert em 1970, descreve um domínio experimental esférico e enfatiza a uniformidade no preenchimento do espaço (FERREIRA *et al.*, 2004; TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

Para duas variáveis, o planejamento de Doehlert consiste em um ponto central e seis pontos que formam um hexágono regular e, situado em um círculo (Figura 1.2). Enquanto um planejamento experimental de Doehlert de três variáveis envolve um total de 13 experimentos (Figura 1.2) (CANDELA *et al.*, 2013). Portanto, o número total de pontos experimentais neste planejamento é igual a k^2+k+C_0 , em que k é o número de fatores e C_0 é o número de pontos centrais (FERREIRA *et al.*, 2004).

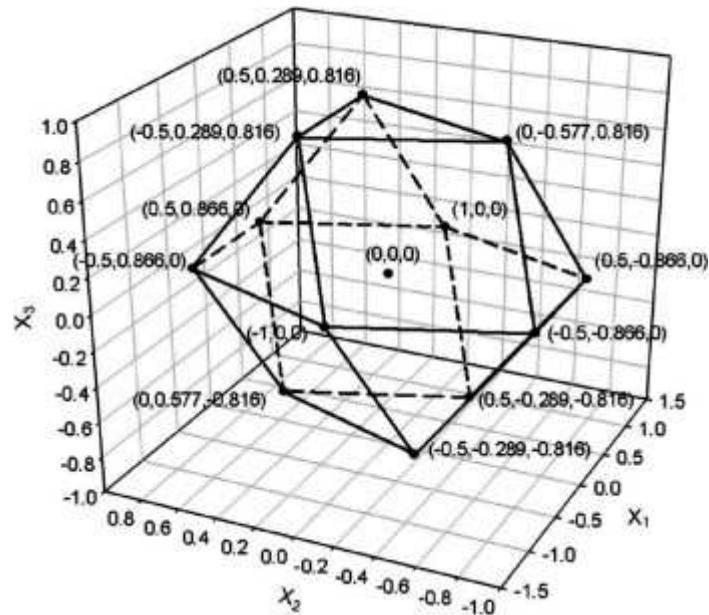


Figura 1.2. Visão 3D do domínio experimental da Matriz de Dohelert para três variáveis. As coordenadas x_1 , x_2 e x_3 correspondem a unidades codificadas das variáveis experimentais. O hexágono formado pelas coordenadas $(0;0)$, $(1;0)$, $(0,5;0,866)$, $(-1;0)$, $(-0,5; -0,866)$, $(0,5, -0,866)$ e $(-0,5; 0,866)$ corresponde a matriz de Dohelert para duas variáveis. Fonte: CANDELA *et al.*, 2013.

As matrizes Dohelert são pré-estabelecidas e suas construções não são triviais (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

Nos planejamentos de Dohelert o número de níveis não é o mesmo para todas as variáveis. Em um planejamento Dohelert de duas variáveis, por exemplo, uma variável é estudada em cinco níveis, enquanto a outra é estudada em apenas três níveis. Como regra geral, é preferível escolher a variável com o efeito mais forte como o fator com cinco níveis, a fim de obter a maior parte das informações do sistema (FERREIRA *et al.*, 2004).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; KHOEI, S.; FAKHRI, H. Oxidative degradation of Triton X-45 using zero valent aluminum in the presence of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate. **Catalysis Today**, v. 280, part 1, p. 199-207, 2017.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 18, p. 7130-7135, 2009.

BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M. DE; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. **Química Nova**, v. 37, n. 3, 564-573, 2014.

CANDELA, A. M.; COELLO, J.; PALET, C. Doehlert experimental design as a tool to study liquid-liquid systems for the recovery of Uranium (VI) traces. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 399-405, 2013.

CHEN, H. HE, J.; ZHANG, C.; HE, H. Self-assembly of novel mesoporous manganese oxide nanostructures and their application in oxidative decomposition of formaldehyde. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 49, p. 18033-18038, 2007.

CHENEY, M. A.; BHOWMIK, P. K.; MORIUCHI, S.; VILLALOBOS, M.; QIAN, S.; JOO, S. W. The effect of stirring on the morphology of birnessite nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-9, 2008.

CHENG, Z.; FU, F.; PANG, Y.; TANG, B.; LU, J. Removal of phenol by acid-washed zero-valent aluminium in the presence of H₂O₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 284-290, 2015.

CHING, S.; PETROVAY, D. J.; JORGENSEN, M. L. Sol-Gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 5, p. 883-890, 1997.

CUI, H.; QUIL, G.; FENG, X.; TAN, W.; LIU, F. Birnessites with different average manganese oxidation states synthesized, characterized, and transformed to todorokite at atmospheric pressure. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 6, p. 715-724, 2009.

EREN, E.; GUMUS, H.; SARIHAN, A. Synthesis, structural characterization and Pb(II) adsorption behavior of K- and H-birnessite samples. **Desalination**, v. 279, n. 1-3, p. 75-85, 2011.

FAN, J.; WANG, H.; MA, L. Oxalate-assisted oxidative degradation of 4-chlorophenol in a bimetallic, zero-valent iron–aluminum/air/water system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 16, p. 16686-16698, 2016.

FENG, Q.; KANO, H.; OOI, K. Manganese oxide porous crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 319-333, 1999.

FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B. BOSQUE-SENDRAET, JUAN M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061-1067, 2004.

FIGUEIRA, B. A. M. **Síntese e caracterização de óxidos de manganês: transformação de estruturas em camada para estruturas em túnel**. 2007. 90 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica). Universidade do Pará, Belém, PA, 2007.

GHALY, M.; EL-DARS, F. M. S. E.; HEGAZY, M. M.; RAHMAN, A. Evaluation of synthetic birnessite utilization as a sorbent for cobalt and strontium removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1373-1385, 2016.

HÄNDEL, M.; RENNERT, T.; TOTSCHKE, K. U. A simple method to synthesize birnessite at ambient pressure and temperature. **Geoderma**, v. 193–194, p. 117-121, 2013.

KANG, L.; ZHANG, M.; LIU, Z.-H.; OOI, K. IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3-4, p. 864-869, 2007.

LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 652, n. 1-2, p. 161-172, 2009.

LEE, C.; SEDLAK, D. L. Enhanced formation of oxidants from bimetallic nickel-iron nanoparticles in the presence of oxygen. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 22, p. 8528-8533, 2008.

LI, X.; PAN, G.; QIN, Y.; HU, T.; WU, Z.; XIE, Y. EXAFS studies on adsorption–desorption reversibility at manganese oxide–water interfaces: II. Reversible adsorption of zinc on δ -MnO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, n. 1, p. 35-40, 2004.

LIEN, H.-L.; YU, C. C.; LEE, Y.-C. Perchlorate removal by acidified zero-valent aluminum and aluminum hydroxide. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 888-893, 2010.

LIN, K.; CAI, J.; SUNA, J.; XUEB, X. Removal of 2,4-dichlorophenol by aluminium/O₂/acid system. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.88, p.2181-2187, 2013.

LIU, W., ZHANG, H.; CAO, B.; LIN, K.; GAN, J. Oxidative removal of bisphenol A using zero valent aluminum-acid system. **Water Research**, v. 45, n. 4, p. 1872-1878, 2011.

LIU, L.; TIAN, H.; HE, J.; WANG, D.; YANG, Q. Preparation of birnessite-supported Pt nanoparticles and their application in catalytic oxidation of formaldehyde. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 6, p. 1117-1124, 2012.

LIU, M.; LV, G.; MEI, L.; WANG, X.; XING, X.; LIAO, L. Degradation of tetracycline by birnessite under microwave irradiation. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1-5, 2014a.

LIU, X.; FAN, J-H; HAO, Y.; MA, L-M. The degradation of EDTA by the bimetallic Fe–Cu/O₂ system. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 354-365, 2014b.

MATERN, K.; MANSFELDT, T. Molybdate adsorption by birnessite. **Applied Clay Science**, v. 108, n. 0, p. 78-83, 2015.

McKENZIE, R. M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. **Mineralogical Magazine**, v. 38, p. 493-502, 1971.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**, 5^a ed., John Wiley: New York, USA, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 4^a ed., Artmed Editora S.A. (Bookman). Porto Alegre, RS, 2010.

POST, J. E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. **Proceedings of the National Academy of Sciences USA**, v. 96, p. 3447-3454, 1999.

PRIETO, O.; DEL ARCO, M.; RIVES, V. Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites. **Thermochimica Acta**, v. 401, n. 2, p. 95-109, 2003.

QIN, L.; LIN, Y.-L.; XU, B.; HU, C.-Y.; TIAN, F.-X; ZHANG, T.-Y; ZHU, W.-Q.; HUANG, H.; GAO, N.-Y. Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes. **Water**

Research, v. 65, p. 271-281, 2014.

QIN, M.; ZHAO, H.; YANG, W.; ZHOU, Y.; LI, F. A facile one-pot synthesis of three-dimensional microflower birnessite (δ -MnO₂) and its efficient oxidative degradation of Rhodamine B. **RSC Advances**, v. 6, n. 28, p. 23905-23912, 2016.

RAMALINGAM, K.; KAMATCHI, T.; SUMOD, P. A. Synthesis, spectral, thermal and CO₂ absorption studies on birnessites type layered MnO₆ oxide. **Transition Metal Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 429-433, 2006.

ROCHA, R. A. D.; AFONSO, J. C. Manganês. **Química Nova na Escola**. v. 34 p. 103-105, 2012.

TEÓFILO, R. F. & FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO; E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Planejamento fatorial e superfície de resposta: otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 825-830, 2011.

WANG, A. GUO, W.; HAO, F.; YUE, X.; LENG, Y. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by zero-valent aluminum under ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 572-575, 2014b.

WANG, X.; MEI, L.; XING, X.; LIAO, L.; LV, G.; LI, Z.; WU, L. Mechanism and process of methylene blue degradation by manganese oxides under microwave irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160-161, p. 211-216, 2014a.

XIA, C.; LV, G.; MEI, L.; SONG, K.; LI, Z.; WANG, X.; XING, X.; XU, B. Removal of Chlorpheniramine from Water by Birnessite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 9, p. 1-10, 2014.

XIN ZHANG, Y.; GUO, X. L.; HUANG, M.; HAO, X. D.; YUAN, Y.; HUA, C. Engineering birnessite-type MnO₂ nanosheets on fiberglass for pH-dependent degradation of methylene blue. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 83, n. 0, p. 40-46, 2015.

XU, N.; LIU, Z.-H; MA, X.; QIAO, S.; YUAN, J. Controlled synthesis and characterization of layered manganese oxide nanostructures with different morphologies. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, n. 5, p. 1107-1115, 2009.

YANG, D. S.; WANG, M. K. Syntheses and Characterization of Well-Crystallized Birnessite. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 2589-2594, 2001.

ZAIED, M. PEULON, S.; BELLAKHAL, N.; DESMAZIÈRES, B.; CHAUSSÉ, A. Studies of N-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 441-450, 2011.

ZHANG, H. T.; CHEN, X. H.; ZHANG, J. H.; WANG, G. Y.; ZHANG, S. Y.; Long, Y. Z.; CHEN, Z. J.; WANG, N. L. Synthesis and characterization of one-dimensional K_{0.27}MnO₂·0.5H₂O. **Journal of Crystal Growth**, v. 280, n. 1-2, p. 292-299, 2005.

ZHANG, H.; CAO, B., LIU, W., LIN, K., FENG, J. Oxidative removal of acetaminophen using zero valent aluminum-acid system: Efficacy, influencing factors, and reaction mechanism. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 2, p. 314-319, 2012.

ZHANG, L.; NIE, Y.; HU, C.; HU, X. Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 780-785, 2011.

ZHOU, J.; YU, L.; SUN, M.; YANG, S.; YE, F.; HE, J.; HAO, Z. Novel synthesis of birnessite-type MnO₂ nanostructure for water treatment and electrochemical capacitor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 28, p. 9586-9593, 2013a.

ZHOU, J.; YU, L.; SUN, M.; YE, F.; LAN, B.; DIAO, G.; HE, J. Well-ordered organic-inorganic hybrid layered manganese oxide nanocomposites with excellent decolorization performance. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 198, p. 371-378, 2013b.

ŠŤASTNÝ, M.; Štengl, V.; Henych, J.; Tolasz, J.; Vomáčka, P.; Ederer, J. Mesoporous manganese oxide for the degradation of organophosphates pesticides. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 5, p. 2634-2642, 2016.

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE MANGANÊS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DO CORANTE ORANGE G DA ÁGUA

1. INTRODUÇÃO

Óxidos de manganês (OM) são compostos constituídos principalmente por unidades octaédricas de MnO_6 compartilhadas pelos seus vértices e/ou arestas (FENG *et al.*, 1999). Quando as cadeias estão ligadas pelo compartilhamento dos vértices, uma estrutura em túnel unidimensional é formada. Por outro lado, quando as arestas dos octaedros de MnO_6 são compartilhadas infinitamente tem-se uma estrutura em camadas (KANG *et al.*, 2007).

A birnessita é um tipo de óxido de manganês com estrutura em camadas, contendo Mn com estados de oxidação Mn(IV) e Mn(III) em seus octaedros de MnO_6 . Cátions alcalinos e moléculas de água distanciam estas camadas em cerca de 7 Å (CHENEY *et al.*, 2008b; ZHANG *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2013a). Os cátions interlamelares são responsáveis pela atração eletrostática das lamelas, garantindo a eletroneutralidade da região (ZHOU *et al.*, 2013a; QUIN *et al.*, 2016). Este filomanganato é encontrado na fração argila do solo, em sedimentos e nódulos de manganês no fundo dos oceanos (GAILLOT *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2015). Apesar de

existirem abundantemente na natureza, os OM advindos de minérios naturais, apresentam propriedades pouco uniformes e com baixa reprodutibilidade (FIGUEIRA *et al.*, 2008). Como, por exemplo, a carga do Mn na camada octaédrica da birnessita variará de acordo com o ambiente da formação e, conseqüentemente, diferentes lotes desse minério poderão apresentar capacidade de troca catiônica variável, devido aos diferentes números de cátions intercamadas, dificultando sua aplicação prática (JIANG *et al.*, 2015). Dessa maneira, a produção da birnessita sintética, tem atraído a atenção e se destacado dentre os óxidos de manganês, devido à sua fácil preparação, funcionalização e homogeneidade das características (ZHOU *et al.*, 2013a; ZHOU *et al.*; 2013b).

Os métodos mais comuns para a síntese de birnessita envolvem a oxidação do hidróxido de manganês (II) ou a redução do permanganato de potássio, utilizando uma variedade de agentes oxidantes ou redutores (McKENZIE, 1971). Na literatura, as descrições destes métodos de síntese relatam a obtenção de birnessita de coloração escura, podendo ser preta ou marrom. Segundo McKENZIE (1971) a síntese da birnessita por redução do MnO_4^- na presença de HCl, produz nanopartículas de cor marrom. Porém, CHENEY *et al.*, (2008a) ao reproduzir o método mostraram que nanopartículas de birnessita preta eram obtidas alterando a agitação de manual para mecânica. Da mesma maneira CHENEY *et al.* (2008b) relataram a conversão da birnessita marrom produzida pelo método clássico de McKENZIE, em birnessita preta por uma simples sequência de tratamentos físicos: envelhecimento, congelamento e liofilização.

Em 2013a, ZHOU *et al.*, descreveram um método, em que a birnessita é obtida via um processo chamado de refluxo-poliol, onde o hidróxido de manganês(II) preparado *in situ* em meio alcalino é oxidado pelo peróxido de hidrogênio na presença de polivinilpirrolidona (PVP). O PVP tem um papel fundamental como um agente direcionador da arquitetura em flores 3D apresentada pelo óxido obtido.

As birnessitas sintéticas normalmente apresentam ponto de carga zero (pH_{PCZ}), ao redor de 1,5 - 7,3 (ZHOU *et al.*, 2013a; XIA *et al.*, 2014; MATERN & MANSFELDT, 2015), área superficial de 10 - 180 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (CHENEY, *et al.*, 2008b; ZHOU *et al.*, 2013a; ETTLER *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014b; GHALY

et al., 2016; QIN *et al.*, 2016) e capacidade de troca catiônica, de 18 - 24,7 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (ETTLER *et al.*, 2014; GHALY *et al.*, 2016), respectivamente. Essas características favorecem processos de adsorção e troca iônica. Devido aos cátions interlamelares as trocas catiônicas ocorrem nas birnessitas sem provocar mudança estrutural (KANG *et al.*, 2007; CHENEY *et al.*, 2008b; ZHANG *et al.*, 2011). Além disso, esse óxido apresenta alta reatividade para a degradação de compostos orgânicos (CHEN *et al.*, 2007; ZAIED *et al.*, 2011; ŠŤASTNÝ *et al.*, 2016). Por consequência, é considerado como um importante oxidante.

Estudos mostram uma rápida e eficiente remoção/degradação de poluentes como corantes (ZHANG *et al.*, 2011; ZHOU, J. *et al.*, 2013a; WANG *et al.*, 2014a; QIN *et al.*, 2016), íons (EREN *et al.*, 2011; MATERN & MANSFELDT, 2015; GHALY *et al.*, 2016), fármacos (JIANG *et al.*, 2013; JIANG *et al.*, 2015) e agrotóxicos (ŠŤASTNÝ *et al.*, 2016) de sistemas aquosos na presença de óxidos de manganês. JIANG *et al.* (2013) e JIANG *et al.* (2015) descreveram a remoção da ciprofloxacina (CIP) e da tetraciclina, respectivamente, de soluções aquosas pela birnessita natural. A remoção foi devido a processos de troca catiônica. MATERN & MANSFELDT (2015), investigaram a adsorção de molibdato (MoO_4^{2-}) pela birnessita sintética e relataram uma adsorção máxima do ânion em pH 3 (96 %). Por sua vez, GHALY *et al.* (2016), também estudaram o uso da birnessita sintética na remoção dos íons cobalto(II) e estrôncio da água e alcançaram porcentagens de remoção maiores que 90%, para os íons em estudo, em pH 4 e 5, respectivamente.

Neste contexto, neste capítulo foi investigado a remoção/degradação do corante orange G (OG) em solução aquosa por óxidos de manganês. O corante orange G é um típico corante azo amplamente utilizado no tingimento de tecidos. Além dos problemas estéticos, efluentes têxteis contendo corantes do tipo azo têm demonstrado mutagenicidade, carcinogenicidade e baixa biodegradabilidade, características que os têm levado a serem considerados um problema ambiental (CAI *et al.*, 2016a). Na literatura são relatadas pesquisas envolvendo a remoção do OG de águas por processos com ultrassom/ TiO_2 (MADHAVAN *et al.*, 2010); ultrassom/Al (CAI *et al.*, 2015); UV/ TiO_2 (LACHHEB *et al.*, 2002) e Sn(IV)/ TiO_2 /carvão ativado (SUN *et al.*,

2006), porém não foram encontrados trabalhos envolvendo a sua remoção por óxidos de manganês.

Espera-se que os resultados obtidos neste estudo gerem um sistema eficiente para descoloração deste corante em água. Espera-se também que importantes conhecimentos sejam adquiridos e aplicados no tratamento de águas com agrotóxicos e fármacos, uma vez que resíduos destes também são lançados em corpos hídricos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a capacidade de nanoestruturas de óxido de manganês de remover o corante orange G da água.

2.1.2. Objetivos específicos

- ✓ Produzir, em pequena escala, óxido de manganês tipo birnessita, empregando o método de ZHOU *et al.* (2013a) modificado.
- ✓ Caracterizar o material produzido e o óxido de manganês (IV) comercial utilizando as técnicas de difração de raio X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análise de adsorção gasosa sob atmosfera de nitrogênio.
- ✓ Investigar o efeito dos parâmetros: tempo de agitação magnética, quantidade de óxido de manganês e pH da solução na remoção do corante da água.
- ✓ Verificar a possibilidade de transferência dos conhecimentos adquiridos, bem como as condições experimentais ótimas determinadas nos ensaios com corante, para experimentos com agrotóxicos.

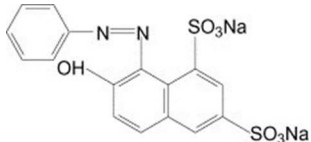
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Padrões e reagentes

Etileno glicol, hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de manganês II tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e polivinilpirrolidona (PVP) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha) todos com grau de pureza superior a 90%. Peróxido de hidrogênio 29% (m/m) de grau analítico e óxido de manganês IV foram obtidos da Synth (São Paulo, Brasil) e da Dinâmica (São Paulo, Brasil), respectivamente. Soluções de H_2SO_4 e NaOH foram utilizadas para ajuste de pH. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação adicional.

O corante orange G empregado como substância modelo neste estudo, foi adquirido da BDH Chemicals Ltd (Poole, Inglaterra) e utilizado na forma de soluções aquosas (10 mg L^{-1}). Na Tabela 2.1 estão descritas algumas especificações deste composto.

Tabela 2.1. Características do corante orange G.

Nome comum	orange G ^a
Número C. I. (Colour Index)	16230 ^a
Nome C. I.	Acid orange 10 ^a
Fórmula estrutural	
Massa molar / (g mol ⁻¹)	452,386
Classe química	Azo ^a
Cor	Laranja ^a
Solubilidade em água / (mg L ⁻¹)	80 ^b

^a <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/16230.htm> ^bCAI *et al.*, 2016b

3.2. Preparo do óxido de manganês tipo birnessita (δ -MnO₂)

A birnessita utilizada neste estudo foi preparada pelo método descrito por ZHOU *et al.* (2013a) modificado. Este método consistiu em adicionar em um balão de fundo redondo de três saídas, nesta ordem, sob forte agitação, 90 mL de etileno glicol, 2,4 g (60 mmol) de NaOH, 0,5 g de polivinilpirrolidona (PVP) e 2,97 g (15 mmol) de MnCl₂·4H₂O. Em seguida, a temperatura foi elevada a 40 °C (obtendo-se uma solução de coloração vermelha intensa) e 10 mL (85 mmol) de H₂O₂ 29% (m/m) foram adicionados. A temperatura foi elevada a aproximadamente 100 °C e mantida com o sistema sob refluxo e agitação magnética por mais uma hora. Decorrido este tempo, a reação foi interrompida e a mistura resfriada a temperatura ambiente. O produto da reação, um precipitado escuro de birnessita, foi separado por centrifugação e lavado várias vezes com etanol. Este precipitado foi seco em estufa por aproximadamente 8 h a 40 °C e desagregado em almofariz de ágata.

Foi avaliado de modo univariado, a influência da temperatura (40 e 70 °C) e a velocidade de adição do peróxido de hidrogênio (gota-gota e contínua) ao meio reacional.

3.2.1. Caracterização dos óxidos de manganês

Os óxidos de manganês, sintetizados e comercial, foram caracterizados por meio das técnicas: difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho (IR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), e adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K.

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em um difratômetro Bruker modelo D8 Discover DaVinci, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, 40 KV, 40 mA), filtro de Ni, e varredura 2θ de 5° a 70°. As amostras foram preparadas sobre uma lâmina de vidro misturando-se o óxido com etanol até formar uma pasta.

Os espectros de infravermelho de reflectância total atenuada (IR-ATR) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR. Antes das medidas, obteve-se o espectro do “branco” (espectro sem amostra sobre o cristal). Em seguida, cada amostra foi colocada diretamente sobre o cristal de ATR, obtendo-se os espectros na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Um microscópio eletrônico da marca JEOL modelo JSM-6010A, equipado com filamento de tungstênio e tensão de aceleração de até 20 kV, foi empregado para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Para se observar a morfologia das partículas, as amostras foram fixadas, com o auxílio de uma fita adesiva dupla face, sobre *stubs* de alumínio (suportes) cobertos com uma fina camada de cola condutora. Em seguida, os *stubs* foram levados ao metalizador e revestidos com ouro.

A área superficial específica foi calculada aplicando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), aos dados obtidos em um analisador de superfície (Quantchrome) utilizando 0,1 g da amostra e adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K.

3.3. Aplicação dos óxidos de manganês na remoção do orange G da água

Os experimentos para análise da influência das variáveis, tempo de agitação, dose de nanocomposto e pH da solução sobre a remoção/degradação do orange G da água foram realizados a temperatura ambiente utilizando-se um erlenmeyer de vidro de 500 mL de capacidade como reator e protegido da luz.

O efeito do tempo de agitação foi avaliado adicionando-se 50 mg dos óxidos, sintetizados ou comercial, a 300 mL de solução aquosa do corante 10 mg L⁻¹ em pH 2 (previamente ajustado com solução diluída de H₂SO₄). A mistura foi mantida sob agitação durante 90 minutos com o auxílio de um agitador magnético. Alíquotas de 3 mL foram coletadas em intervalos regulares de 15 minutos e centrifugadas por 10 minutos a 8000 rpm. O sobrenadante foi coletado e analisado em um espectrofotômetro UV-Visível (U-2000 Hitachi) utilizando uma cubeta de quartzo (1 cm de caminho ótico) para determinação da concentração residual do corante. Os ensaios de avaliação da influência do pH foram realizados seguindo este mesmo procedimento. Foram avaliados os valores de pH inicial da solução de corante em 2,0; 4,5 e 8,0.

No estudo do efeito da dose de MnO₂, sintetizado ou de produto comercial, na remoção/degradação do corante da água, foram avaliadas doses de 0,03; 0,08; 0,20 e 0,30 g L⁻¹. Estas doses de óxidos foram submetidas ao procedimento descrito anteriormente no pH ótimo determinado.

Experimentos similares utilizando 0,20 g L⁻¹ de óxido de manganês foram realizados adicionando-se ao sistema no tempo zero, álcool *tert*-butílico ((C= 0,10 mol L⁻¹) capturador do radical [•]OH) e NO₂⁻ (20 mmol L⁻¹).

Cada estudo foi realizado em duplicata. A eficiência de remoção foi determinada segundo a equação:

$$\% \text{ remoção} = \frac{A_i - A_t}{A_i} \times 100 \quad \text{Eq. 2.1}$$

Em que A_i e A_t , são os valores de absorvâncias no comprimento de onda de máxima absorção do corante (483 nm) no tempo inicial e em intervalos regulares de tempo, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram obtidas birnessitas de duas colorações, marrom e preta. A temperatura (40 ou 70 °C) em que o H₂O₂ 29% (m/m) foi adicionado ao meio reacional não influenciou na coloração, enquanto que a adição lenta (gota a gota) do peróxido de hidrogênio favoreceu a obtenção de um precipitado de cor preta. Além disto, a birnessita marrom pôde ser convertida na birnessita preta por maceração e secagem.

As duas birnessitas, preta e marrom, foram caracterizadas a fim de se investigar suas diferenças e semelhanças; e comparadas com um óxido de manganês comercial.

4.1. Caracterização dos óxidos de manganês

4.1.1. Difração de Raio X

Nas Figuras 2.1(A) e 2.1(B) são apresentados, respectivamente, os difratogramas de raios-X obtidos para os precipitados, preto e marrom, produzidos neste trabalho. Foram encontrados, para as duas amostras, picos de difração em aproximadamente 7,4; 3,6; 2,5 e 1,4 Å (distâncias interplanares (d)). Todos os picos mostraram-se largos e com baixa intensidade, indicando partículas muito pequenas ou mal cristalizadas (FIGUEIRA *et al.*, 2008; ŠŤASTNÝ *et al.*, 2016). Os picos obtidos coincidem com os descritos na literatura para fases lamelares de manganês tipo birnessita natural (JIANG *et al.*, 2013; JIANG *et al.*, 2015) e sintética, preta ou marrom (CHENEY *et al.*, 2008a; CHENEY *et al.*, 2008b; ZHOU *et al.*, 2013a).

Os picos 2θ menores que 20° são referentes a distância entre as lamelas, também chamado de espaçamento basal. Essa característica favorece a utilização destes materiais em processo de troca iônica e intercalação (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011).

Por outro lado, o MnO_2 comercial apresentou um difratograma (Fig. 2.1 (C)) com sinais em d (distâncias interplanares) = 3,13; 2,42; 2,21; 1,97; 1,62 e 1,56 Å. Estes picos são característicos de cristais de $\beta\text{-MnO}_2$, isto é, de uma pirolusita sintética (MUSTAFA *et al.*, 2006).

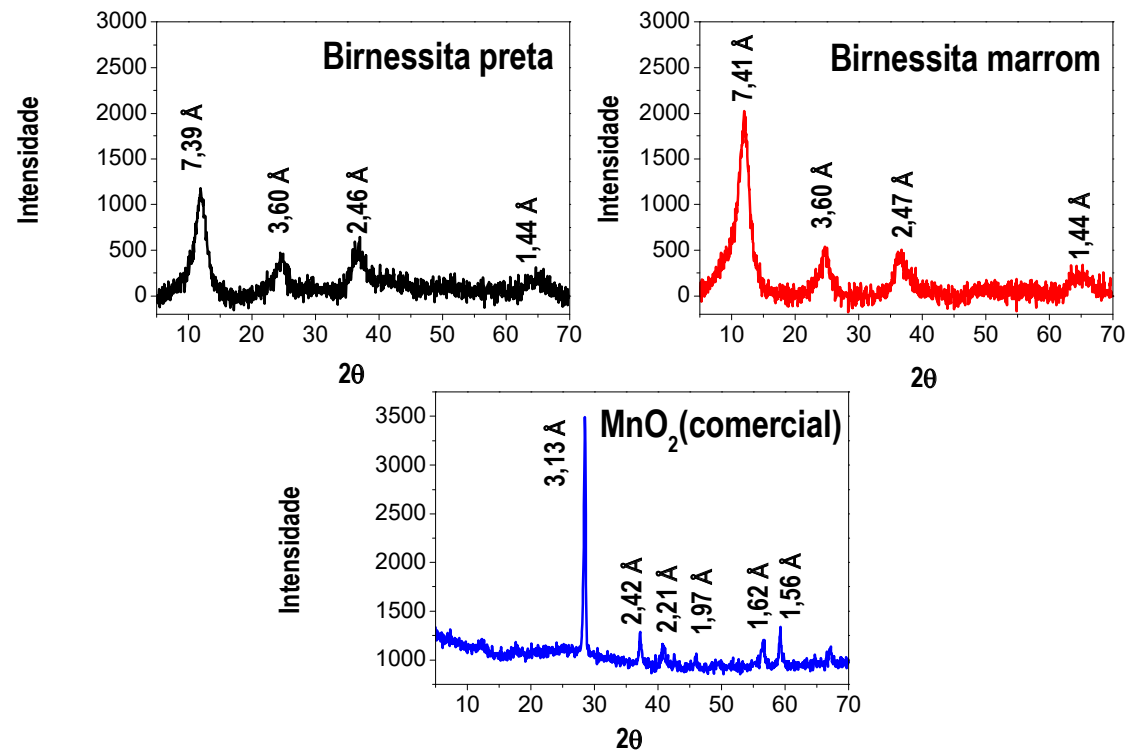


Figura 2.1. Difratoformas de raios X do óxido de manganês tipo: (A) birnessita preta, (B) birnessita marrom e (C) pirolusita (comercial).

As análises de XRD também permitiram estimar o tamanho médio (D_m) das partículas dos óxidos de manganês estudados por meio da Equação de Scherrer (Eq. 2.2).

$$D_m = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. 2.2}$$

D_m é o diâmetro médio das partículas, λ o comprimento de onda da radiação do Cu (1,541 Å); β e θ a largura à meia altura e o ângulo de difração do pico de maior intensidade, respectivamente. A constante k é uma constante de proporcionalidade que depende das formas das partículas. As formas das birnessitas sintetizadas e do óxido de manganês comercial foram consideradas como esféricas e assim, k é igual a 0,9 (CULLITY, 1956; GONÇALVES *et al.*, 2009). Os valores de D_m obtidos por essa equação são apenas uma estimativa do tamanho das partículas, mas é possível relacioná-los com a área superficial dos materiais. Na Tabela 2.2 são apresentados os diâmetros médios e as áreas superficiais, determinadas por BET.

Tabela 2.2. Diâmetros médios (D_m) e áreas superficiais (AS) dos óxidos de manganês em estudo.

Tipo de MnO ₂	β	θ	D_m	AS
	radiano	grau	Å	(m ² g ⁻¹)
Birnessita preta	0,028	5,98	50	153,9
Birnessita marrom	0,027	5,97	52	125,3
Pirolusita	0,011	14,2	130	10,8

As birnessitas sintetizadas apresentaram uma área superficial cerca de 3 vezes maior que a relatada por ZHOU *et al.* (2013a) e também superior à de outras birnessitas produzidas por outros métodos em outros estudos, os quais apresentaram valores que variam de 10 a 60 m² g⁻¹ (CHENEY *et al.*, 2008b; LEE *et al.*, 2013; GHALY *et al.*, 2016). De acordo com WANG *et al.* (2014b)

oxidantes fortes como H_2O_2 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, oxidam rapidamente os sais de manganês II gerando fase pura de $\delta\text{-MnO}_2$ com tamanho de partículas variando de 10 a 100 nm e área superficial de até $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disto, verificou-se que as áreas superficiais das birnessitas sintetizadas estão de acordo com o tamanho médio dos cristais obtidos pela Equação de Scherrer (menor partícula maior AS). Para o MnO_2 comercial foi observado uma área superficial muito pequena.

4.1.2. Espectroscopia IR-ATR

Os espectros de infravermelho (IR-ATR) das birnessitas, preta e marrom, mostraram resíduos dos reagentes da síntese, na superfície do material produzido já que grupos funcionais não característicos da birnessita foram identificados. Estas impurezas foram removidas após exaustiva lavagem com etanol, obtendo-se os espectros puros (Figura 2.2). Nos espectros das birnessitas, as bandas localizadas em 3310 e 1639 cm^{-1} , para birnessita preta e 3297 e 1640 cm^{-1} para birnessita marrom, podem ser atribuídas as vibrações de estiramento do grupo -OH das moléculas de água. A primeira banda, larga, corresponde a água adsorvida na birnessita e a segunda, a água menos ordenada, localizada no interior das camadas (JIANG *et al.*, 2013; JIANG *et al.*, 2015). As bandas observadas em 467 e 466 cm^{-1} (Figura 2.2), referem-se aos estiramentos das ligações Mn-O nas camadas octaédricas da estrutura das birnessitas, preta e marrom e pirolusita comercial. As vibrações do estiramento Mn-O ocorrem na região de 450 a 800 cm^{-1} (GHALY *et al.*, 2016, EREN *et al.*, 2011, KANG *et al.*, 2007).

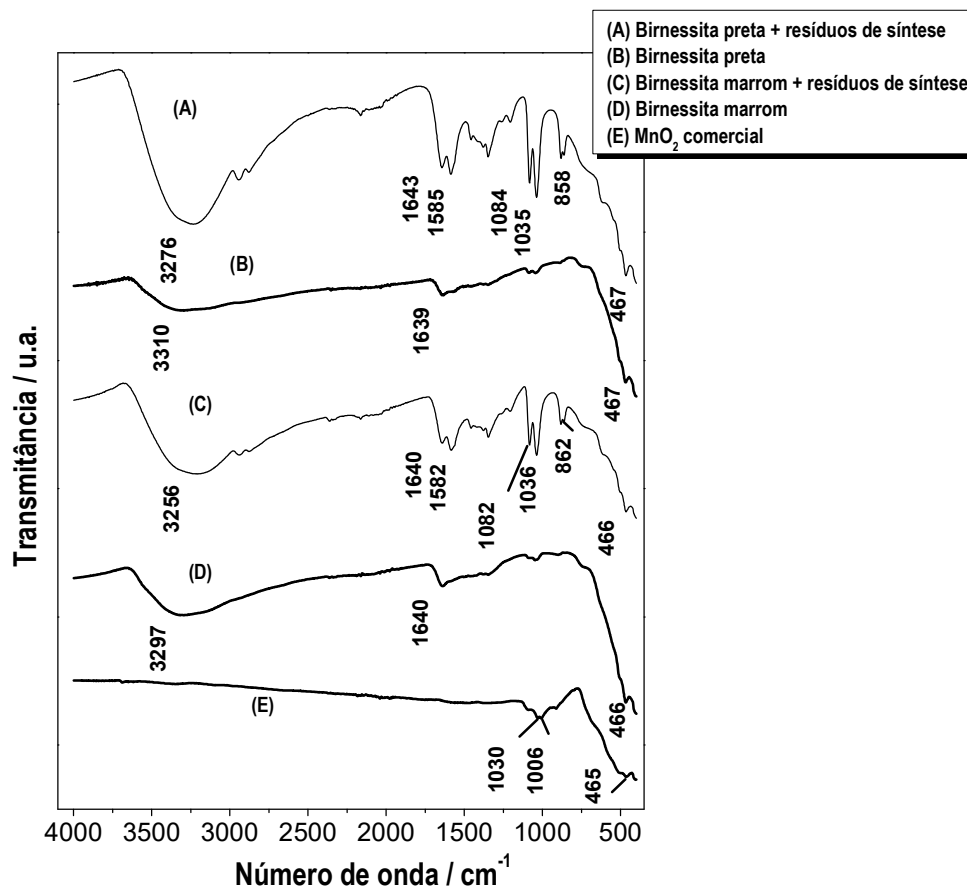


Figura 2.2. Espectros de IR-ATR das amostras de birnessita, preta e marrom, e do MnO_2 comercial.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na imagem obtida por SEM para a birnessita preta (Figura 2.3 (A)), observou-se que este material é composto por um aglomerado de nanofolhas dispostas aleatoriamente. Já a birnessita marrom (Fig 2.3 (B)) apresentou-se como uma nuvem de nanopartículas, aglomeradas e irregulares. Enquanto que o MnO_2 comercial (Fig 2.3 (C)) apresentou placas dispostas de forma desuniforme. Portanto, as micrografias mostraram diferenças nas formas das birnessitas preta e marrom, e do produto comercial. Pode se inferir, que a alteração na velocidade de adição do peróxido de hidrogênio durante a síntese provocou diferenças na morfologia das birnessitas.

A morfologia apresentada pela birnessita preta é similar a apresentada por ZHOU *et al.* (2013a), para a birnessita sintetizada com uma razão molar

$\text{NaOH}/\text{MnCl}_2 = 3,5$, sendo utilizada neste estudo uma razão molar igual a 4. Estes pesquisadores concluíram que a razão molar $\text{NaOH}/\text{MnCl}_2$ afeta as características do óxido de manganês produzido, pois além da proporção mencionada anteriormente, testes com $\text{NaOH}/\text{MnCl}_2$ iguais a 2,7; 4 e 5, apresentaram produtos com morfologia de nanopartículas, flores bem organizadas e flores irregulares, respectivamente. Além disso, ainda relataram, que o fenômeno pode estar relacionado com a atração eletrostática entre a carga negativa das folhas octaédricas de MnO_6 e a carga positiva dos íons Na^+ no espaço interlamelar, responsável por manter a estrutura em camadas do óxido. A baixa quantidade de íons Na^+ , ocasiona o preenchimento do espaço entre as camadas por moléculas de água, diminuindo a cristalinidade do produto formado. Por outro lado, a alta quantidade de íons Na^+ , causa irregularidades no sólido formado. Segundo, KANG *et al.* (2007) é comum o óxido de manganês tipo birnessita apresentar-se, sob forma de lâminas, devido à sua estrutura em camadas.

Também se constatou que as morfologias obtidas foram semelhantes as morfologias das birnessitas, preta e marrom, preparadas por CHENEY, *et al.* (2008a) por outro método.

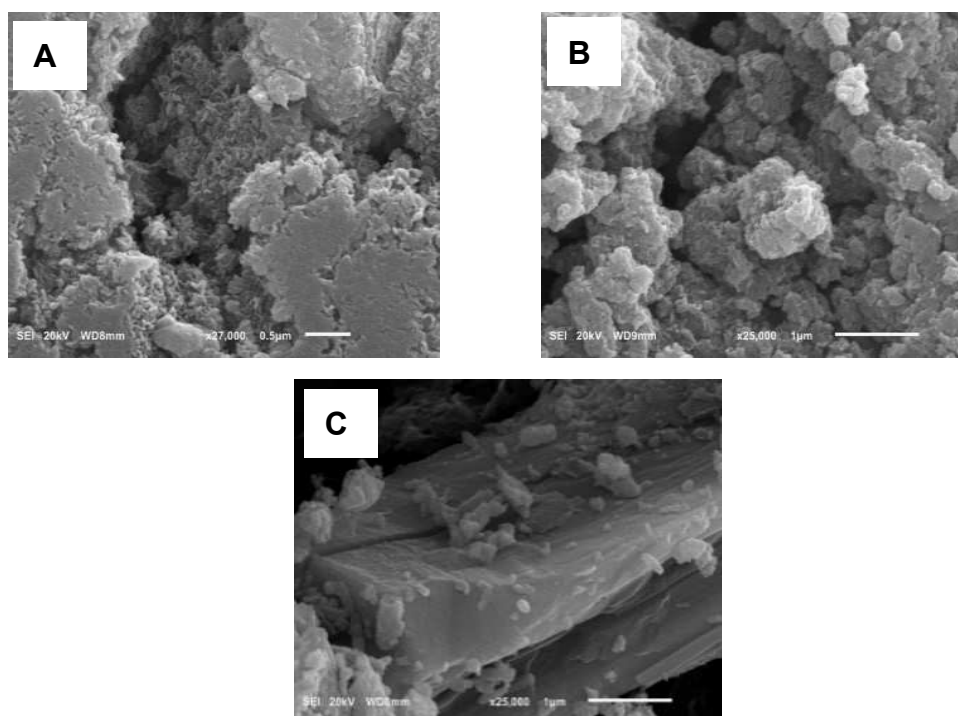


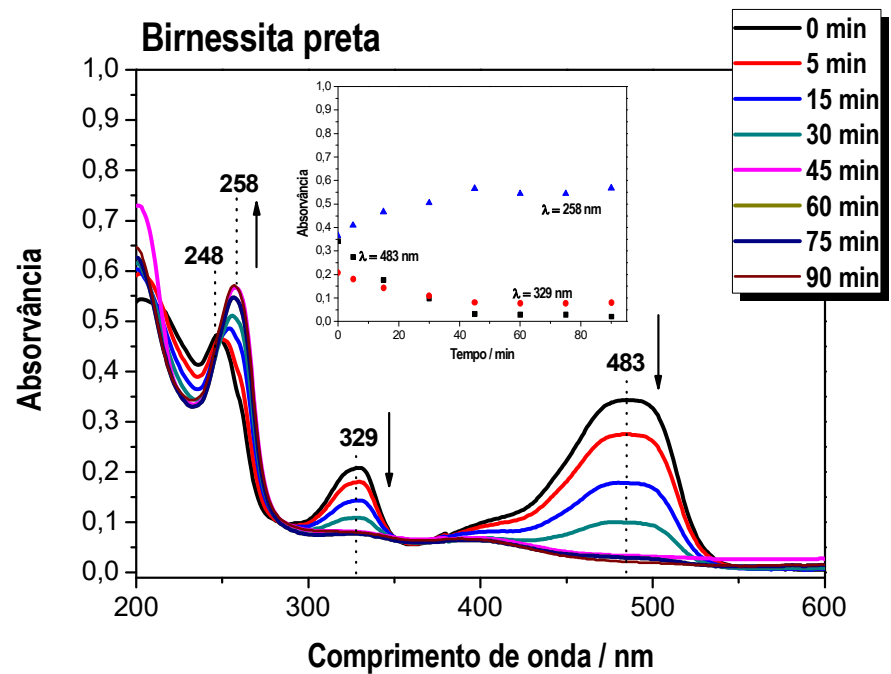
Figura 2.3. Imagens obtidas por SEM para birnessita (A) preta e (B) marrom; (C) MnO_2 comercial.

4.2. Aplicação dos óxidos de manganês na remoção do corante orange G em solução aquosa

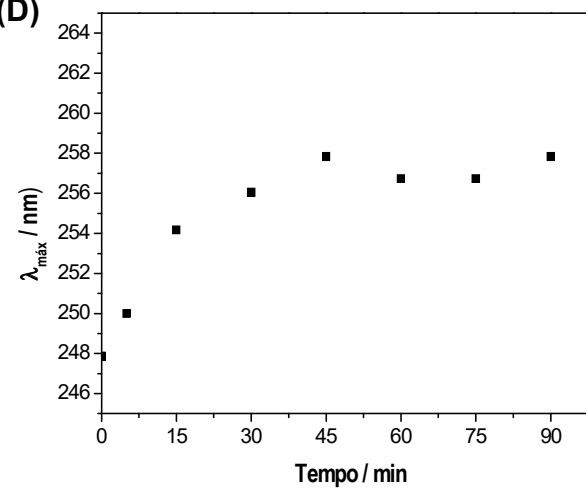
4.2.1 Influência do tempo de agitação na eficiência de remoção do corante orange G em solução aquosa

Nas Figuras 2.4 (A); (B) e (C) estão apresentados os espectros obtidos na região do ultravioleta-visível da solução do corante orange G (10 mg L^{-1} (pH 2)) em função do tempo de tratamento com os óxidos de manganês tipo birnessita e pirolusita.

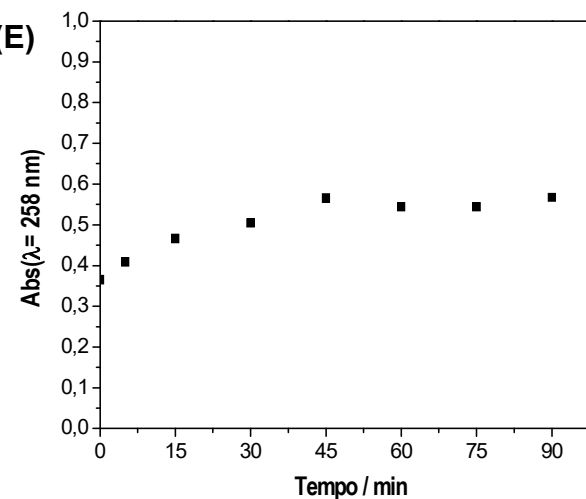
(A)



(D)



(E)



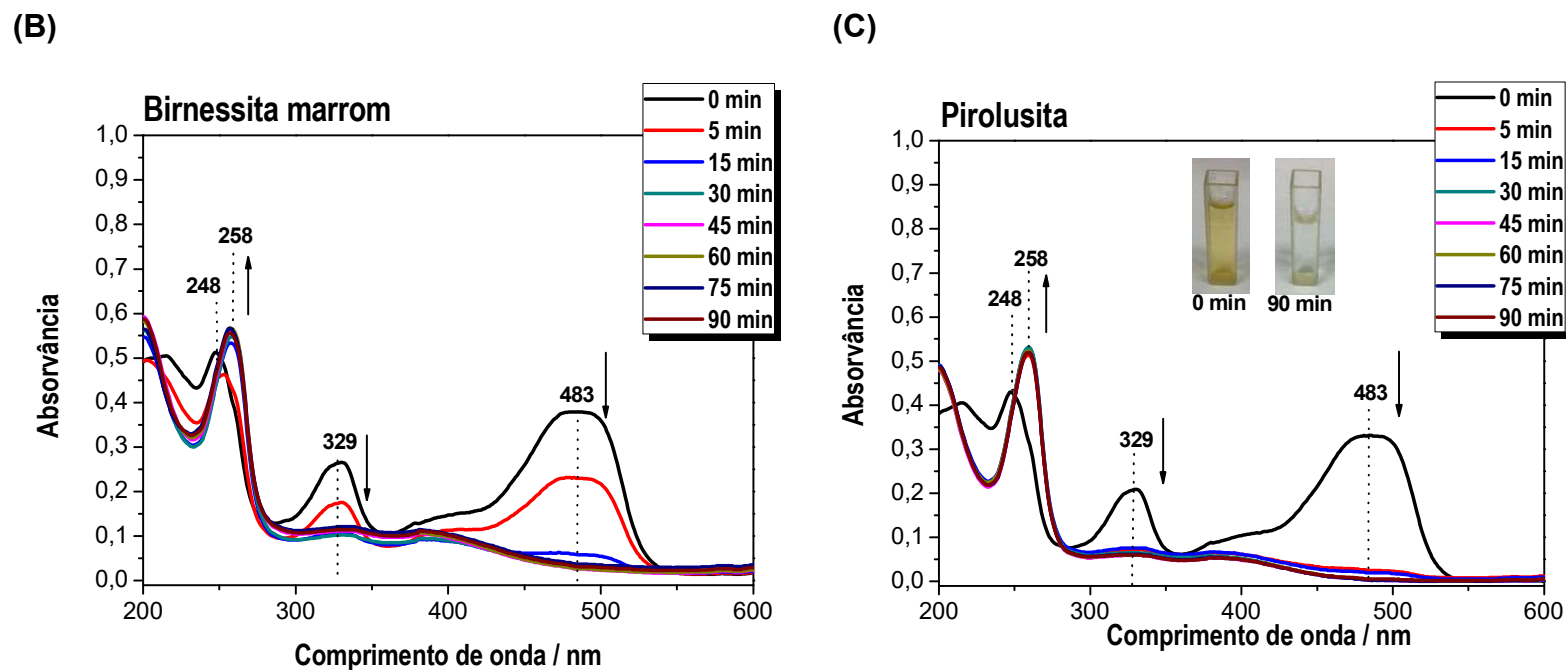


Figura 2.4. Espectros UV-Vis do orange G em solução aquosa (pH 2) durante o processo de remoção com birnessita, (A) preta, (B) marrom e (C) pirolusita (em detalhe imagens antes e após o tratamento) em diferentes tempos. (E e F) Análise minuciosa da região de 248 a 258 nm dos espectros de (A).

Antes da adição dos óxidos de manganês, o espectro do corante orange G apresentou uma banda principal na região do visível com absorção máxima em 483 nm (λ_{max}) e um “ombro” em 405 nm. Estas bandas originam-se da ligação azo (-N=N-) que sofre tautomerização azo-hidrazona (ZHANG *et al.*, 2005b; ZHANG *et al.*, 2016b). As duas outras bandas em 329 e 248 nm estão associadas aos anéis do naftaleno e do benzeno, respectivamente (FENG *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2005b; ZHANG *et al.*, 2016b).

Quando avaliada a eficiência da birnessita preta na remoção do corante orange G de solução aquosa (Figura 2.4 (A)), pôde-se notar que a intensidade das bandas em 483 e 329 nm diminuíram até próximo de zero com o aumento do tempo de agitação (detalhe Fig. 2.4 (A)). A banda em 248 nm deslocou-se para 258 nm, e aumentou a intensidade à medida que as bandas em 483 e 329 nm diminuíram como observado na análise detalhada da região (Fig. 2.4 (D) e 2.4 (E)). Tal comportamento indica a degradação do composto inicial e a formação de diferentes produtos de degradação, devido ao deslocamento gradativo da banda de 248 para 258 nm ao longo do tempo (Fig. 2.4 (D)). A mesma tendência foi observada nas análises com a birnessita marrom e a pirolusita (Figuras 2.4 (B) e 2.4 (C)).

O monitoramento da diminuição da absorvância em 483 nm mostrou que o corante OG foi completamente descolorido com 45 minutos de contato com os três óxidos avaliados, atingindo-se uma faixa de 90 a 100% de descoloração. A descoloração da solução (foto no detalhe Fig. 2.4 (C)) pode ser explicada pela clivagem da ligação dupla N=N, grupo característico e responsável pela cor dos corantes azo, incluindo o orange G (ZHANG *et al.*, 2016a). Já o desaparecimento da banda em 329 nm, com o aumento do tempo de reação, pode ser relacionado com a fragmentação das ligações dos anéis aromáticos por oxidação (ZHONG *et al.*, 2011). Segundo CAI (2016b), 13 possíveis produtos de degradação via processo de oxidação podem ser formados durante a degradação do OG. Cada um destes pode deslocar o pico de absorção.

No ensaio sem birnessita os espectros do OG permaneceram iguais. Estes comportamentos indicam que os três óxidos apresentam boa eficiência para a descoloração do corante OG em água. A birnessita marrom e a pirolusita removeram mais rapidamente o corante do que a birnessita preta.

Uma possível razão para isto são as diferentes concentrações de Mn(IV) em cada óxido.

Para os demais ensaios optou-se em utilizar a birnessita marrom e a pirolusita, por indicarem uma remoção mais rápida do corante.

ZHOU *et al.* (2013a) e ZHOU *et al.* (2013b) também observaram uma rápida remoção dos corantes, ponceau 2R e do alaranjado de metila, respectivamente, pela birnessita. No estudo do ponceau 2R, atingiu-se 95% de descoloração após 10 min de agitação da solução (pH 1,7) com birnessita. Já para o alaranjado de metila (pH 1,7) a mesma porcentagem de descoloração foi alcançada com 5 minutos de contato entre o corante e o óxido.

4.2.2. Influência do pH da solução na eficiência de remoção do orange G em solução aquosa por óxido de manganês

Variou-se o pH inicial da solução de OG, para avaliar o efeito deste parâmetro sobre a taxa de descoloração do corante na presença de óxidos de manganês. Foram avaliadas soluções com valores de pH iniciais iguais a 2,0 4,5 e 8,0. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.5.

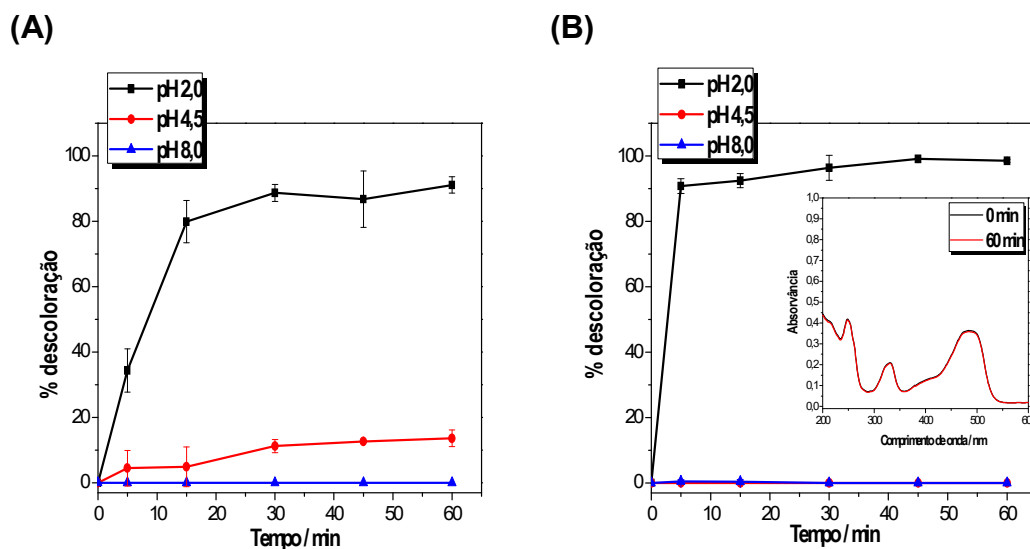


Figura 2.5. Efeito do pH sobre a porcentagem de descoloração do orange G por (A) birnessita marrom e (B) pirolusita (em detalhe espectros UV-Vis do orange G em solução aquosa (pH 2) após 0 e 60 min de agitação sem MnO_2). Condições: 300 mL de solução de OG 10 mg L^{-1} , 50 mg de birnessita marrom ou pirolusita.

Pelos dados das Figuras 2.5 (A) e 2.5 (B), é possível identificar que a porcentagem de descoloração do OG é fortemente influenciada pelo pH inicial da solução, sendo observado que esta diminuiu acentuadamente com o aumento do pH da solução. Em meio básico, nenhuma remoção foi observada para ambos os óxidos de manganês. Em pH 4,5; 13 e 0% de descoloração do OG foram obtidos após 60 minutos de reação com a birnessita marrom e a pirolusita, respectivamente. Já em pH 2,0 com 30 minutos de reação a porcentagem de descoloração do OG atingiu 90 e 99% com birnessita marrom e pirolusita, respectivamente.

Para elucidar a relação do pH com o processo de descoloração do corante, o pH_{PCZ} de ambos os óxidos (birnessita marrom e pirolusita) foram determinados segundo o método descrito por SAHA & PAL (2014). A 0,005 g dos óxidos de manganês foram adicionados 10 mL de solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com valores de pH variando de 1,0 a 8,0 (previamente ajustado com solução de HCl e NaOH). Posteriormente, as misturas foram agitadas em mesa agitadora por 24 h, a $27 \text{ }^\circ\text{C}$ e 150 rpm. Após 1h, mediu-se o pH final de todas as soluções. Em seguida, plotou-se gráficos de $\text{pH}_{\text{inicial}} \times \text{pH}_{\text{final}}$ sendo o pH_{PCZ} determinado onde o pH não variou. O pH_{CPZ} obtido para a birnessita

marrom foi de 7,7; o qual mostrou concordância com o apresentado por MATERN & MANSFELDT (2015). Para a pirolusita foi obtido pH_{PCZ} de 7,3 (Figura 2.6). Com base nestes resultados pode-se propor que a adsorção do orange G via interação eletrostática nos óxidos de manganês foi desprezível, visto que uma suave ou nenhuma remoção foi observada em pH 4,5. Desta forma, a superfície positivamente carregada dos óxidos em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} ($\text{pH} < 7$) não demonstraram atração considerável pelas espécies predominantes do corante OG ($\text{pK}_1=1,0$ e $\text{pK}_2=11,5$ (Madhavan *et al.*, 2010; Cai *et al.*, 2016b) neste pH, carregadas negativamente ($[\text{HOG}(\text{R}-\text{SO}_3)_2]^{2-}$). A baixa influência da adsorção no processo de descoloração do corante foi confirmada pela pirolusita, que apesar da pequena área superficial apresentou alta eficiência na remoção do orange G de solução aquosa.

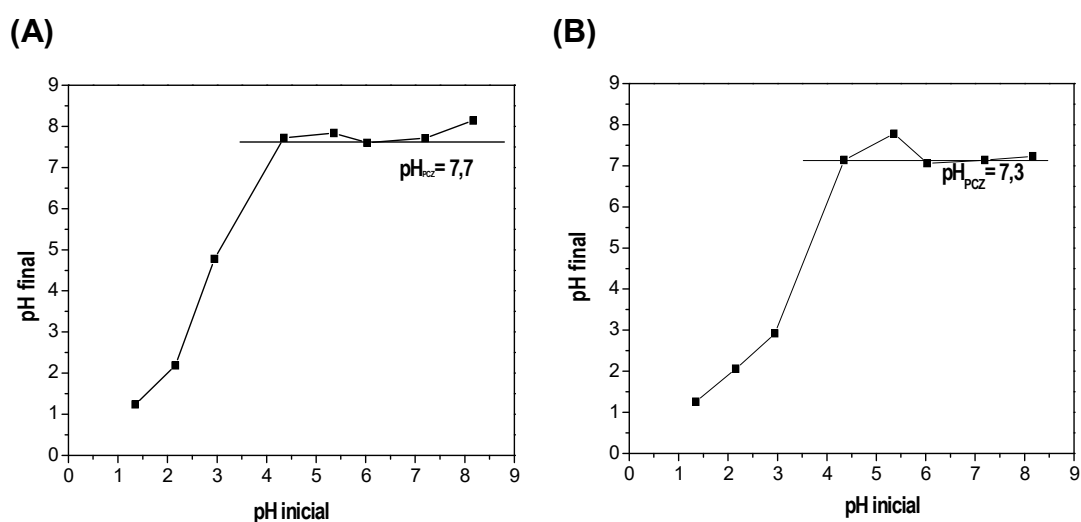
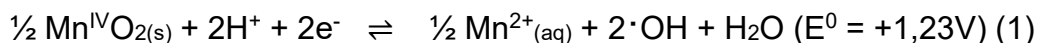


Figura 2.6. Ponto de carga zero da (A) birnessita marrom e da (B) pirolusita. (pH_{pcz} determinado quando os valores de pH_{final} permaneceram constantes)

Por outro lado, em pH mais baixo, a estabilidade dos cristais com estrutura em camadas, como a da birnessita é fraca, que é benéfica para a reação redox (QIN *et al.*, 2016) entre $\text{Mn}(\text{IV}/\text{III})$ e o orange G. Isto indica que a degradação do orange G ocorreu por uma redução do $\text{Mn}(\text{IV})/(\text{III})$ e oxidação do corante; sem influência significativa da área superficial do óxido.

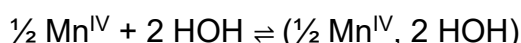
Um mecanismo de degradação proposto é baseado na geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) forte oxidante) em pH inferior 7, devido a mudança no estado de oxidação do manganês em solução aquosa. Em $\text{pH} < 7$ o $\text{Mn}(\text{IV})$

é facilmente convertido em Mn(II) para produzir radicais hidroxila, segundo as reações (DANG et al., 2013; DANG et al., 2016):

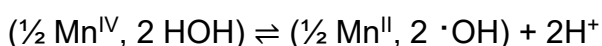


Mais precisamente, a formação dos radicais hidroxila (1) pode ser explicado pela geração do complexo precursor $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-HOH}$, seguido pela transferência de elétrons para reduzir o Mn(IV) para Mn(II) e liberar radicais hidroxila como segue (DANG et al., 2013; DANG et al., 2016):

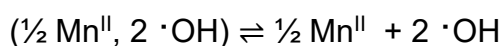
A) Formação do complexo precursor:



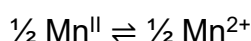
B) Transferência de elétron



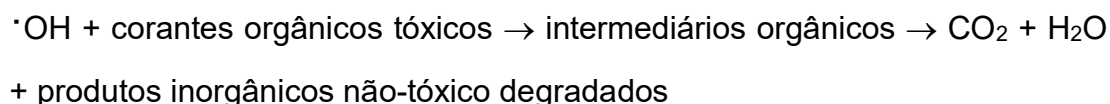
C) Liberação do radical hidroxila



D) Liberação do Mn reduzido



Os radicais hidroxila gerados oxidam o corante orgânico tóxico e produzem produtos inorgânicos não tóxicos por meio de alguns intermediários como segue (DANG et al., 2013; DANG et al., 2016):



Para verificar a contribuição dos radicais $\cdot\text{OH}$ na descoloração da solução de OG, um experimento com a presença de álcool *tert*-butílico foi realizado. Segundo ISMAIL *et al.* (2013), o álcool *tert*-butílico atua como um capturador de $\cdot\text{OH}$, podendo ser utilizado para confirmar o seu envolvimento na remoção do poluente orgânico. Pode-se observar na Figura 2.7 que a presença do álcool *tert*-butílico não afetou o efeito do óxido de manganês tipo birnessita na descoloração do corante, enquanto para a pirolusita a descoloração foi reduzida de 98 para 47%. Já a presença dos íons NO_2^- inibiu quase que 100% a descoloração, para ambos os óxidos. Embora os íons NO_2^- também possam atuar como capturadores de $\cdot\text{OH}$ (ISMAIL *et al.* (2013)), nas condições estudadas acredita-se que estes íons inibiram a reação de degradação oxidativa do corante, devido a sua participação na reação redox

no lugar do poluente orgânico. Dessa forma, sugere-se que os óxidos de manganês avaliados atuaram como oxidantes do corante estudado.

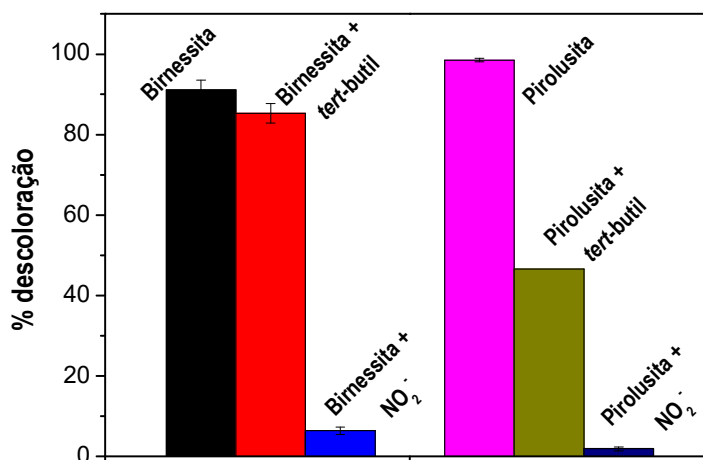


Figura 2.7. Porcentagem de descoloração do orange G na presença de álcool *tert*-butil e íons NO₂⁻. Condições: 300 mL de solução de OG 10 mg L⁻¹, 50 mg de birnessita marrom ou pirolusita, 60 minutos de agitação.

4.2.3. Influência da dose de óxido manganês na eficiência de remoção do orange G em solução aquosa

Buscou-se a avaliar a relação entre massa de MnO₂ por volume de solução (dose) que proporcionasse a melhor eficiência na descoloração do orange G. Para isso, foram escolhidas as massas de 100, 50 e 25 mg de birnessita ou pirolusita, ou seja, doses de 0,30; 0,20 e 0,08 g L⁻¹. As porcentagens de remoção do corante em função do tempo obtidas com as doses avaliadas estão apresentadas na Figura 2.8. Pode se observar que ao utilizar 0,30; 0,20 e 0,08 g L⁻¹ de óxido em 60 minutos de reação, obteve-se respectivamente, 95, 91 e 85% de remoção do corante com a birnessita marrom (Figura 2.8(A)), enquanto para a pirolusita, foram obtidos 98, 98 e 80% (Figura 2.8(B)). Desta forma, observou-se que a remoção do orange G não aumentou de forma significativa com o uso de massas maiores que 50 mg dos óxidos de manganês avaliados, ou seja, doses acima de 0,20 g L⁻¹. Entretanto, o aumento da dose torna mais rápida a remoção, pois aumenta o

número de sítios ativos disponíveis (MAHAMALLIK; SAHA; PAL, 2015).

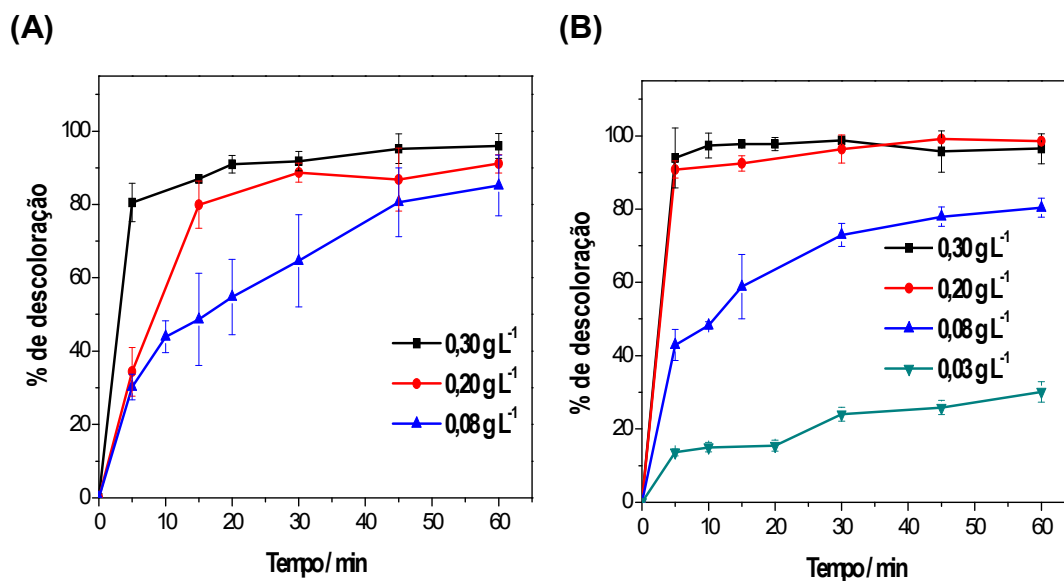


Figura 2.8. Efeito da dose de (A) birnessita marrom e (B) pirolusita sobre a porcentagem de descoloração do orange G. Condições: 300 mL de solução de OG 10 mg L⁻¹ em pH 2,0.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram aplicados aos dados da Figura 2.8 para avaliar o comportamento da degradação oxidativa do orange G. Para o modelo de pseudo-primeira ordem foi utilizado a equação de cinética, cuja forma não linear é expressa na Eq. 2.3 (SIMONIN, 2016). Já o outro modelo matemático foi empregado na forma linearizada, representado pela Eq. 2.4 (SIMONIN, 2016).

$$C_t = C_0 [1 - \exp(-k_{1obs}t)] \quad Eq. 2.3$$

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k_{2obs}C_0^2} + \frac{1}{q_e} t \quad Eq. 2.4$$

A concentração de corante descolorida no tempo t é representada por C_t ; C_0 é a concentração máxima descolorida do corante durante o experimento e k_{1obs} (min^{-1}) k_{2obs} ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as respectivas constantes de velocidade observadas.

Os modelos cinéticos analisados apresentaram coeficientes de determinação (R^2) próximos. O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou

R^2 entre 0,9915 - 0,9630 e 0,9956 – 0,8630 para as diferentes doses de birnessita marrom e pirolusita, respectivamente. Enquanto valores de R^2 na faixa de 0,9990 – 0,9368 (birnessita marrom) e 0,9996 – 0,8969 (pirolusita) foram apresentados pelo modelo de pseudo-segunda ordem. O gráfico de resíduos (Fig. 2.9) forneceu mais informações sobre o ajuste destes modelos, sendo observado que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou menor variação dos resultados, ou seja, mais concordância dos dados experimentais com o modelo. A conformidade com o modelo de pseudo-primeira ordem é mostrada na Tabela 2.3.

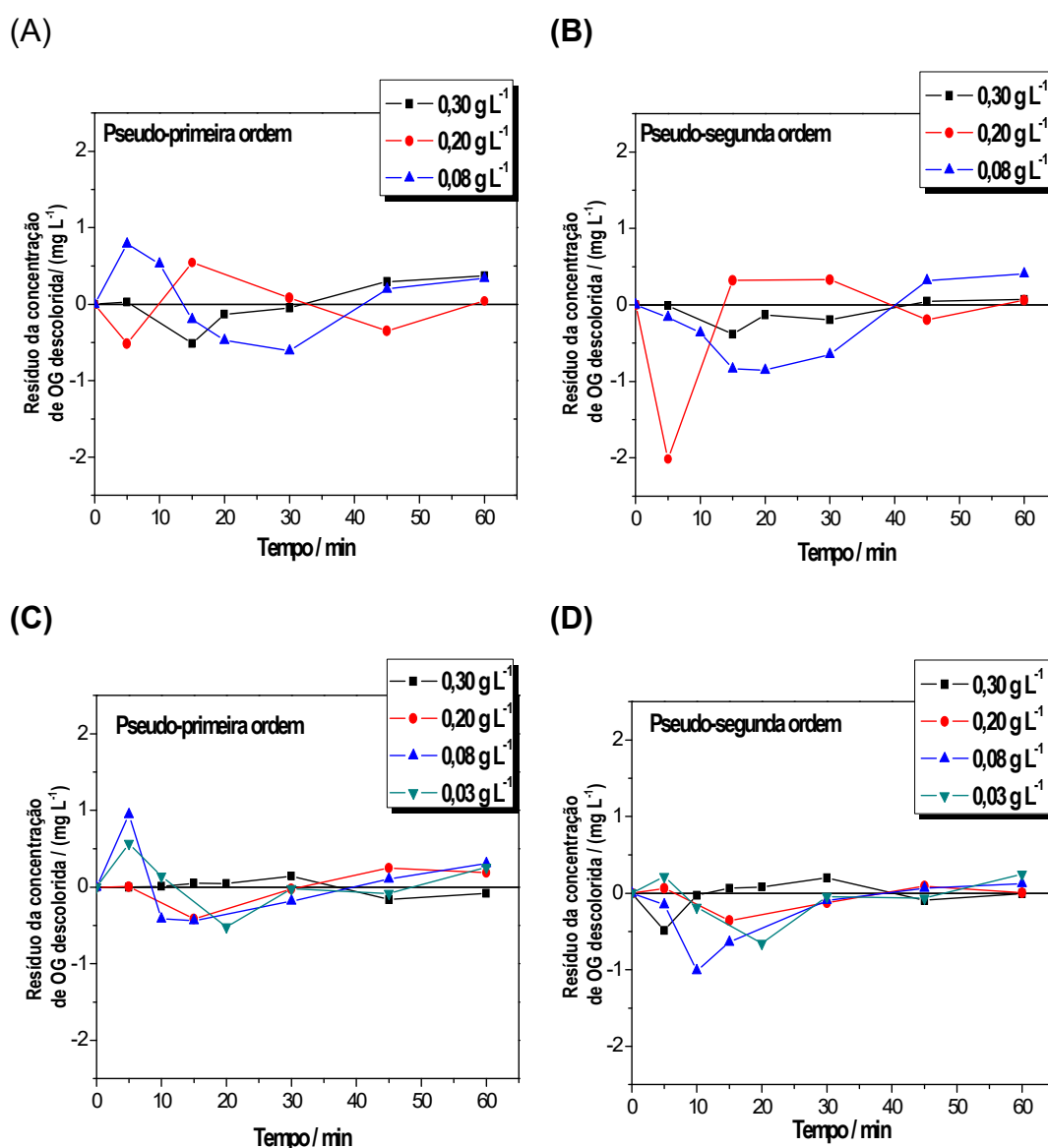


Figura 2.9. Resíduos dos modelos cinéticos ajustados para a descoloração do OG (10 mg L⁻¹) em diferentes doses de (A e B) birnessita marrom e (C e D) pirolusita.

Tabela 2.3. Parâmetros cinéticos de degradação do orange G segundo ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem.

Birnessita Marrom			Pirolusita		
Dose	K_{1obs} (min⁻¹)	R²	Dose	K_{1obs} (min⁻¹)	R²
g L⁻¹			g L⁻¹		
0,30	0,4075 ± 0,0574	0,9915	0,20	0,5600 ± 0,0977	0,9956
0,20	0,1144 ± 0,0142	0,9878	0,08	0,1131 ± 0,0173	0,9643
0,08	0,0618 ± 0,0096	0,9630	0,03	0,0663 ± 0,0232	0,8630

5. CONCLUSÃO

A síntese, a caracterização e a aplicação do óxido de manganês tipo birnessita na remoção do orange G da água foram realizados com êxito nesta etapa do trabalho. Na etapa de síntese usando o método de ZHOU *et al.* (2013a) modificado foram obtidas nanoestruturas de Na-birnessita preta e marrom. Os resultados das técnicas de caracterização, confirmaram suas identidades, e mostraram diferenças apenas morfológicas. A caracterização da amostra de MnO₂ comercial, usada para fins de comparação, determinou um óxido de manganês do tipo pirolusita.

Ambos os óxidos de manganês, Na-birnessita e pirolusita, que se diferem pelas estruturas em camada e em túnel, respectivamente, mostraram-se eficientes para a degradação oxidativa do corante orange G da água. Com uma pequena dose de MnO₂ (0,20 g L⁻¹) e curto tempo de agitação (30 min) foi possível descolorir cerca de 90 e 99% do corante, pela birnessita marrom e pirolusita, respectivamente. A descoloração do corante seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem. O pH da solução afetou de forma significativa a quantidade de corante removido, mostrando-se eficaz o meio fortemente ácido (pH 2).

Os resultados obtidos sugeriram que a birnessita e a pirolusita têm potencial para a remoção de agrotóxicos da água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAI, M.; SU, J.; LIAN, G.; WEI, X.; DONG, C.;ZHANG, H.; JIN, M. Sono-advanced Fenton decolorization of azo dye Orange G: Analysis of synergistic effect and mechanisms. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 193-200, 2016a.

CAI, M. SU, J. ZHU, Y. WEI, X.; JIN, M.; ZHANG, H. DONG, C.; WEI, Z. Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 302-310, 2016b.

CAI, M. Q.; WEI, X. Q.; SONG, Z. J.; JIN, M. C. Decolorization of azo dye Orange G by aluminum powder enhanced by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 167-173, 2015.

CHEN, H. HE, J.; ZHANG, C.; HE, H. Self-assembly of novel mesoporous manganese oxide nanostructures and their application in oxidative decomposition of formaldehyde. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 49, p. 18033-18038, 2007.

CHENEY, M. A.; BHOWMIK, P. K.; MORIUCHI, S.; VILLALOBOS, M.; QIAN, S.; JOO, S. W. The effect of stirring on the morphology of birnessite nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-9, 2008a.

CHENEY, M. A.; BHOWMILK, P. K.; QIAN, SHIZHI; JOO, S. W.; HOU, W.; OKOH, M. A new method of synthesizing black birnessite nanoparticles: from brown to black birnessite with nanostructures. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-8, 2008b.

CULLITY, B. D. **In Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

DANG, T. D.; BANERJEE, A.N.; TRAN, TRAN, Q-T.; ROY, S. Fast degradation of dyes in water using manganese-oxide-coated diatomite for environmental remediation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.

98, p. 50-58, 2016.

DANG, T. D.; BANERJEE, A.N.; CHENEY, M.A.; QIAN, S.; JOO, S.W.; MIN, B.K. Bio-silica coated with amorphous manganese oxide as an efficient catalyst for rapid degradation of organic pollutant. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 106, p. 151-157, 2013.

EREN, E.; GUMUS, H.; SARIHAN, A. Synthesis, structural characterization and Pb(II) adsorption behavior of K- and H-birnessite samples. **Desalination**, v. 279, n. 1-3, p. 75-85, 2011.

ETTLER, V. KNYTL, V.; KOMÁREK, M.; PUPPA, L. D.; BORDAS, F.; MIHALJEVIC, M.; KLEMENTOVÁ, M.; SEBEK, O. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. **Geoderma**, v. 214-215, p. 2-9, 2014.

FENG, Q.; KANO, H.; OOI, K. Manganese oxide porous crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 319-333, 1999.

FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1233-1238, 2000.

FIGUEIRA, B. A. M.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T. Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita (γ - MnOOH). **Cerâmica**, v. 54, p. 193-197, 2008.

GAILLOT, A.-C.; LANSON, B.; DRITS, V. A. Structure of birnessite obtained from decomposition of permanganate under soft hydrothermal conditions. 1. Chemical and structural evolution as a function of temperature. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 11, p. 2959-2975, 2005.

GHALY, M.; EL-DARS, F. M. S. E.; HEGAZY, M. M.; RAHMAN, A. Evaluation of synthetic birnessite utilization as a sorbent for cobalt and strontium removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1373-1385, 2016.

GONÇALVES, M.; DE CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1723-1726, 2009.

ISMAIL, M.; KHAN, H. M.; SAYED, M.; COOPER, W. J. Advanced oxidation for the treatment of chlorpyrifos in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 93, n. 4, p. 645-651, 2013.

JIANG, W.-T.; CHANG, P.-H.; WANG, Y.-S.; TSAI, Y.; JEAN, J.-S.; LI, Z.; KRUKOWSKI, K. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250-251, p. 362-369, 2013.

JIANG, W.-T.; CHANG, P.-H.; WANG, Y.-S.; TSAI, Y.; JEAN, J.-S.; LI, Z.

Sorption and desorption of tetracycline on layered manganese dioxide birnessite. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 5, p. 1695-1704, 2015.

KANG, L.; ZHANG, M.; LIU, Z.-H.; OOI, K. IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3-4, p. 864-869, 2007.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J-M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 1, p. 75-90, 2002.

LEE, C.-Y.; KIM, T.; KOMARNENI, S.; HAN, S.-K; CHO, Y. Sorption characteristics of lead cations on microporous organo-birnessite. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 263-269, 2013.

LIU, L.; TIAN, H.; HE, J.; WANG, D.; YANG, Q. Preparation of birnessite-supported Pt nanoparticles and their application in catalytic oxidation of formaldehyde. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 6, p. 1117-1124, 2012.

MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of orange-G by advanced oxidation processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 2, p. 338-343, 2010.

MAHAMALLIK, P.; SAHA, S.; PAL, A. Tetracycline degradation in aquatic environment by highly porous MnO₂ nanosheet assembly. **Chemical Engineering Journal**, v.276, p. 155-165, 2015.

MATERN, K.; MANSFELDT, T. Molybdate adsorption by birnessite. **Applied Clay Science**, v. 108, n. 0, p. 78-83, 2015.

McKENZIE, R. M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. **Mineralogical Magazine**, v. 38, p. 493-502, 1971.

MUSTAFA, S.; ZAMAN, M. I.; KHAN, S. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, n. 2, p. 370-375, 2006.

QIN, M.; ZHAO, H.; YANG, W.; ZHOU, Y.; LI, F. A facile one-pot synthesis of three-dimensional microflower birnessite (δ -MnO₂) and its efficient oxidative degradation of Rhodamine B. **RSC Advances**, v. 6, n. 28, p. 23905-23912, 2016.

SAHA, S.; PAL, A. Microporous assembly of MnO₂ nanosheets for malachite green degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 26-36, 2014.

SIMONIN, J-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016.

SUN, J.; WANG, X.; SUN, J.; SUN, R.; SUN, S.; QIAO, L. Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 260, n. 1-2, p. 241-246, 2006.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método de precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

WANG, X.; MEI, L.; XING, X.; LIAO, L.; LV, G.; LI, Z.; WU, L. Mechanism and process of methylene blue degradation by manganese oxides under microwave irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160-161, p. 211-216, 2014a.

WANG, M.; PAI, P.; LUUK, K. K.; QIU, G.; YAN, W.; FAN, L. One-step synthesis of δ-MnO₂ nanoparticles using ascorbic acid and their scavenging properties to Pb(II), Zn(II) and methylene blue. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 3, p. 1149-1156, 2014b.

XIA, C.; Lv, G.; Mei, L.; Song, K.; LI, Z.; WANG, X.; XING, X.; XU, B. Removal of chlorpheniramine from water by birnessite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 9, p. 1-10, 2014.

ZAIED, M. PEULON, S.; BELLAKHAL, N.; DESMAZIÈRES, B.; CHAUSSÉ, A. Studies of N-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 441-450, 2011.

ZHANG, H. T.; CHEN, X. H.; ZHANG, J. H.; WANG, G. Y.; ZHANG, S. Y.; Long, Y. Z.; CHEN, Z. J.; WANG, N. L. Synthesis and characterization of one-dimensional K_{0.27}MnO₂·0.5H₂O. **Journal of Crystal Growth**, v. 280, n. 1-2, p. 292-299, 2005a.

ZHANG, L.; NIE, Y.; HU, C.; HU, X. Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 780-785, 2011.

ZHANG, R.; HE, Q.; HUANG, Y.; WANG, X. Spectroscopic and QM/MM investigations of Chloroperoxidase catalyzed degradation of orange G. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 596, p. 1-9, 2016b.

ZHANG, S.-J.; YU, H.-Q.; ZHAO, Y. Kinetic modeling of the radiolytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous solutions. **Water Research**, v. 39, n. 5, p. 839-846, 2005b.

ZHANG, Y.; GAO, F.; WANJALA, B.; CERNIGLIARO, G.; GU, Z. High

efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO₂-Co core-shell nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 504-513, 2016a.

ZHONG, X.; ROYER, S.; ZHANG, H.; HUANG, Q.; LUOJING, X.; VALANGE, S.; BARRAULT, J. Mesoporous silica iron-doped as stable and efficient heterogeneous catalyst for the degradation of C.I. Acid Orange 7 using sono-photo-Fenton process. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 1, p. 163-171, 2011.

ZHOU, J.; YU, L.; SUN, M.; YANG, S.; YE, F.; HE, J.; HAO, Z. Novel synthesis of birnessite-type MnO₂ nanostructure for water treatment and electrochemical capacitor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 28, p. 9586-9593, 2013a.

ZHOU, J.; YU, L.; SUN, M.; YE, F.; LAN, B.; DIAO, G.; HE, J. Well-ordered organic-inorganic hybrid layered manganese oxide nanocomposites with excellent decolorization performance. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 198, p. 371-378, 2013b.

ŠŤASTNÝ, M.; ŠTENGL, V.; HENYCH, J.; TOLASZ, J.; VOMÁČKA, P.; EDERER, J. Mesoporous manganese oxide for the degradation of organophosphates pesticides. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 5, p. 2634-2642, 2016.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DE CASO: APLICAÇÃO DO MÉTODO CIENTÍFICO NA REMOÇÃO DE CLORPIRIFÓS DA ÁGUA POR SONÓLISE COM ÓXIDO DE MANGANÊS TIPO BIRNESSITA

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos tem sido documentado a detecção de resíduos de agrotóxicos em águas naturais e os impactos negativos destes compostos no ambiente e na saúde humana (LEONG *et al.*, 2007; KAUSHIK *et al.*, 2008).

Dentre os agrotóxicos identificados em águas, superficiais e potáveis, encontra-se o inseticida organofosforado clorpirifós (DERBALAH *et al.*, 2013). Resíduos deste composto ameaçam a qualidade das fontes hídricas, pois este é aplicado em grandes volumes no solo e nas folhagens de culturas de grãos, frutas e legumes; para erradicar e prevenir a proliferação de pragas (CHAI *et al.*, 2013).

A fórmula estrutural e algumas propriedades físico-químicas do clorpirifós, são apresentadas na Figura 3.1 e Tabela 3.1, respectivamente.

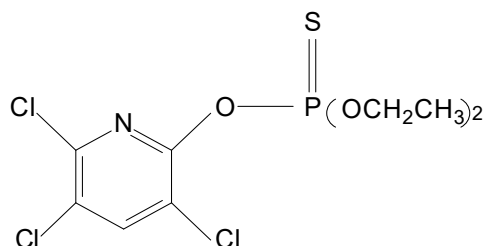


Figura 3.1. Fórmula estrutural do inseticida organofosforado clorpirifós.

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas do clorpirifós.

Propriedades	Agrotóxico / Clorpirifós	Fonte
Nome químico (IUPAC)	O, O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato	IUPAC (2016)
Massa molar / (g mol ⁻¹)	350,89	IUPAC (2016)
Ponto de Fusão / °C	42 - 43,5	WHO (2016)
Pressão de vapor a 25 °C / mm Hg	1,87 x 10 ⁻⁵	WHO (2016)
Solubilidade em água a 20 °C / (mg L ⁻¹)	1,05	IUPAC (2016)
Classificação toxicológica	Classe II*	ANVISA (2016)

*Altamente tóxico

A concentração dos agrotóxicos detectados em águas é geralmente baixa, devido ao fato de serem em sua maioria pouco solúveis em água e ao efeito da diluição (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 2001). Para o clorpirifós, o nível de contaminação tem variado entre 0,03 a 15,8 µg L⁻¹ (EL-KABBANY *et al.*, 2000; BANKS *et al.*, 2005; TARIQ *et al.*, 2007; SAINI & KUMAR, 2016). Esta faixa de concentração não ultrapassa o limite máximo permitido de resíduos deste agrotóxico em água potável (30 µg L⁻¹) estabelecido pela Portaria n° 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde (MS). Entretanto não se pode excluir a possibilidade de aumentos nas concentrações ocorrerem após pesadas chuvas, principalmente em áreas próximas que tenham sido recentemente tratadas com altas doses do agrotóxico (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 2001). Além disto, já se observou que a concentração dos agrotóxicos em águas superficiais exhibe

uma variação sazonal, fortemente associada com as atividades agrícolas da região (REDDY & KIM, 2015).

O consumo de água contaminada por este agrotóxico pelos humanos, assim como a exposição crônica, podem causar efeitos mutagênicos a longo prazo, efeitos neurológicos, encefalopatias, distúrbios visuais, e ainda afetar os sistemas cardiovascular e respiratório e as diferentes fases do ciclo reprodutivo feminino (DERBALAH *et al.*, 2013; ISMAIL *et al.*, 2013; AGARWAL *et al.*, 2016; SAINI & KUMAR, 2016). Diante do exposto, as águas superficiais precisam receber tratamentos capazes de remover resíduos destes poluentes antes de serem destinadas ao abastecimento público.

Várias técnicas têm sido avaliadas e aplicadas na remoção de agrotóxicos da água. Estas técnicas incluem: coagulação/floculação, adsorção, troca iônica, filtração por membrana, processos Fenton e foto-Fenton, processos baseados na radiação ultravioleta (UV), sonólise, radiação de raios γ , tratamento biológico entre outros (DERYLO-MARCZEWSKA *et al.*, 2017; SELLI *et al.*, 2008; ZHANG & PAGILLA, 2010; DENG *et al.*, 2015; SAINI & KUMAR, 2016).

A coagulação/floculação é um processo físico-químico muito utilizado em estações de tratamento de águas (SAINI & KUMAR, 2016). ORMAD *et al.* (2008) avaliaram a remoção do clorpirifós de água natural simulando as etapas de coagulação, floculação e decantação; com sulfato de alumínio; e alcançaram apenas 40% de remoção. Estes pesquisadores também observaram que as técnicas de oxidação com cloro ou ozônio e adsorção com carvão ativado, removeram 100; 80 e 90% do clorpirifós da água, respectivamente.

A eficiência de remoção do clorpirifós em solução aquosa por irradiação de raios γ (Co^{60}) foi investigada por ISMAIL *et al.* (2013). O experimento foi conduzido em escala de laboratório e a radiação gama mostrou-se eficiente, degradando 100% do clorpirifós de uma solução a $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, a presença do ânion NO_2^- , comum em águas naturais, reduziu em aproximadamente 50% a eficiência de degradação do agrotóxico na presença dos raios γ (Co^{60}). Também em 2013, DERBALAH *et al.*, avaliaram a eficiência

de outro processo oxidativo avançado (POA)² e a biorremediação³, como tecnologias de tratamento para águas potáveis contaminadas por clorpirifós. Estes autores relataram que a completa remoção do clorpirifós (100%) foi alcançada com um sistema foto-Fenton (Fe_2O_3 (nanopartículas)/ H_2O_2 /UV) e também com um “mix” de microorganismos, incluindo bactérias lácticas (*Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei* e *Streptococcus lactis*), bactérias fotossintéticas (*Rhodospseudomonas palustris* e *Sphaeroides rhodobacter*) leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*, *Candida utilis*), actinomicetos (*Streptomyces albus* e *Streptomyces griseus*) e fungos de fermentação (*Aspergillus oryzae* e *Mucor hiemalis*). O tratamento por foto-Fenton requereu menor tempo para a remoção do clorpirifós (80 minutos de irradiação), enquanto o “mix” de microorganismos, necessitou de 23 dias.

Ainda relacionado aos POAs², o ultrassom (500 W, 130 kHz) foi aplicado eficazmente, degradando cerca de 98% do clorpirifós presente em solução aquosa, após 20 minutos de sonicação (AGARWAL *et al.*, 2016).

Todos estes processos apesar de eficientes requerem avaliação de suas limitações. Essas limitações vão desde a geração de trihalometanos, subprodutos tóxicos do processo de cloração, a possível geração de compostos intermediários mais tóxicos que os compostos iniciais nos POAs e sua questionável viabilidade econômica, assim como a geração de um novo problema ambiental na adsorção, cujo processo não destrutivo faz os poluentes passarem de um meio para outro (ORMAD *et al.*, 2008).

Desta forma, faz-se necessário a continuidade de estudos de tecnologias que removam resíduos dessas espécies de águas contaminadas, especialmente água potável, visando proteger a saúde humana. Neste contexto, o uso de óxidos de manganês surge como uma alternativa para o tratamento de agrotóxicos da água.

Os processos de remoção de poluentes ao serem assistidos por ultrassom (US) têm apresentado aumento na eficiência (HAMDAOUI &

²Processos oxidativos avançados (POA's) - Processos caracterizados pela geração de radicais livres reativos e oxidantes, em solução aquosa, tais como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais apresentam auto poder de degradação e pouca seletividade (DERBALAH *et al.*, 2013).

³ A biorremediação oferece a possibilidade de destruir ou tornar inofensivas vários contaminantes usando atividade biológica natural (DERBALAH *et al.*, 2013).

NAFFRECHOUX, 2009, MARKOVSKI *et al.*, 2014; MILENKOVIĆ *et al.*, 2013). Com a sonicação a adsorção é melhorada devido ao aumento da porosidade da superfície e redução do tamanho das partículas. A redução do tamanho das partículas sólidas sob US ocorre devido à quebra por meio de colisões ou ao colapso das bolhas de cavitação formadas na superfície do sólido (HAMDAOUI & NAFFRECHOUX, 2009; MILENKOVIĆ *et al.*, 2013). O colapso das bolhas de cavitação também produz microjatos líquidos assimétricos de alta velocidade próximos à superfície do sólido, causando um fluxo extremamente turbulento na interface líquido-sólido, que aumenta a transferência de massa perto da superfície sólida e nos poros, fenômeno conhecido como “erosão superficial” (HAMDAOUI & NAFFRECHOUX, 2009; MILENKOVIĆ *et al.*, 2013).

Portanto, diante do exposto e considerando que durante a pesquisa bibliográfica foram encontrados apenas dois estudos (SHIN E CHENEY, 2005; ŠŤASTNÝ *et al.*, 2016) investigando o uso da birnessita na remoção de agrotóxicos, neste capítulo foi investigado a utilização dos óxidos de manganês, tipo birnessita e pirolusita, para remover resíduos de clorpirifós da água por sonólise com MnO₂. O inseticida organofosforado clorpirifós foi escolhido por estar entre os agrotóxicos usados intensivamente no Brasil no controle de pragas da agricultura, apresentando conseqüentemente potencial para contaminação de águas superficiais e subterrâneas (meia-vida em água a pH 7 e 25 °C de 35 a 78 dias (ISMAIL *et al.*, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a capacidade de nanoestruturas de óxido de manganês de remover o agrotóxico clorpirifós da água.

2.1.2. Objetivos específicos

- Validar a técnica de microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) para a extração do agrotóxico clorpirifós da água, viabilizando a análise deste composto por cromatografia gasosa.
- Avaliar a remoção do clorpirifós da água por sonólise com MnO_2 .
- Investigar o efeito do tempo de sonicação, pH da solução e quantidade de óxido de manganês na remoção do clorpirifós da água.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Padrões e reagentes

Peróxido de hidrogênio 29% (m/m) de grau analítico e óxido de manganês IV foram obtidos da Synth (São Paulo, Brasil) e da Dinâmica (São Paulo, Brasil), respectivamente. Soluções de H₂SO₄ e NaOH foram utilizadas para ajuste de pH. Soluções padrão de clorpirifós (98,0% m/m – Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany), de estoque e de trabalho, foram preparadas em acetonitrila e tolueno Sigma-Aldrich/HPLC (St. Louis, USA)). Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação adicional.

3.2. Remoção do clorpirifós da água por sonólise com MnO₂

O desempenho dos nanocompostos (birnessita e pirolusita) na remoção do clorpirifós da água por sonólise com MnO₂, foi estudado avaliando-se as variáveis: tempo de sonicação, pH da solução e quantidade de nanocomposto.

Os experimentos foram realizados utilizando-se um banho ultrassônico (Unique, São Paulo, Brasil, 135 W e 40 kHz, com cuba de 2,8 L) e um reator (béquer de vidro) de 1000 mL de capacidade. Este reator foi posicionado no centro da cuba ultrassônica. A temperatura da água da cuba foi mantida a 25 ± 3 °C, com auxílio do sistema de circulação e refrigeração de um banho ultratermostático (Solab, SL 152) conectado ao dreno do banho ultrassônico

(Figura 3.2).

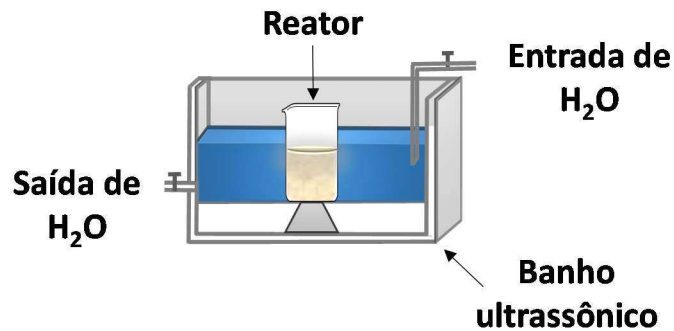


Figura 3.2. Representação esquemática do banho ultrassônico contendo o reator e o sistema de circulação/refrigeração de água.

Na avaliação do efeito do tempo de sonicação na eficiência de remoção do clorpirifós, 50 mg de birnessita sintetizada ou de óxido comercial, foram adicionados à 500 mL de solução aquosa de clorpirifós 1 mg L^{-1} em pH 2 (previamente ajustado com solução diluída de H_2SO_4). A suspensão obtida, foi submetida a irradiação ultrassônica por períodos de até 60 minutos.

Para o estudo da influência do pH da solução na eficiência de remoção do clorpirifós, repetiu-se o procedimento descrito acima com soluções em pH 4,5 e 8,0 (previamente ajustado com solução diluída de H_2SO_4 e NaOH).

O efeito da quantidade de birnessita sintetizada ou de óxido comercial na eficiência de remoção, foi avaliado sonicando-se por 30 minutos, 5,0; 25,0; 50,0 e 100,0 mg dos óxidos em 500 mL de solução aquosa de clorpirifós 1 mg L^{-1} em pH igual a 2,0.

Durante o período de sonicação, dos experimentos anteriormente descritos, alíquotas de 6 mL foram coletadas em intervalos regulares. As alíquotas foram centrifugadas por 10 minutos a 8000 rpm (5878 g). Cinco mililitros do sobrenadante foi transferido para um tubo de ensaio de vidro de 9 mL com tampa rosqueável e submetidos a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) (item 3.2.1). O extrato obtido foi analisado por cromatografia gasosa (item 3.2.1.1).

O estudo de cada parâmetro foi realizado em duplicata acompanhados por brancos (sem birnessita ou sem clorpirifós) quando necessário.

3.2.1. Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)

O pré-tratamento das amostras aquosas para análise cromatográfica, foi realizado por meio da técnica de extração e pré-concentração, microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), adaptando-se o método proposto por PIMENTA (2012). Em 5,0 mL de amostra de água foi injetado rapidamente 600,0 μL da mistura de solventes dispersor e extrator, acetonitrila:tolueno (5:1), com o auxílio de uma micropipeta de 1000,0 μL . A mistura turva resultante foi agitada em vórtex por 30 segundos com posterior centrifugação durante 5,0 min. Sessenta microlitros (60,0 μL) do sobrenadante, correspondente ao extrato, foi recolhido com uma pipeta automática de 100,0 μL e transferido para um *vial* provido de um *insert* de 150 μL . Posteriormente 1,0 μL deste extrato foi injetado no cromatógrafo à gás equipado com um detector por ionização em chama (GC/FID) nas condições descritas no item 3.2.1.1.

A eficiência de remoção do clorpirifós da amostra de água por sonólise associada a óxidos de manganês foi determinada segundo a equação 3.1.

$$\% \text{ remoção} = \frac{A_i - A_t}{A_i} \times 100 \quad \text{Eq. 3.1}$$

Em que: A_i e A_t , são as áreas dos picos atribuídos ao princípio ativo no tempo inicial e a cada amostragem, respectivamente.

O método DLLME-GC/FID foi validado antes de aplicá-lo às análises de remoção do clorpirifós da água, seguindo os critérios estabelecidos pelos órgãos regulamentadores nacionais (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010).

3.2.1.1. Análise do clorpirifós

A porcentagem residual do agrotóxico clorpirifós na água foi determinada em um cromatógrafo a gás (GC Shimadzu® 2014) equipado com um auto injetor (AOC-20i), um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna capilar RTX-5 (30 m, 0,25 mm d.i., 0,10 μm de espessura do filme). As

temperaturas do injetor e detector foram mantidas em 280 e 300 °C, respectivamente. Um microlitro de extrato obtido por DLLME foi injetado no GC/FID no modo split a uma razão de 1:5. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste (1,2 mL min⁻¹), gás hidrogênio e ar sintético foram usados para manter a chama do FID. A programação de temperatura do forno foi: 150 °C (mantida por 1 min), sendo aquecida à 30°C min⁻¹ até 210 °C. Em seguida, foi aumentando para 290 °C (mantida por 2 minutos) a 40 °C min⁻¹. O tempo de retenção do clorpirifós foi de 4,7 minutos.

A confirmação da ausência de degradação do clorpirifós foi realizada por meio de análises qualitativas dos extratos de DLLME em um cromatógrafo a gás equipado com um espectrômetro de massas (GCMS - QP2010 Ultra Shimadzu®) usando uma coluna RTX 5 MS (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, 0,25 µm de espessura do filme). O método de extração e as condições cromatográficas foram idênticas as utilizadas no GC/FID. Hélio de alta pureza (99,99%) foi utilizado como um gás de arraste (1,2 mL min⁻¹) e as análises foram realizadas no modo splitless. Os espectros de massa foram obtidos por impacto de elétrons em 70 eV usando o modo *full-scan*. A temperatura da interface e da fonte iônica foram 300 °C e 300 °C, respectivamente.

3.2.2. Análise de sódio e manganês durante a avaliação do processo de remoção do clorpirifós em solução aquosa

As concentrações de sódio e manganês liberadas pelos óxidos para a solução durante a avaliação do efeito do tempo de sonicação na remoção do clorpirifós da água, foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção atômica (Agilent Technologies – 240 FS) em chama de ar-acetileno (13,50 : 2 L min⁻¹).

Para tal, as soluções aquosas restantes da DLLME foram filtradas em filtros de seringa 0,45 µm e submetidas às análises.

A concentração de sódio foi medida no modo emissão em 589 nm, utilizando um tampão de ionização de KCl 2 g L⁻¹ e a concentração de

manganês foi medida em 279,5 nm utilizando como fonte uma lâmpada de catodo oco (Agilent Technologies).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aplicação dos óxidos de manganês na remoção do clorpirifós da água por sonólise com MnO_2

4.1.1. Validação do método DLLME-GC/FID

A Figura 3.4 e a Tabela 3.2, apresentam os dados obtidos para os parâmetros analíticos avaliados na etapa de validação do método DLLME-GC/FID.

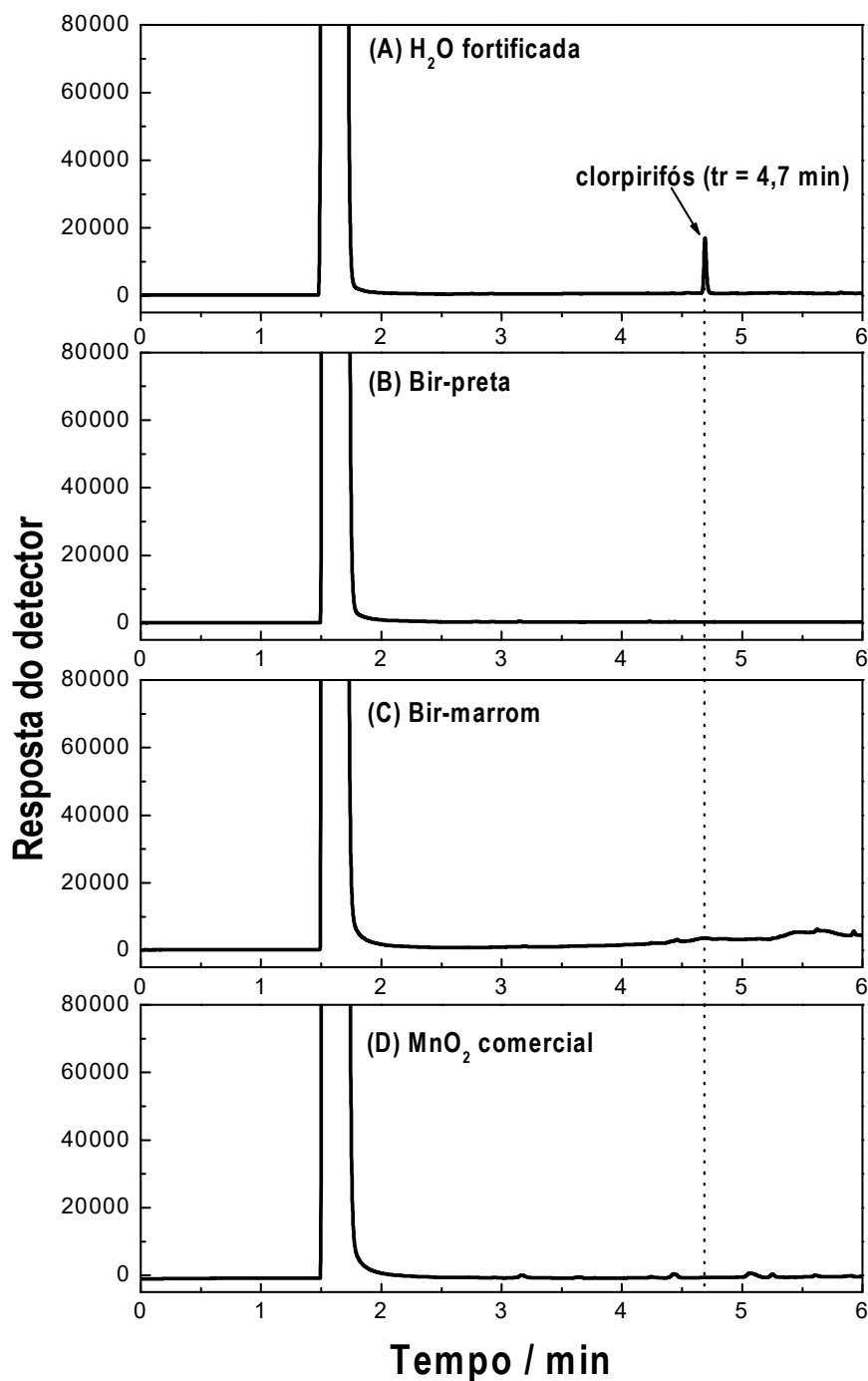


Figura 3.4. Cromatogramas dos extratos obtidos pelo método DLLME-GC/FID para uma amostra de água destilada (pH 2,0) fortificada com clorpirifós a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (A) e para uma amostra de água (pH 2,0) sonicada por 30 minutos com 50 mg (B) birnessita preta, (C) birnessita marrom e (D) MnO_2 comercial.

O método mostrou-se seletivo, pois não foi detectado nenhum interferente no tempo de retenção do clorpirifós (Figura 3.4).

Tabela 3.2. Parâmetros de validação obtidos para o método DLLME-GC/FID.

Curva analítica em tolueno ^a	Área = 305,54 C – 223,71
Coeficiente de determinação (R ²)	0,9996
Fator de enriquecimento ^b	46,15 ± 0,31
Curva analítica ^c (LOD e LOQ)	Área = 23942 C – 165,12
Coeficiente de determinação (R ²)	0,9993
LOD ^d (µg L ⁻¹)	8,5
LOQ ^e (µg L ⁻¹)	25,7
Precisão ^f	(CV) 7,5%
Exatidão	100 ≤ % recuperação ≤ 120 ± CV 5,6%

^a Concentrações de clorpirifós entre 5 e 150 mg L⁻¹.

^b Fator de enriquecimento (F_E) = Concentração do analito na fase orgânica / Concentração inicial do analito na fase aquosa.

^c Curva analítica construída por meio da fortificação de amostras de água com clorpirifós, concentrações finais entre 0,01 a 0,4 mg L⁻¹ e submetidas a DLLME.

^d $LOD = 3,3 \times \frac{s}{S}$ ^e $LOQ = 10 \times \frac{s}{S}$; s = estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação, S = inclinação da curva analítica.

^f Análise de 7 repetições independentes em concentrações iguais.

Os dados da Tabela 3.2, mostraram que o método DLLME-GC/FID validado pode ser utilizado na quantificação de resíduos de clorpirifós em água, pois mostrou-se preciso, uma vez que os valores de CV% obtidos foram menores que 10% e exato, com porcentagens de recuperação atendendo aos critérios de aceitação de validação de métodos (ANVISA, 2003; RIBANI *et al.* 2004; INMETRO, 2010).

4.1.2. Remoção observada do clorpirifós da água na presença de MnO₂ e ondas ultrassônicas: influência de vários parâmetros

Influência do tempo de contato

Os dados obtidos para este estudo foram expressos em porcentagem

e são apresentados na Figura 3.5. Pôde se observar que os óxidos de manganês (sintetizados ou comercial) quando em soluções aquosas de clorpirifós e submetidos ao banho ultrassônico (US) removeram rapidamente (5 min) cerca de 90% do clorpirifós. Após esse tempo, a remoção do agrotóxico não variou significativamente. Na presença de MnO_2 com agitação magnética, a remoção ficou em torno de 70%. Verificou-se também que o ultrassom, na ausência dos óxidos, remove menos de 10% do agrotóxico (Figura 3.5).

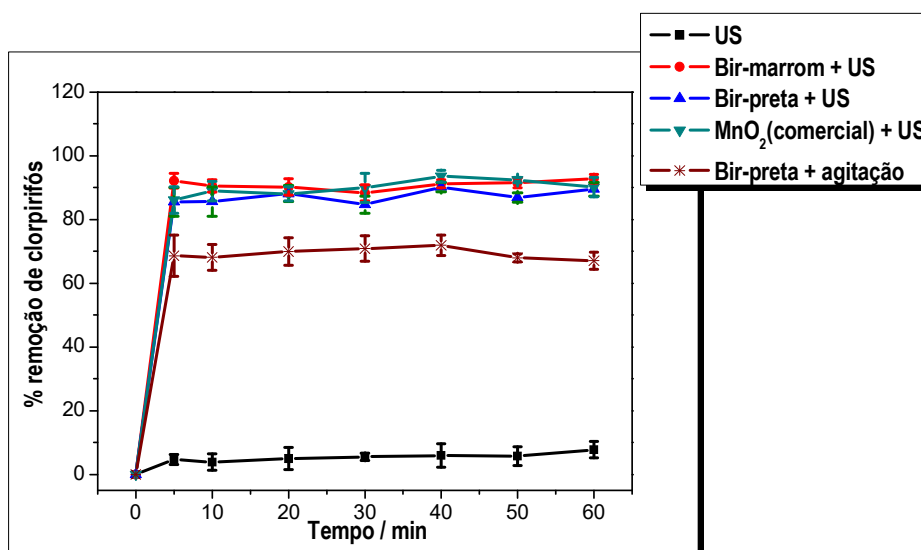


Figura 3.5. Remoção observada do clorpirifós da água pelos óxidos de manganês estudados em função do tempo de irradiação ultrassônica e agitação. (Temperatura = 25 °C, pH 2,0; quantidade dos óxidos= 50 mg)

Também foi possível notar durante os ensaios de remoção do clorpirifós da água na presença de birnessita em função do tempo de sonicação, que a birnessita sintetizada mostrou-se parcialmente estável. Por meio de medidas de perda de massa do óxido depois do procedimento (apesar da incerteza), foi observada uma diminuição de aproximadamente 15%.

Devido à semelhança entre os resultados da birnessita preta e marrom nos experimentos posteriores foi utilizado a birnessita preta.

Influência do pH

As porcentagens de remoção observadas do clorpirifós da água por meio da birnessita sintetizada e da pirolusita comercial, em função do tempo de sonicação em pH 2,0; 4,5 e 8,0; são apresentadas na Figura 3.6 (A) e 3.6 (B), respectivamente.

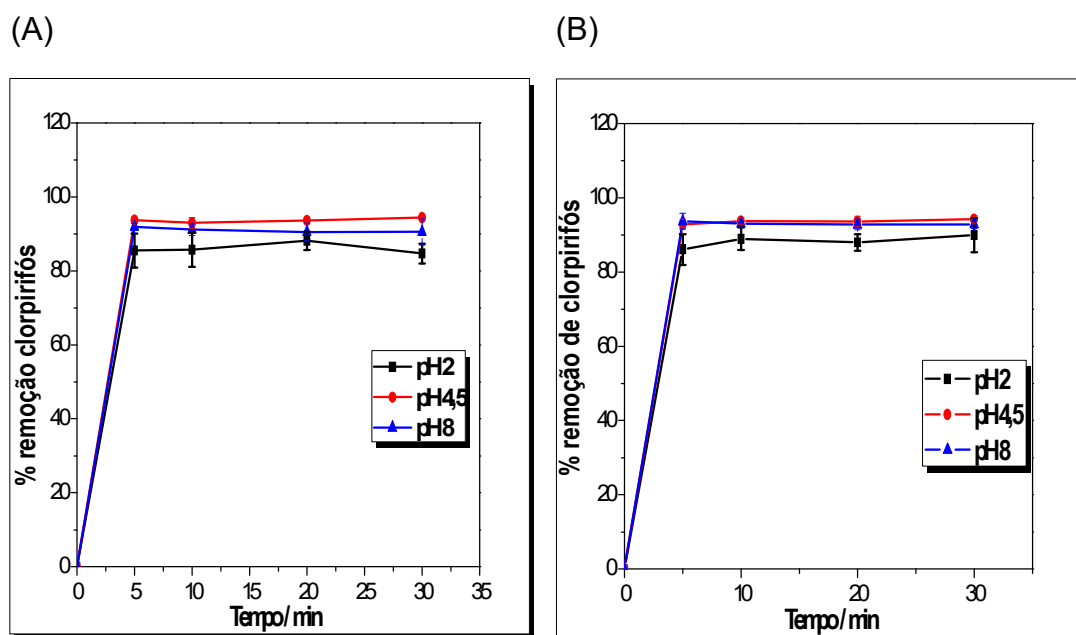


Figura 3.6. Remoção observada do clorpirifós da água pela (A) birnessita+US e (B) pirolusita+US; em função do tempo em diferentes valores de pH.

Notou-se que, que a remoção do clorpirifós, tanto pela birnessita quanto pela pirolusita, manteve-se praticamente constante (média de 90%) de 5 a 30 minutos de sonicação e sem diferenças significativas entre os três valores de pH avaliados. A ausência do caráter ácido/base de Brønsted-Lowry no clorpirifós poderia ocasionar estes resultados. O clorpirifós não apresenta grupos funcionais ionizáveis, logo não apresenta constantes de dissociação. Desta forma a molécula existe na forma neutra em qualquer valor de pH, e, portanto, o pH da solução não teria influência significativa na remoção do mesmo de água.

Durante este experimento a variação do pH também foi acompanhada. Não foi observado mudança significativa entre o pH final e inicial.

Influência da quantidade de MnO₂

O efeito da quantidade de birnessita e pirolusita na remoção observada do clorpirifós da água em função do tempo de sonicação é mostrado nas Figuras 3.7(A) e 3.7(B).

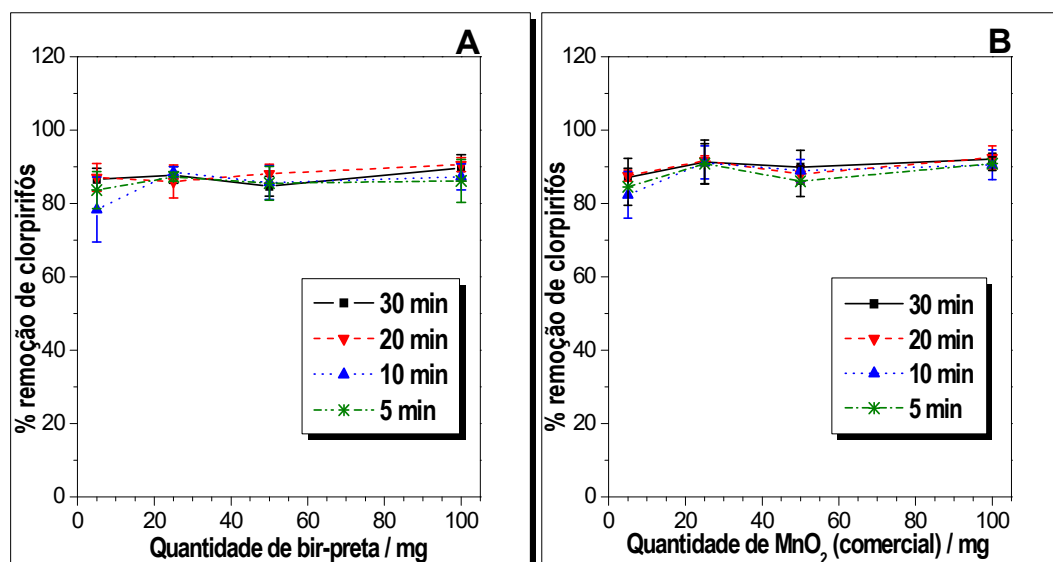


Figura 3.7. Remoção observada do clorpirifós da água em função de diferentes quantidades de (A) birnessita preta e (B) MnO₂ comercial. (Temperatura = 25 °C, ultrassom = 30 min, pH=2).

Os resultados da Figura 3.7 sugerem que as proporções MnO₂ : clorpirifós (5:0,5; 20:0,5; 40:0,5 e 100:0,5) também não afetam significativamente a porcentagem de remoção do clorpirifós. Esperava-se que a eficiência de remoção fosse aumentada com o aumento da dose de óxido de manganês.

4.1.3. Remoção “real” do clorpirifós em solução aquosa na presença de MnO₂ e ondas ultrassônicas

Com o intuito de se investigar possíveis alterações na estrutura dos materiais sólidos devido a remoção observada do clorpirifós da água, birnessita preta e MnO₂ comercial irradiados em pH 2,0 foram analisados por XRD e IR (Figuras 3.8 e 3.9).

Quando a birnessita preta, foi colocada em meio ácido com e sem clorpirifós e irradiada por ondas ultrassônicas durante 30 minutos, os picos em 2,48 e 1,45 Å desapareceram, sugerindo uma diminuição da cristalinidade da birnessita (Fig 3.8 (A)). Entretanto sua estrutura em camadas não foi alterada. Os resultados de XRD obtidos do MnO₂ comercial após sonicado em meio ácido, na ausência e na presença de clorpirifós, não mostraram alteração (Figura 3.8 (B)). Em ambos os compostos, não foi observado expansão das camadas sugerindo que não houve intercalação do clorpirifós nos óxidos avaliados (JIANG *et al.*, 2013).

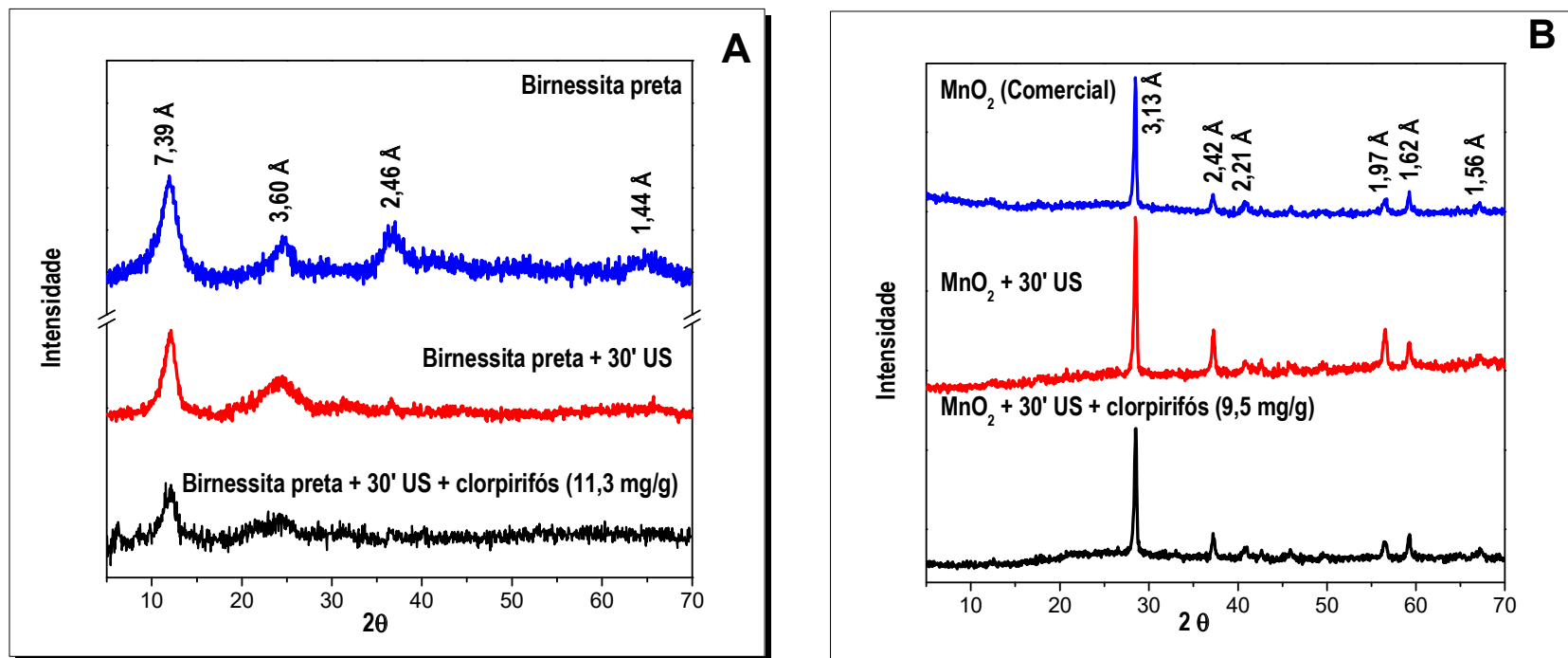


Figura 3.8. Difratomogramas de raio X das amostras de (A) birnessita preta e do (B) MnO₂ comercial, depois de submetidos a 30 minutos de ultrassom na ausência e na presença de clorpirifós.

Nas Figuras 3.9 (A) e 3.9 (B); são apresentados os espectros de IR-ATR obtidos dos sólidos sonicados sem e com a presença do clorpirifós. Os dois espectros de IR-ATR da birnessita preta não apresentaram diferenças significativas (Fig. 3.9 (A)). Esperava-se que possíveis bandas resultantes da adsorção ou interação do clorpirifós com os óxidos aparecessem ou desaparecessem nos espectros obtidos após a remoção do agrotóxico da água pelos óxidos. O clorpirifós cristalino tem bandas características na região de “impressão digital” de 1200 a 1800 cm^{-1} . Todavia, constatou-se que o grau de hidratação da birnessita foi alterado, já que as bandas de 3310 e 1639 cm^{-1} , foram deslocadas para 3108 e 1614 cm^{-1} . Por outro lado, o espectro de IR-ATR do MnO_2 comercial (Fig. 3.9 (B)) não mostrou nenhuma mudança na posição das bandas, após o óxido ser submetido a 30 minutos de sonicação em meio ácido. Isto indica que a estrutura em túnel permanece depois da irradiação (KANG *et al.*, 2007), conforme já observado nos difratogramas de raio X.

Verificou-se ainda pelos espectros de IR-ATR, que os resíduos dos reagentes, foram removidos com a birnessita submetida a sonicação (Figura 3.9 (A)).

Espectros de IR foram usados por EREN *et al.* (2011) para identificar alterações na superfície e na estrutura da birnessita, após o processo de adsorção do Pb(II) a H-birnessita (K-birnessita tratada com solução de HNO_3 por 1 dia). Segundo estes autores dentre as mudanças que o processo de adsorção provocou nas bandas de absorção na região do IR, estão o desaparecimento de uma banda em 3743 cm^{-1} , o aparecimento de uma nova banda em 3391 cm^{-1} e o deslocamento da banda de 1625 para 1604 cm^{-1} , todas relacionadas a moléculas de água. Nesse mesmo sentido, JIANG *et al.* (2015), relataram sutis deslocamentos das bandas de água, ao estudarem a adsorção de tetraciclina em birnessita natural. Já JIANG *et al.* (2013), constataram o aparecimento de 6 novas bandas nos espectros de birnessita após serem adsorvidas concentrações maiores que 15 mg g^{-1} de ciprofloxacina.

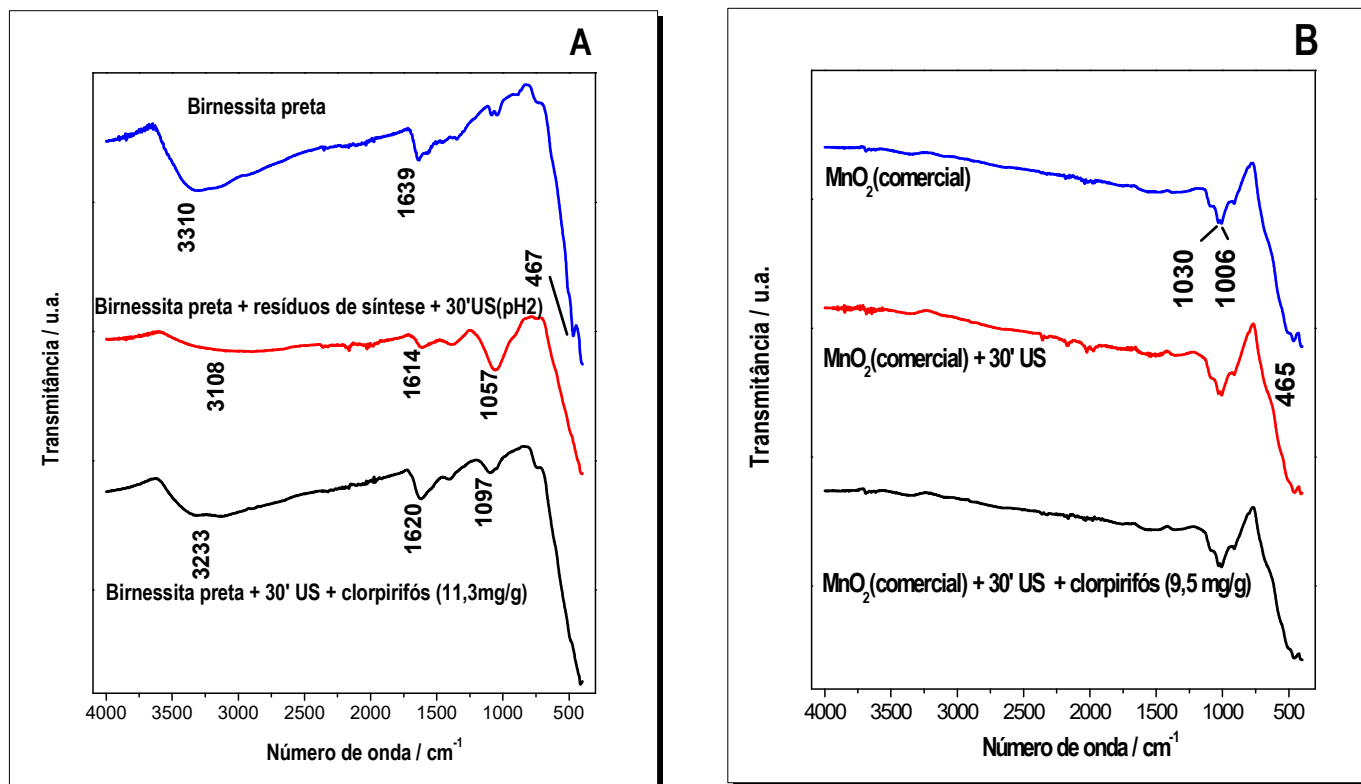


Figura 3.9. Espectro de IR-ATR das amostras de (A) birnessita preta e do (B) MnO₂ comercial, depois de submetidos a 30 minutos de ultrassom na ausência e na presença de clorpirifós.

Ainda foram realizados, estudos de dessorção do clorpirifós da birnessita e da pirolusita pela mistura de solventes, acetonitrila:tolueno (5:1). Após 0,4 g de birnessita preta ou 0,1 g de pirolusita, ambas úmidas e com clorpirifós aparentemente sorvido, serem agitadas em vórtex (5 minutos) com 2,4 mL da mistura acetonitrila:tolueno (5:1) e centrifugadas, o sobrenadante foi analisado por GC/FID. Verificou-se quantidades desprezíveis de clorpirifós na mistura extratora. Desta forma, com a associação deste resultado ao dos espectros de IR descartou-se a adsorção do composto aos óxidos.

A remoção do agrotóxico também não ocorreu por meio de um processo de troca-iônica, visto que a quantidade de Mn e Na liberada da birnessita para a solução durante a sonicação, na presença e ausência de clorpirifós, foram praticamente constantes, ou seja, não se alteraram durante os 60 minutos de experimento (Figura 3.10). Isto já era esperado, pois o clorpirifós não é iônico no valor de pH avaliado.

No estudo desenvolvido por JIANG *et al.* (2013) a troca catiônica predominou no processo de remoção da ciprofloxacina (CIP) da água pela birnessita. Segundo estes autores a forma *zwitterion* (CIP^{\pm}) da ciprofloxacina também contribuiu para troca catiônica; assim como, o Al^{3+} foi capaz de dessorver 2/3 da CIP adsorvida (JIANG *et al.*, 2013).

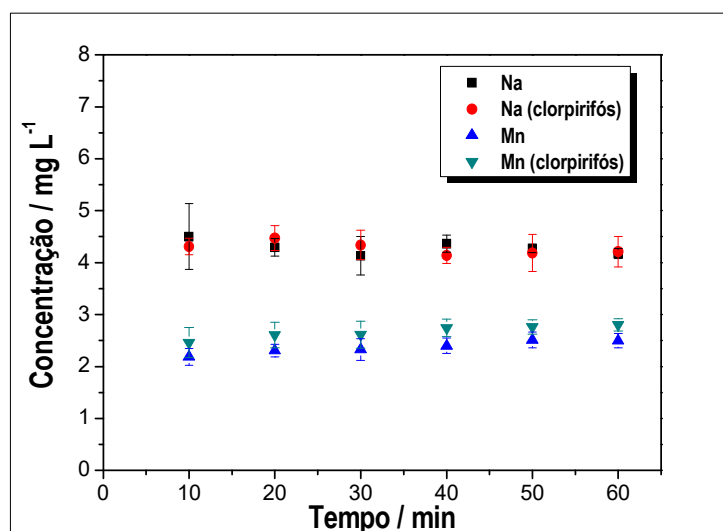


Figura 3.10. Concentração de manganês e sódio (pH 2) presente nas suspensões de birnessita preta com e sem clorpirifós.

Visando elucidar o processo de remoção do clorpirifós foi realizada

dissolução dos MnO_2 com H_2O_2 em meio ácido, acompanhados por análises por GC/FID e GC-MS.

Para a dissolução dos sólidos, H_2O_2 29% (PA) foi adicionada à suspensão resultante de 30 minutos de sonicação até obter-se uma solução. Em seguida, amostras de 5 mL foram coletadas, submetidas a DLLME e seus extratos analisados por cromatografia gasosa. Os cromatogramas e espectros de massas obtidos nessas análises, foram comparados aos obtidos antes da destruição do sólido e estão apresentados na Figura 3.11.

Os cromatogramas mostravam a diminuição da área do clorpirifós, quando na presença do óxido de manganês tipo birnessita (Figura 3.11 (A2)). A inexistência de decomposição era indicada com a ausência de picos de possíveis produtos de degradação do clorpirifós nos cromatogramas GC/FID (Figura 3.11(A2)). Porém, considerando que o tempo de retenção dos compostos é característico, mas não exclusivo (LANÇAS, 2009) melhorou-se a confiabilidade desta identificação injetando-se os mesmos extratos no GC-MS. Os espectros do composto presente nas amostras Fig. 3.11 (B2) e (B3) coincidiram com o padrão de fragmentação da molécula de clorpirifós Fig. 3.11 (B1), confirmando a ausência de degradação do clorpirifós.

Por outro lado, o aumento da área do clorpirifós após a destruição do sólido no pós-remoção Fig. 3.11 (A3), sugeriu que o clorpirifós continuava presente no meio (Figura 3.11(A1)). Comportamento semelhante foi obtido para o MnO_2 comercial (resultados não apresentados).

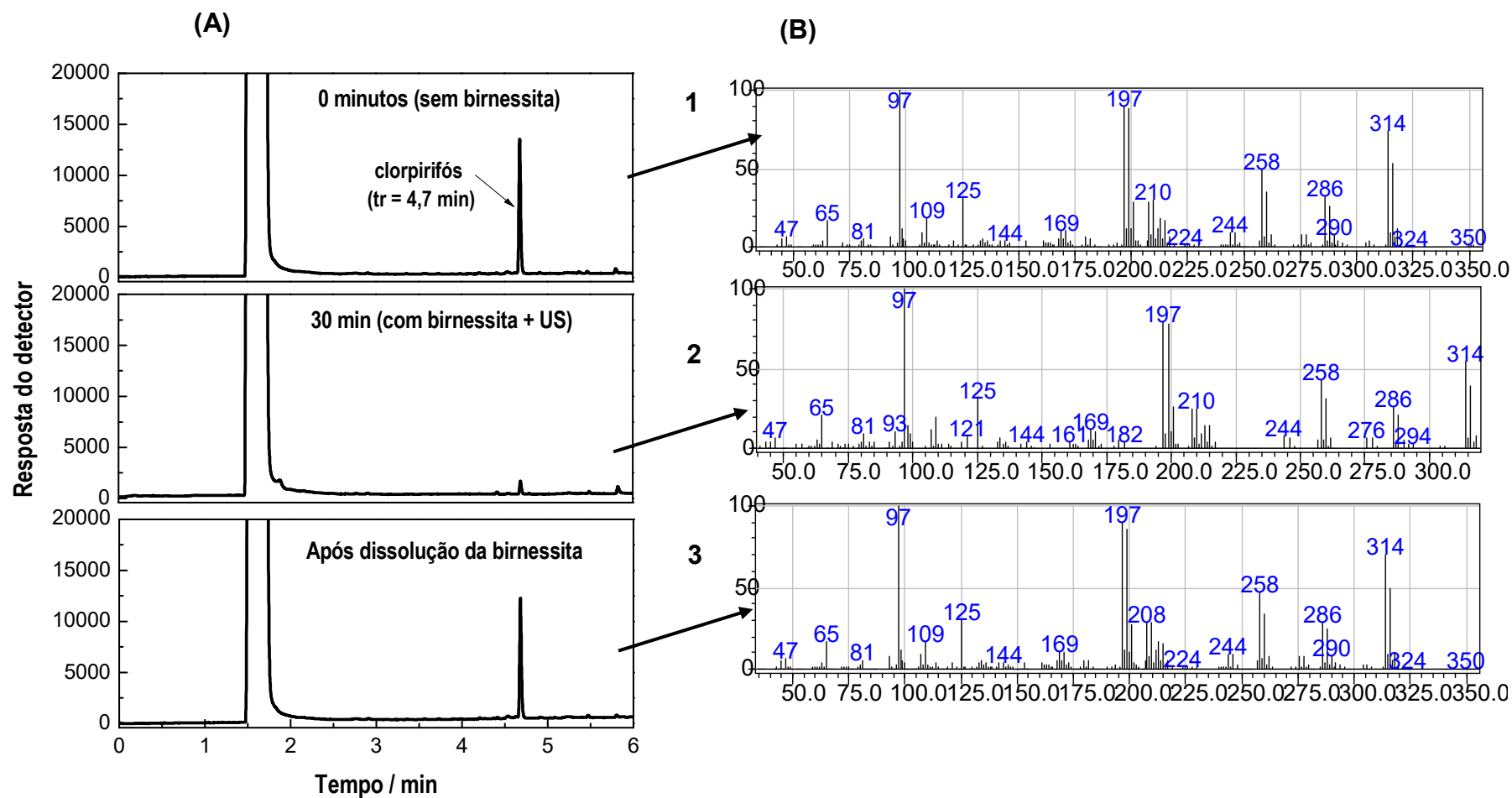


Figura 3.11. (A) Cromatogramas (GC/FID) de acompanhamento do processo de remoção observada do clorpirifós da água. (B) espectros de massa de confirmação da análise do clorpirifós durante o processo.

Estudos posteriores mostraram que a remoção do clorpirifós da água ocorreu durante o processo de centrifugação e não à presença de birnessita no meio (Figura 3.12).

Também foram avaliados a remoção dos agrotóxicos, parationa metílica (organofosforado/inseticida), difenoconazol (triazol/fungicida), alacloro (cloroacetanilida/herbicida) e flutriafol (triazol/fungicida) da água pela birnessita (resultados não apresentados). O óxido também não apresentou eficiência para estes compostos.

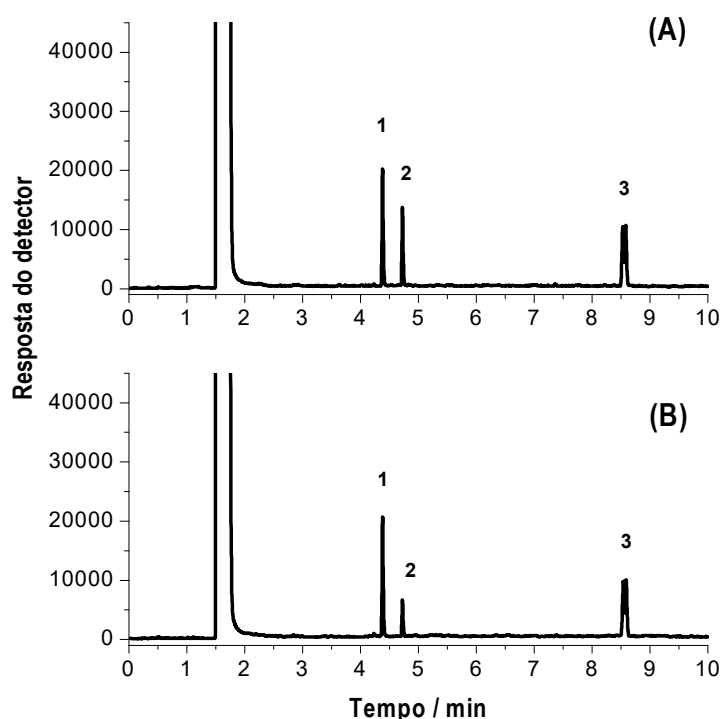


Figura 3.12. (A) Cromatogramas dos extratos obtidos pelo método DLLME-GC/FID para uma amostra de água destilada fortificada com parationa metílica (1: $t_R=4,3$ min), clorpirifós (2: $t_R=4,7$ min) e difenoconazol (3: $t_R=8,5$ min) a 1 mg L^{-1} e (B) para a mesma amostra centrifugada por 5 min em tubo de polipropileno antes da extração.

Para investigar a possibilidade dos óxidos de manganês em estudo atuarem como fotocatalisadores foram realizados experimentos em uma câmara de madeira com uma fonte de radiação ultravioleta (UV-C), (lâmpada germicida TUV Sylvania® de 15 W). Surpreendentemente, verificou-se nos ensaios com a lâmpada de radiação UV desligada a formação de um produto de degradação da parationa metílica. Esta observação foi atribuída e

posteriormente confirmada ao material do reator (Al(zv)). Consequentemente este resultado acarretou na realização de um estudo para investigar a capacidade do Al(vz) na degradação de três agrotóxicos (Cap. 4).

5. CONCLUSÃO

Os resultados indicam que nas condições avaliadas, o óxido de manganês tipo birnessita produzido, assim como a pirolusita comercial, associados com ultrassom, resultaram em um sistema ineficiente para a remoção do clorpirifós de água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, S.; TYAGI, I.; GUPTA, V. K.; DEHGhani, M. H.; BAGHERI, A.; YETIMEZSOY, K.; AMRAME, A.; HEIBATI, B.; RODRIGUEZ-COUTO, S. Degradation of azinphos-methyl and chlorpyrifos from aqueous solutions by ultrasound treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 1237-1242, 2016.

ANVISA. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Poder Executivo, Brasília, DF: AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA): seção 1, p. 56-59 p. 2003.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: < <http://portal.ANVISA.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/mo-nografia-de-agrotoxicos/autorizadas> > Acesso em: 26 de novembro de 2016.

BANKS, K. E.; HUNTER, D. H.; WACHAL, D. J. Chlorpyrifos in surface waters before and after a federally mandated ban. **Environment International**, v. 31, n. 3, p. 351-356, 2005.

CHAI, L.-K.; WONG, M.-H.; HANSEN, H. C. B. Degradation of chlorpyrifos in humid tropical soils. **Journal of Environmental Management**, v. 125, p. 28-32, 2013.

DENG, S.; CHEN, Y.; WANG, D.; SHI, T.; WU, X.; MA, X.; LI, X.; HUA, R.; TANG, X.; LI, Q. X. Rapid biodegradation of organophosphorus pesticides by *Stenotrophomonas* sp. G1. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 17-24, 2015.

DERBALAH, A.; ISMAIL, A.; SHAHEEN, S. Monitoring of organophosphorus pesticides and remediation technologies of the frequently detected compound (chlorpyrifos) in drinking water. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 15, n. 3, p. 25-34, 2013.

DERYLO-MARCZEWSKA, A.; BLACHNIO, M.; MARCZEWSKI, A. W.; SWIATKOWSKI, A.; BUCZEK, B. Adsorption of chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers. **Chemical Engineering Journal**. v. 308, p. 408-418, 2017.

DORES, E. F. G. D. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - Análise preliminar. **Química Nova**, v.24, p. 27-36, 2001.

EL-KABBANY, S.; RASHED, M. M.; ZAYED, M. A. Monitoring of the pesticide levels in some water supplies and agricultural land, in El-Haram, Giza (A.R.E.). **Journal of Hazardous Materials**, v. 72, n. 1, p. 11-21, 2000.

EREN, E.; GUMUS, H.; SARIHAN, A. Synthesis, structural characterization and Pb(II) adsorption behavior of K- and H-birnessite samples. **Desalination**, v. 279, n. 1–3, p. 75-85, 2011.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 1, p. 15-22, 2009.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Documento de caráter orientativo DOQ-CGCRE-008. Revisão 3, fev. 2010, 20 p.

ISMAIL, M.; KHAN, H. M.; SAYED, M.; COOPER, W. J. Advanced oxidation for the treatment of chlorpyrifos in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 93, n. 4, p. 645-651, 2013.

IUPAC - IUPAC INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Global availability of information on agrochemicals**. Pesticide Properties Data Base (PPDB), 2016. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/IUPAC/atoz.htm#C>>. Acesso em: 20 de novembro de 2016.

JIANG, W.-T.; CHANG, P.-H.; WANG, Y.-S.; TSAI, Y.; JEAN, J.-S.; LI, Z.; KRUKOWSKI, K. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 362-369, 2013.

JIANG, W.-T.; CHANG, P.-H.; WANG, Y.-S.; TSAI, Y.; JEAN, J.-S.; LI, Z. Sorption and desorption of tetracycline on layered manganese dioxide birnessite. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 5, p. 1695-1704, 2015.

KANG, L.; ZHANG, M.; LIU, Z.-H.; OOI, K. IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3-4, p. 864-869, 2007.

KAUSHIK, A.; SHARMA, H. R.; JAIN, S.; DAWRA, J.; KAUSHIK, C. P. Pesticide pollution of River Ghaggar in Haryana, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 160, n. 1, p. 61-69, 2008.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna**. Editora Átomo. Campinas, SP, 2009.

LEONG, K. H.; BENJAMIN, L. L. T.; MUSTAFA, A. M. Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Selangor River, Malaysia between 2002 and 2003. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 1153-1159, 2007.

MARKOVSKI, J. S.; DOKIĆ, V.; MILOSAVLJEVIĆ, M.; MITRIĆ, M.; PERIĆ-GRUJIĆ, A. A.; ONJIA, A. E.; MARINKOVIĆ, A. D. Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.21, n.0, p. 790-801, 2014.

MATERN, K.; MANSFELDT, T. Molybdate adsorption by birnessite. **Applied Clay Science**, v. 108, n. 0, p. 78-83, 2015.

MILENKOVIĆ, D. D.; BOJIĆ, A. L.; VELJKOVIĆ, V. B. Ultrasound-assisted adsorption of 4-dodecylbenzene sulfonate from aqueous solutions by corn cob activated carbon. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 955-962, 2013.

ORMAD, M. P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ, J.M.; OVELLEIRO, J. L. Pesticides removal in the process of drinking water production. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 97-106, 2008.

PIMENTA, G. G.; QUEIROZ, M. E. L. R. DE; VICTOR, R. P. D.; NORONHA, L. M.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F. DE; HELENO, FERNANDA F. DLLME-GC/ECD Method for the Residual Analysis of Parathion-Methyl and its Application in the Study of the UV-Photodegradation Process. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 00, n. 0, p. 1-9, 2017.

REDDY, P. V. L.; KIM, K.-H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 325-335, 2015.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SAINI, R.; KUMAR, P. Simultaneous removal of methyl parathion and chlorpyrifos pesticides from model wastewater using coagulation/flocculation: central composite design. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 673-680, 2016.

SELLI, E.; BIANCHI, C. L.; PIROLA, C.; CAPPELLETTI, G.; RAGAINI, V. Efficiency of 1,4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO₂ and sonolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 1136-1141, 2008.

SHIN, J. Y.; CHENEY, M. A. Abiotic dealkylation and hydrolysis of atrazine by birnessite. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 1353-1360, 2005.

TARIQ, M. I.; AFZAL, S.; HUSSAIN, I.; SULTANA, N. Pesticides exposure in Pakistan: A review. **Environment International**, v. 33, n. 8, p. 1107-1122, 2007.

WHO - World Health Organization. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v072pr10.htm>> Acesso em: 20 de novembro de 2016.

ZHANG, Y.; PAGILLA, K. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**, v. 263, n. 1–3, p. 36-44, 2010.

ŠŤASTNÝ, M.; Štengl, V.; Henych, J.; Tolasz, J.; Vomáčka, P.; Ederer, J. Mesoporous manganese oxide for the degradation of organophosphates pesticides. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 5, p. 2634-2642, 2016.

CAPÍTULO 4

REMOÇÃO SIMULTÂNEA DOS AGROTÓXICOS PARATIONA METÍLICA, CLORPIRIFÓS E DIFENOCONAZOL DA ÁGUA POR ALUMÍNIO DE VALÊNCIA ZERO

1. INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos estão entre os principais instrumentos da agricultura moderna (REBELO & CALDAS, 2014). Seu uso visa minimizar as perdas na produção para atender à crescente demanda por alimentos da população (GAMA *et al.*; 2013).

Dentre os agrotóxicos utilizados nas culturas de algodão, feijão, milho, soja e trigo estão os inseticidas organofosforados, parationa metílica (O,O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato) (Figura 4.1(A)) e clorpirifós (O, O -dietil O - 3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato) (Figura 4.1(B)) (ANVISA, 2008; ANVISA, 2017a).

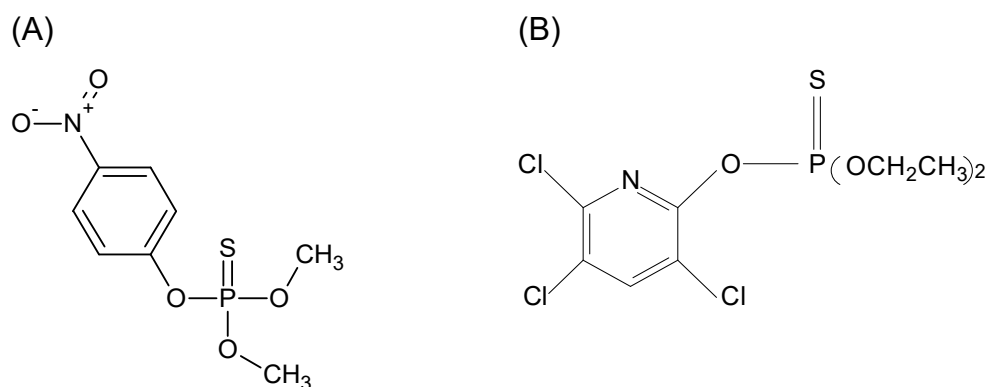


Figura 4.1. Fórmula estrutural dos inseticidas organofosforados (A) parationa metílica e (B) clorpirifós.

Em 2008, a ANVISA iniciou à reavaliação toxicológica da parationa-metílica, e em agosto de 2016 publicou a proibição do seu uso no Brasil. (ANVISA, 2017b). Porém, este composto continua sendo alvo de estudo pois sabe-se que é comum a utilização de agrotóxicos não autorizados nas lavouras (PARA/ANVISA 2017).

Outro princípio ativo indicado para aplicação foliar em culturas de maçã, uva, pimentão, tomate e morango é o difenoconazol (*cis-trans*-3-cloro-4-[4-metil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-1,3-dioxolan-2-il]fenil4-clorofenil eter) Figura 4.2) (HELENO *et al.*, 2014).

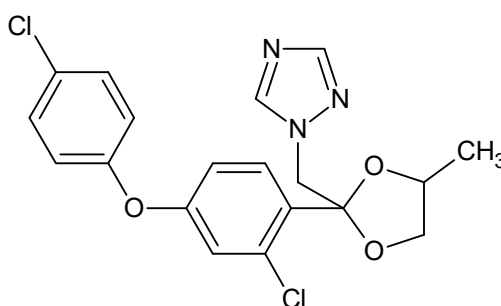


Figura 4.2. Fórmula estrutural do fungicida difenoconazol.

Devido a sua toxicidade estes agrotóxicos são considerados poluentes ambientais, podendo então contaminar água, solo e ar (ÖZKARA *et al.*; 2016). As águas superficiais podem ser diretamente atingidas por resíduos destes compostos pela deriva das pulverizações aéreas, por meio das águas da chuva e da irrigação, através da erosão dos solos, pelo descarte e lavagem inadequados de tanques e embalagens ou as águas subterrâneas pela

drenagem e percolação no solo (MARQUES *et al.*, 2007; NAKANO *et al.*, 2015).

Dessa forma, várias técnicas, incluindo, processos Fenton e foto-Fenton, processos baseados na radiação (UV) e raios γ , sonólise entre outros vêm sendo estudadas para a remoção destes agrotóxicos da água (ISMAIL *et al.*, 2013; DERBALAH *et al.*, 2013, AGARWAL *et al.*, 2016, SAINI *et al.*, 2016; PIMENTA *et al.*, 2017). Na literatura é notável que estes processos de oxidação avançada (POAs) têm se destacados e vêm sendo amplamente investigados em busca da mineralização de diferentes contaminantes orgânicos. Dentro desta continua melhora dos POAs, foi proposto por BOKARE & CHOI (2009) um sistema formado por alumínio de valência zero (Al(zv))/H⁺/ar para a geração dos radicais hidroxila *in situ*.

A Figura 4.3 ilustra a formação dos radicais no sistema Al(zv))/H⁺/ar (ZHANG *et al.*, 2012).

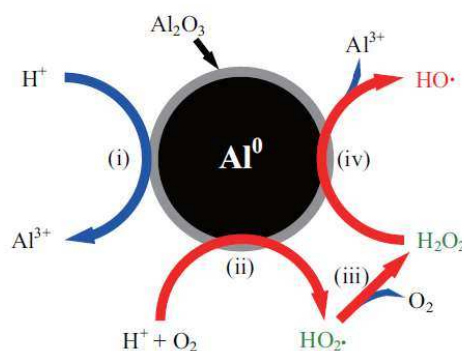
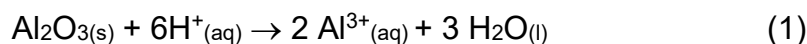


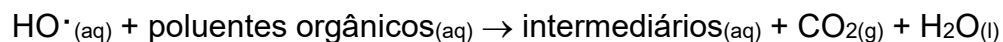
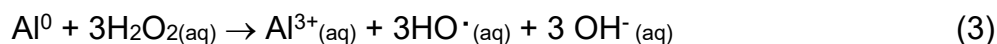
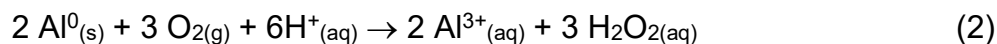
Figura 4.3. Diagrama esquemático para a formação de radicais hidroxila em sistema Al(zv))/H⁺/ar (ZHANG *et al.*, 2012).

Primeiro, a camada de óxido é removida através da dissolução ácida (via i, reação 1).

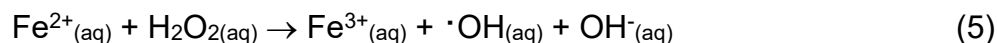
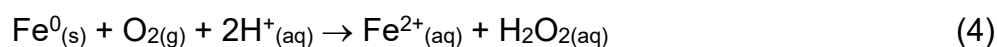


Depois, a dissolução corrosiva do alumínio e a redução do oxigênio passam a ocorrer simultaneamente na superfície de alumínio formando o radical HO₂· (via ii). Ocorre então uma rápida conversão do HO₂· produzindo H₂O₂ (via iii, reação 2) que serve como precursor do radical hidroxila.

Finalmente, os radicais HO· gerados via transferência de elétrons de Al(zv) para H₂O₂ (via iv, reação 3), são utilizados na degradação dos poluentes orgânicos (reação 4).



Tem sido amplamente aceito que a redu\u00e7\u00e3o do O_2 por Fe de val\u00eancia zero (Fe^0) conduz a forma\u00e7\u00e3o de H_2O_2 com a subsequente gera\u00e7\u00e3o de $\text{HO}\cdot$ atrav\u00e9s da rea\u00e7\u00e3o de Fenton (rea\u00e7\u00f5es 4 e 5). De forma an\u00e1loga, pode se esperar que H_2O_2 seja formado nos sistemas $\text{Al}/\text{O}_2/\text{H}^+$ por meio da rea\u00e7\u00e3o 2. Esta hip\u00f3tese foi confirmada nos estudos realizados por LIN *et al.* (2013).



CHENG *et al.* (2015) empregaram $\text{Al}(\text{zv})$ para a remo\u00e7\u00e3o de fenol em \u00e1gua. Estes autores observaram que na presen\u00e7a de H_2O_2 e pH inicial de 2,7, o $\text{Al}(\text{zv})$ ap\u00f3s lavagem \u00e1cida foi capaz de diminuir a concentra\u00e7\u00e3o de fenol de 20,0 mg/L para 0,3 mg/L em 3 h. Tamb\u00e9m foi demonstrado que a adi\u00e7\u00e3o de H_2O_2 no sistema $\text{Al}(\text{zv})/\text{Ar}/\text{H}^+$ facilitou a rea\u00e7\u00e3o de degrada\u00e7\u00e3o devido ao aumento da gera\u00e7\u00e3o de radicais hidroxila, enquanto a adi\u00e7\u00e3o de \u00e1cido h\u00famico (AH) inibiu a rea\u00e7\u00e3o devido \u00e0 rea\u00e7\u00e3o competitiva do AH e o fenol com os radicais hidroxila.

Em outro estudo, mais de 99% de acetaminofeno (ACTM), ingrediente ativo do medicamento Tylenol, foram eliminados em solu\u00e7\u00f5es aquosas (2 mg L^{-1} e pH 1,5) dentro de 16 h pelo sistema $\text{Al}(\text{zv})/\text{H}^+/\text{ar}$. A temperatura mais elevada tamb\u00e9m favoreceu a remo\u00e7\u00e3o de ACTM. Assim como a adi\u00e7\u00e3o de diferentes esp\u00e9cies de ferro Fe^0 , Fe^{2+} e Fe^{3+} no sistema $\text{Al}(\text{zv})/\text{H}^+/\text{ar}$ acelerou a rea\u00e7\u00e3o, provavelmente devido ao aumento da transforma\u00e7\u00e3o de H_2O_2 para $\text{HO}\cdot$ (ZHANG *et al.*; 2012).

Embora o uso do $\text{Al}(\text{zv})$ no tratamento de poluentes org\u00e2nicos esteja ganhando aten\u00e7\u00e3o (ZHANG *et al.*; 2012, LIN *et al.*, 2013, LIU *et al.*, 2011), ainda h\u00e1 alguns inconvenientes a serem resolvidos para a implementa\u00e7\u00e3o desta t\u00e9cnica. Dentre estes problemas est\u00e3o: o tratamento da acidifica\u00e7\u00e3o do efluente, o Al^{3+} liberado e o H_2O_2 residual. Como proposta para solucionar estes problemas, est\u00e1 a adi\u00e7\u00e3o de cal \u00e0 solu\u00e7\u00e3o tratada. Dessa forma o pH da

solução tratada pode ser ajustado antes de ser descartada para o ambiente e simultaneamente, os íons Al^{3+} em solução podem formar precipitados de hidróxido de alumínio (CHENG *et al.* 2015).

Assim, neste capítulo foi investigado o efeito de diferentes parâmetros na degradação simultânea dos agrotóxicos parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol em sistema aquoso por processos envolvendo alumínio de valência zero.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar e otimizar a degradação simultânea dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol em água, por alumínio de valência zero (Al(zv)).

2.1.2. Objetivos específicos

- Avaliar a influência do tempo de lavagem ácida, da dose de Al(zv), do pH e da presença de N₂, O₂ e H₂O₂ no processo de degradação simultânea dos agrotóxicos parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol em água por Al(zv) e sua otimização.

- Identificar intermediários ou produtos da reação de degradação por GC-MS.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Padrões e reagentes

Peróxido de hidrogênio 29% (m/m) em água, de grau analítico foi obtido da Synth (São Paulo, Brasil). Soluções de H₂SO₄ e NaOH foram utilizadas para ajuste de pH. Soluções padrão de estoque e de trabalho, de clorpirifós (98,0% m/m - Dr. Ehrenstorfer GmbH), parationa metílica (99,8% m/m - Sigma-Aldrich®) e difenoconazol (97,2% m/m - Sigma-Aldrich®), foram preparadas em acetonitrila Sigma-Aldrich/HPLC (St. Louis, USA)) em uma concentração final de 500 mg L⁻¹. Alumínio de valência zero em pó foi adquirido da Carl Schlenk AG, Alemanha. Todos reagentes foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação adicional.

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Sistema reacional

Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente com o auxílio de um “jar test”(Policontrol) provido de reatores (béqueres) de vidro de 1L de capacidade e velocidade de agitação das pás de 180 rpm. Os valores de pH dos sistemas reacionais foram monitorados continuamente usando um pHmetro METTLER Toledo FiveEasy Plus™.

3.2.2. Otimização multivariáveis para degradação simultânea dos agrotóxicos parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol em solução aquosa por Al (zv)

3.2.2.1. Efeito da aeração e da adição de peróxido de hidrogênio - Planejamento fatorial 2²

Para estudar o comportamento simultâneo dos fatores (F): (F1) aeração (sob O₂) / desaeração (sob N₂) e (F₂) adição de peróxido de hidrogênio, na degradação dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol, por Al(zv) em água, foi realizado um planejamento fatorial 2². Cada um dos fatores foi estudado em dois níveis, nível máximo (+) e nível mínimo (-). O experimento foi executado em 4 ensaios, com todas as possíveis combinações dos níveis (+) e (-). Estes ensaios foram feitos em duplicatas perfazendo um total de oito. A listagem destas combinações é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Matriz do planejamento fatorial 2² para avaliação de dois fatores, F1 – aeração (sob O₂) e desaeração(sob N₂) e F2 – adição de peróxido de hidrogênio, na porcentagem de remoção dos agrotóxicos da água.

Ensaio	Fatores codificados		Fatores originais	
	F1	F2	(1) O ₂ e N ₂	(2) H ₂ O ₂ (mmol L ⁻¹)
1 e 1r	-	-	N ₂	0,0
2 e 2r	+	-	O ₂	0,0
3 e 3r	-	+	N ₂	5,0
4 e 4r	+	+	O ₂	5,0

Cada um dos ensaios foi realizado adicionando-se 0,5 g de Al(zv) em pó em 500 mL de água em pH 1,5; mantidos em agitação por 30 minutos. Após este tratamento do Al(zv) em pó; 3 mL de solução padrão dos agrotóxicos foi adicionado obtendo-se uma concentração inicial de 1 mg L⁻¹ de cada composto. Em seguida, foi realizada a gaseificação sob fluxo de O₂ ou N₂, bem como a adição de H₂O₂ correspondente ao nível (+) e (-) do

planejamento. Posteriormente, a amostra, foi mantida sob pH 1,5 e agitação por 60 minutos. Nos intervalos de tempo pré-determinados alíquotas de 5 mL foram coletadas e centrifugadas a 8000 rpm (5878 g) por 5 minutos. O sobrenadante foi transferido e submetido a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME). O extrato obtido foi analisado por cromatografia gasosa para determinação da porcentagem residual dos agrotóxicos na água. Estas porcentagens de remoção obtidas no experimento para cada um dos agrotóxicos estudados foram utilizadas para avaliar a influência de cada fator.

3.2.2.2. Efeito da massa de Al(zv) e tempo de ativação - Planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central

Na Tabela 4.2 é apresentada a matriz do planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central, com os fatores e os níveis utilizados neste planejamento.

Tabela 4.2. Matriz do planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central para avaliação dos fatores, F1 – quantidade de Al(zv) e F2 – tempo de ativação, na porcentagem de remoção dos agrotóxicos da água.

Ensaio	Fatores codificados		Fatores originais	
	F1	F2	(1) Al(zv) (g)	(2) tempo de ativação (min)
1	+	+	1,5	90
2	+	-	1,5	30
3	-	+	0,5	90
4	-	-	0,5	30
5	0	0	1,0	60
6	0	0	1,0	60
7	0	0	1,0	60

Os ensaios foram realizados de forma similar ao descrito no item 3.2.2.1, seguindo as condições determinadas na Tabela 4.2.

3.2.2.3. Efeito da concentração do agrotóxico, pH e concentração de peróxido de hidrogênio - Planejamento multivariáveis segundo a Matriz de Doehlert

Para otimização dos parâmetros: concentração inicial do agrotóxico; pH e concentração de peróxido de hidrogênio no meio reacional, foi utilizado um planejamento multivariado baseado na Matriz de Doehlert. Foram planejados 13 experimentos com os fatores (variáveis experimentais) (A) concentração inicial dos agrotóxicos em 5 níveis na faixa de 0,1 a 1,0 mg L⁻¹; (B) pH; em 7 níveis na faixa de 1,5 a 13 e (C) peróxido de hidrogênio; em 3 níveis na faixa de 0 a 5 mmol L⁻¹. As condições experimentais determinadas pela Matriz de Doehlert são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Matriz de Doehlert em valores codificados (*codes*) e reais, para avaliação de três fatores, F1 – Concentração do agrotóxico F2 – pH e F3 – Concentração de H₂O₂.

Ensaio	Valores codificados			Valores reais		
	A	B	C	Concentração agrotóxico (mg L ⁻¹)	pH	Concentração H ₂ O ₂ (mmol L ⁻¹)
1 ^a	0,000	0,000	0,000	0,6	7,3	2,5
2	1,000	0,000	0,000	1,0	7,3	2,5
3	0,500	0,866	0,000	0,8	13,0	2,5
4	0,500	0,289	0,817	0,8	9,2	5,0
5	-1,000	0,000	0,000	0,1	7,3	2,5
6	-0,500	-0,866	0,000	0,3	1,5	2,5
7	-0,500	-0,289	-0,817	0,3	5,3	0,0
8	0,500	-0,866	0,000	0,8	1,5	2,5
9	0,500	-0,289	-0,817	0,8	5,3	0,0
10	-0,500	0,866	0,000	0,3	13,0	2,5
11	0,000	0,577	-0,817	0,6	11,1	0,0
12	-0,500	0,289	0,817	0,3	9,2	5,0
13	0,000	-0,577	0,817	0,6	3,4	5,0

^a ponto central realizado em triplicata

Os ensaios foram realizados de forma similar ao descrito no item 3.2.2.1, utilizando 1,5 g de Al(zv) (massa úmida) e as condições determinadas na Tabela 4.3. Antes da sua utilização o Al(zv) em pó foi previamente ativado por 90 minutos em pH 1,5; lavado com água destilada e recolhido por filtração a vácuo.

Experimentos controle, ou seja, sem a adição de Al(vz), foram realizados nos valores de pH 1,5 e 13, a fim de se verificar a ocorrência de hidrólise dos agrotóxicos.

3.2.3. Determinação da degradação dos agrotóxicos

A concentração dos agrotóxicos após a reação foi determinada por cromatografia gasosa usando a técnica de extração líquido-líquido dispersiva (DLLME). Na extração dos agrotóxicos, foi injetado rapidamente em 5,0 mL de amostra de água, 600,0 μ L da mistura de solventes dispersor e extrator acetonitrila:tolueno (5:1). A mistura turva resultante foi agitada em vortex por 30 segundos com posterior centrifugação durante 5,0 min. Sessenta microlitros (60,0 μ L) do sobrenadante, correspondente ao extrato, foi recolhido e transferido para um *vial* provido de um *insert* de 150 μ L. Um microlitro deste extrato foi injetado no cromatógrafo a gás.

Foi utilizado um cromatógrafo a gás (GC Shimadzu® 2014) equipado com um auto injetor (AOC-20i), um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna capilar RTX-5 (30 m, 0,25 mm d.i., 0,10 μ m de espessura do filme). As temperaturas do injetor e detector foram mantidas em 280 e 300 °C, respectivamente. Um microlitro de extrato obtido por DLLME foi injetado no GC/FID no modo split a uma razão de 1:5. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste (1,2 mL min⁻¹), gás hidrogênio e ar sintético foram usados para manter a chama do FID. A programação de temperatura do forno foi: 150 °C (mantida por 1 min), sendo aquecida à 30°C min⁻¹ até 210 °C. Em seguida, foi aumentando para 290 °C (mantida por 2 minutos) a 40 °C min⁻¹ e posteriormente para 300 °C (mantida por 1 minutos) a 10 °C min⁻¹. O tempo de retenção da parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol foram de 4,3; 4,7 e

8,4 minutos, respectivamente. Obteve-se, respectivamente, como limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) da parationa metílica, 11,5 e 34,8 $\mu\text{g L}^{-1}$; do clorpirifós, 8,5 e 25,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ e do difenoconazol, 16,9 e 51,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os fatores de enriquecimento obtidos foram de $46,85 \pm 0,79$ para a parationa metílica, $46,15 \pm 0,31$ para o clorpirifós e $44,04 \pm 0,46$ para o difenoconazol.

A porcentagem de remoção dos agrotóxicos da água após tratamento com Al(zv) em todos os experimentos, foi realizada usando a seguinte equação:

$$\% \text{ remoção} = \frac{A_i - A_t}{A_i} \times 100$$

Em que, A_i e A_t são os valores das áreas do composto no tempo inicial e após os diferentes tempos de tratamento, respectivamente.

A confirmação da degradação dos agrotóxicos foi realizada por meio da análise qualitativa do extrato de DLLME em um cromatógrafo a gás equipado com um espectrômetro de massas (GCMS - 7820A/GC - 5977BMDS Agilent), um auto injetor G4513A e uma coluna HP5 – 5MS (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, 0,25 μm de espessura do filme). O método de extração foi idêntico ao utilizado no GC/FID. A programação de temperatura do forno foi: 150 °C (mantida por 1 min), sendo aquecida à 30°C min^{-1} até 210 °C. Em seguida, foi aumentando para 290 °C (mantida por 3 minutos) a 40 °C min^{-1} e posteriormente para 300 °C (mantida por 2 minutos) a 10 °C min^{-1} . Hélio de alta pureza (99,99%) foi utilizado como gás de arraste (1,2 mL min^{-1}) e as análises foram realizadas no modo splitless. Os espectros de massa foram obtidos por impacto de elétrons em 70 eV usando o modo full-scan.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo multivariáveis da influência dos parâmetros: presença ou ausência de N_2 ; O_2 e H_2O_2 na degradação simultânea dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol por Al(zv)

De acordo com CHENG *et. al* (2015) a presença ou ausência de N_2 e O_2 , em um meio contendo H_2O_2 podem influenciar no mecanismo de remoção de poluentes orgânicos da água por Al(zv). Por isso, um planejamento fatorial 2^2 foi proposto neste trabalho visando avaliar o comportamento destas variáveis diante dos agrotóxicos em estudo.

As porcentagens de remoção média obtidas para cada agrotóxico em 60 minutos de reação, em todas as possíveis combinações dos níveis (+) e (-) do planejamento fatorial 2^2 estão apresentadas na Figura 4.4.

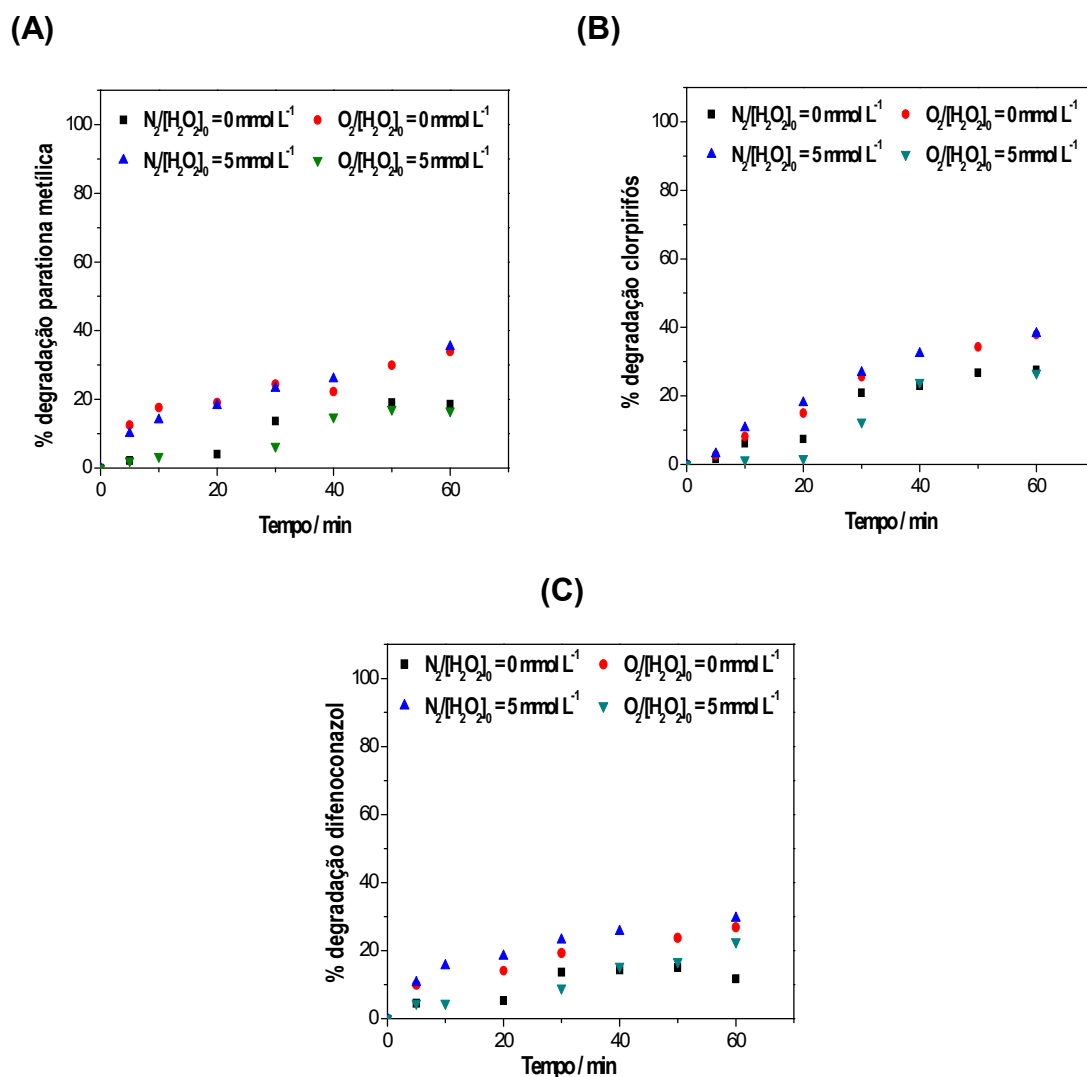


Figura 4.4. Porcentagens de remoção (A) parationa metílica, (B) clorpirifós e (C) difenoconazol em função do tempo, obtidas nos experimentos do planejamento fatorial 2².

Para avaliar o comportamento da aeração (sob O₂)/desaeração (sob N₂) e da adição de peróxido de hidrogênio, na degradação dos agrotóxicos (parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol) por Al(zv), inicialmente foram obtidos modelos de regressão linear para cada ensaio da Figura 4.4. Para avaliação da qualidade do ajuste do modelo de regressão linear foram utilizados os valores de coeficiente de determinação (R²) (Tabela 4.4) e os gráficos de resíduos (Figura 4.5).

Tabela 4.4. Coeficientes de determinação (R^2) e inclinações das curvas (I) obtidos após ajuste do modelo de regressão linear aos dados planejamento fatorial 2^2 , para os três agrotóxicos estudados.

Ensaio	Parationa metílica		Clorpirifós		Difenoconazol	
	R^2	I	R^2	I	R^2	I
1 e 1r ^a	0,9067	0,342 ± 0,049	0,9299	0,510 ± 0,053	0,6678	0,224 ± 0,062
2 e 2r ^b	0,8145	0,443 ± 0,079	0,9701	0,654 ± 0,047	0,8807	0,390 ± 0,063
3 e 3r ^c	0,9153	0,520 ± 0,064	0,9368	0,668 ± 0,070	0,8025	0,429 ± 0,085
4 e 4r ^d	0,9215	0,304 ± 0,036	0,8562	0,522 ± 0,094	0,9605	0,339 ± 0,028

^aN₂, [H₂O₂]₀ = 0 mmol L⁻¹, ^bO₂, [H₂O₂]₀ = 0 mmol L⁻¹, ^cN₂, [H₂O₂]₀ = 5 mmol L⁻¹,
^dO₂, [H₂O₂]₀ = 5 mmol L⁻¹

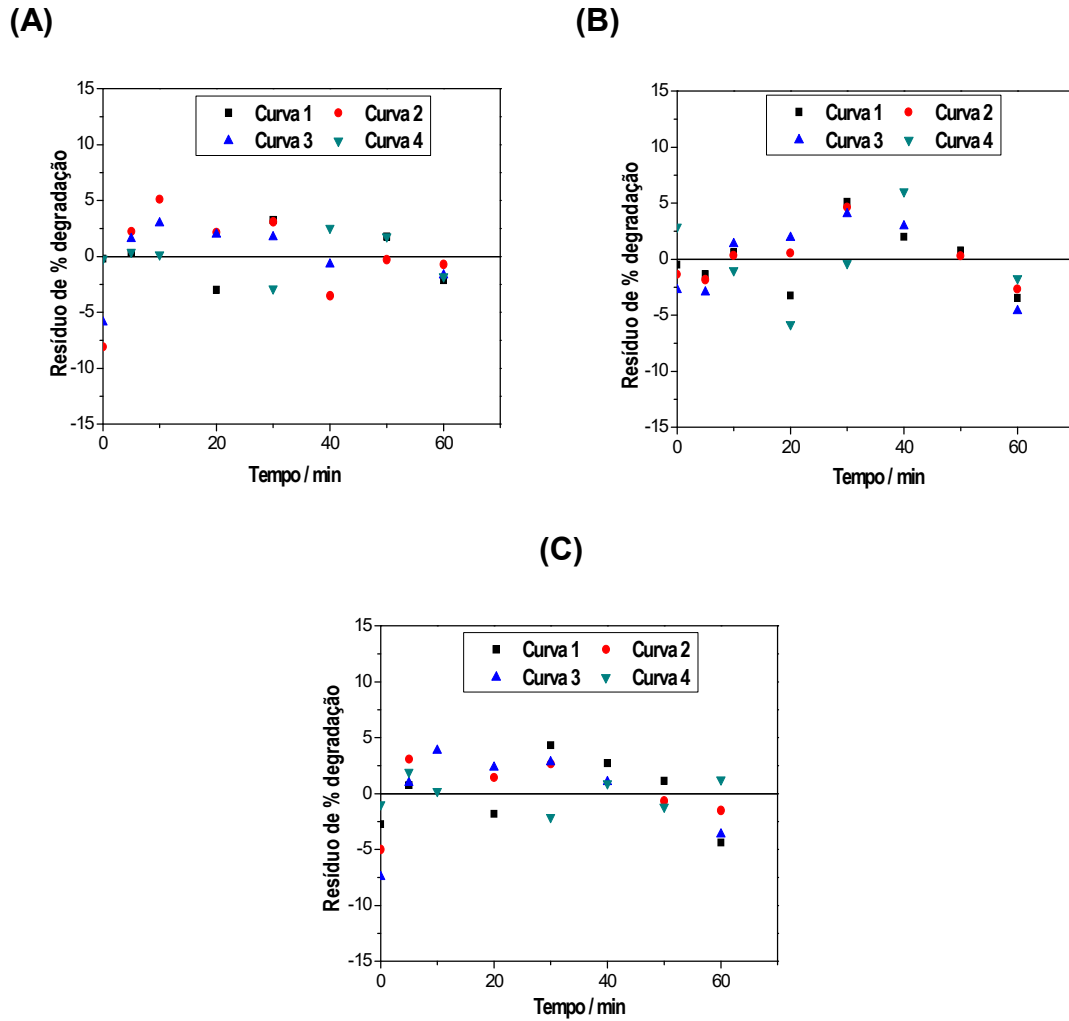
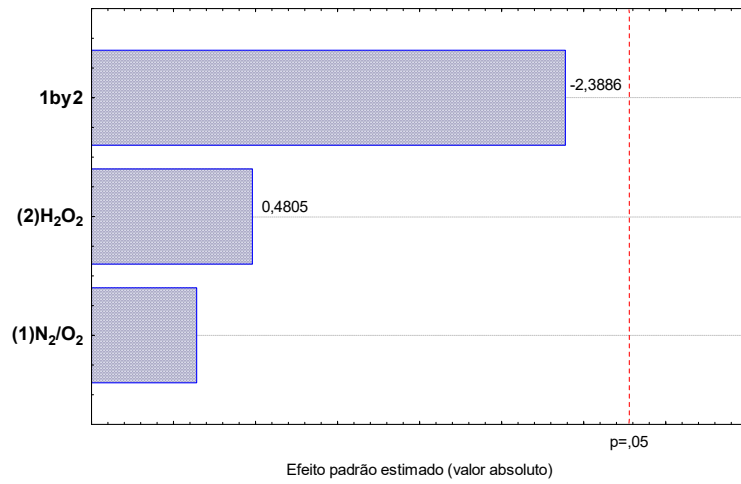


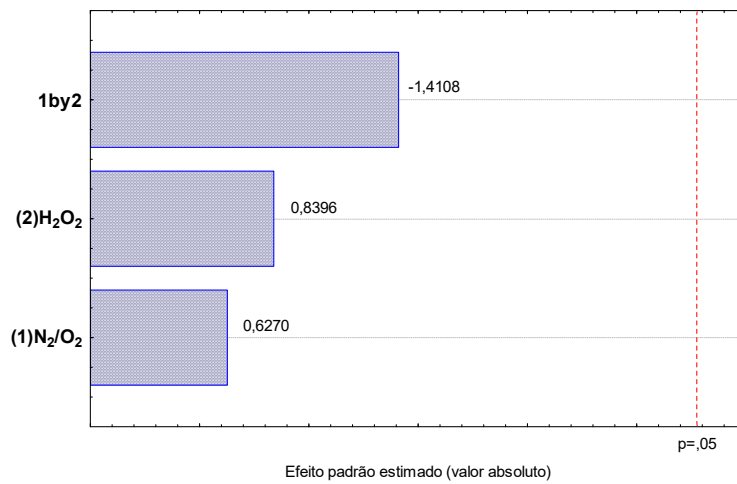
Figura 4.5. Resíduos obtidos após ajuste do modelo de regressão linear.

Os valores de R^2 na faixa de 0,6678 - 0,9701 e os resíduos da regressão distribuídos com uma tendência em torno de zero não sugerem uma boa qualidade no ajuste da equação aos dados obtidos. Tal comportamento ocorreu devido a ausência de um único perfil entre as curvas. Porém, os valores de inclinações das curvas da Tabela 4.4 não foram negligenciados. Estes foram utilizados como resposta (considerou-se quanto maior a inclinação da curva maior será a taxa de degradação dos compostos) e analisados com o auxílio do programa Statística 7.0® (StatSoft) com a intenção de que conhecimentos preliminares pudessem ser construídos sobre o sistema em estudo. A Figura 4.6 reúne os gráficos de Pareto obtidos pelo software para cada agrotóxico.

(A) Parationa metílica



(B) Clorpirifós



(C) Difenconazol

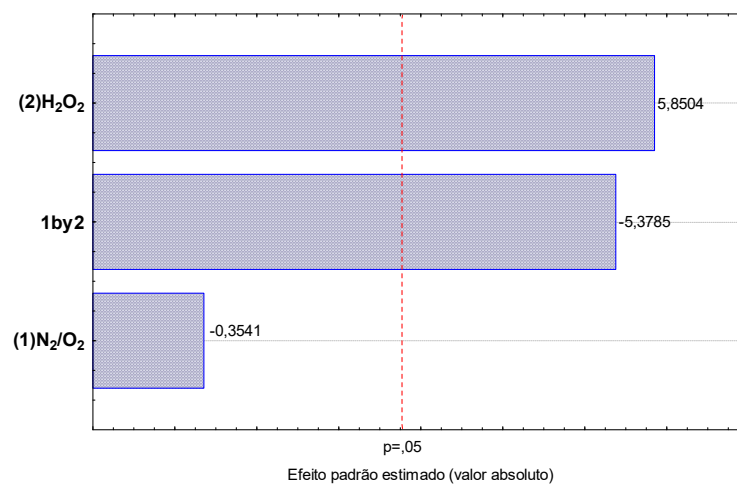


Figura 4.6. Diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores: N₂/O₂ e adição de peróxido de hidrogênio, sobre a inclinação das curvas de degradação dos agrotóxicos em água por Al(zv).

Considerando que os efeitos que ultrapassam a linha de $p=0,05$ são estatisticamente significativos sobre a inclinação da curva de degradação dos agrotóxicos com 95% de confiança, a análise dos dados apresentados na Figura 4.6, indicam que nas condições avaliadas, a adição de N_2/O_2 e peróxido de hidrogênio ao sistema, não influenciou significativamente a inclinação das curvas de degradação dos agrotóxicos, parationa metílica e clorpirifós, ou seja, nenhuma variável assim como a interação entre elas foi significativa a um nível de confiança de 95%.

Para o difenoconazol (Fig. 4.6), o efeito da interação entre as variáveis foi significativo, desta forma o efeito principal do peróxido de hidrogênio foi interpretado conjuntamente. Verificou-se que a adição do peróxido de hidrogênio ao sistema sem aeração (N_2) aumentou o valor de I (inclinação da curva) de 0,21 contra uma diminuição de 0,05 (em média) com aeração (Fig. 4.7). Esta observação sugere que o peróxido de hidrogênio é benéfico para a remoção dos poluentes estudados, pois seu efeito foi observado para um composto de difícil degradação.

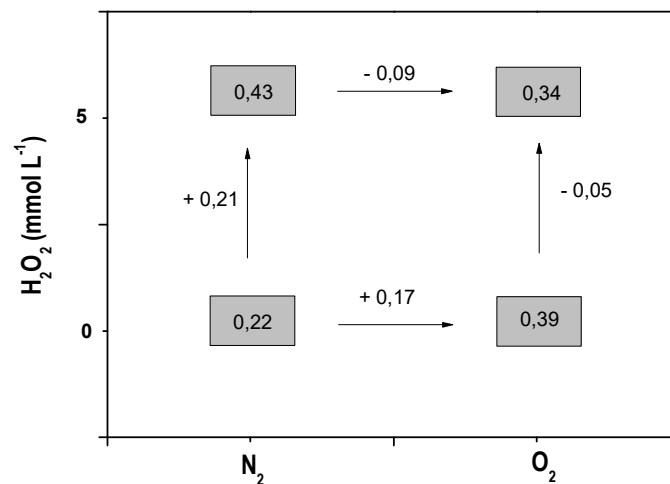
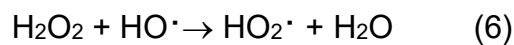


Figura 4.7. Diagrama para interpretação dos efeitos observados no planejamento 2^2 sobre a inclinação das curvas de degradação do difenoconazol.

Além disso, como o ajuste do modelo linear não foi o mais adequado, o tratamento estatístico pode não revelar todas as informações. A aeração (O_2) também favoreceu a remoção dos agrotóxicos sendo verificado pelo aumento de

I (Figuras 4.4 e 4.8). Pode-se notar também seu efeito antagônico com o peróxido de hidrogênio. Este comportamento possivelmente foi causado pelas condições empregadas no ensaio. Neste experimento, utilizou-se apenas 30 minutos de pré-tratamento ácido do Al(zv), antes do início do processo de degradação, sugerindo que pequena superfície de contato (Al^0) foi disponibilizada para as reações entre Al^0/O_2 e Al^0 /peróxido de hidrogênio. A competição pelos sítios reativos disponíveis podem ter inibido a remoção. Além disso, segundo WU *et al.* (2010) uma concentração elevada de H_2O_2 atua como *scavenger*, transformando o radical hidroxila em outro menos reativo (radical peridróxido - reação 6).



Esses radicais peridróxido são menos reativos que os radicais hidroxila (OH^\bullet) e, parecem não contribuir muito para a degradação oxidativa dos compostos orgânicos (WU *et al.*, 2010; SARMENTO, 2013). Também podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que, eventualmente, reduzem a capacidade oxidativa de acordo com a reação 7 (ISMAIL, 2013; SARMENTO, 2013).

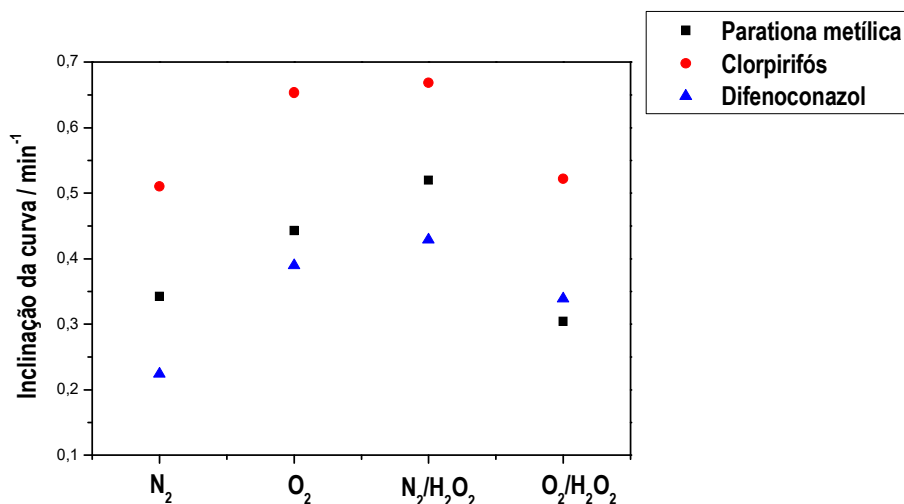
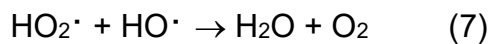


Figura 4.8. Inclinações (I) das curvas obtidas após ajuste do modelo de regressão linear para cada ensaio do planejamento fatorial 2^2 , para os três agrotóxicos estudados.

Desta forma, a presença de H_2O_2 e O_2 no sistema influenciou a inclinação da curva de degradação dos compostos, sendo portanto fatores importantes na degradação destes agrotóxicos por Al(zv).

4.2. Estudo multivariáveis da influência dos parâmetros: quantidade de Al(zv) e tempo de ativação, na degradação dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol por Al(zv)

Procurando-se descobrir os efeitos do tempo de ativação e da dose de Al(zv) na remoção dos agrotóxicos em estudo, realizou-se um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central.

A lavagem ácida foi avaliada neste trabalho como forma de remover a camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) que se forma inerentemente na superfície do Al(zv) em pó. Esta camada passiva de óxido pode proteger o interior do Al(zv) a ser oxidado e inibir a ativação do oxigênio para gerar espécies reativas de oxigênio no meio prejudicando a eficiência de degradação (LIEN *et al.*, 2010; CHENG *et al.*, 2015). Enquanto o aumento da dose de Al(zv) aumenta o número de sítios (locais) ativos disponíveis para a transferência de elétrons da superfície do Al(zv) para o H_2O_2 (CHENG *et al.*, 2015).

As porcentagens de degradação dos três agrotóxicos estudados, obtidas após 90 e 30 minutos de lavagem ácida, nas condições experimentais do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central estão apresentadas na Figura 4.8.

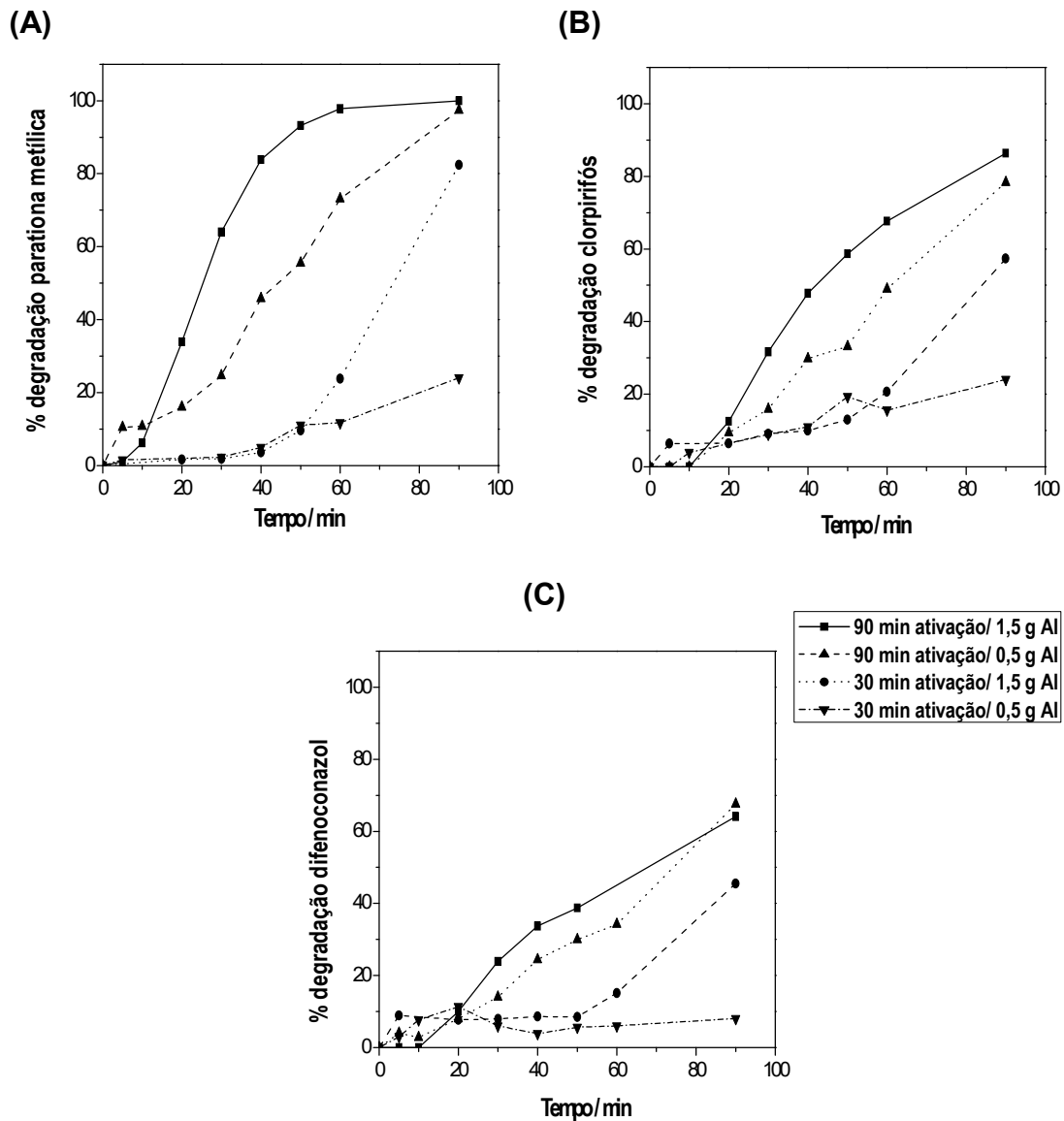


Figura 4.8. Porcentagens de degradação da (A) parationa metilica, (B) clorpirifós e (C) difenoconazol em função do tempo; para diferentes tempos de ativação e doses do Al(zv). Condições experimentais: planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central.

Observou-se que a degradação dos três agrotóxicos aumentou quando o tempo de lavagem ácida foi maior. CHENG *et al.* (2015) salientaram a importância da lavagem ácida para aumentar a reatividade do Al(zv). Estes pesquisadores afirmam que as espécies reativas de oxigênio só são geradas após a remoção da camada de óxido nativo da superfície do alumínio. Além de remover a camada de óxido a lavagem ácida também aumenta a área superficial

do Al(zv), o que também é benéfico para a remoção dos poluentes (CHENG *et al.*, 2015).

Verificou-se também um aumento da eficiência de degradação com o aumento da dose de Al(zv). Este efeito foi maior quando utilizado um menor tempo de ativação. Os resultados dos ensaios referentes à degradação dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol, no tempo de 90 minutos de reação, de acordo com o planejamento fatorial 2² com três repetições no ponto central, estão expressos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Porcentagens de remoção obtidas nos experimentos do planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central para amostras de água fortificadas com os agrotóxicos em estudo.

Ensaio	Fatores originais		% de remoção*		
	Al (g)	Tempo Ativação (min)	Parationa metílica	Clorpirifós	Difenoconazol
1	1,5	90	100,0	86,4	64,1
2	1,5	30	82,5	57,4	43,8
3	0,5	90	97,4	78,4	67,6
4	0,5	30	24,0	24,1	8,1
5	1,0	60	97,8	77,2	58,1
6	1,0	60	95,6	67,8	54,8
7	1,0	60	97,1	72,7	59,2

* 90 minutos de reação.

Nota-se que, após 90 minutos de reação, as porcentagens de degradação variaram de 24 a 100%, 24 a 86% e 8 a 67% para a parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol, respectivamente (Tabela 4.5). Maior porcentagem de degradação foi encontrada no ensaio 1, para a parationa metílica e para o clorpirifós, em que, respectivamente, 100 e 86% dos agrotóxicos foram removidos. Enquanto para o difenoconazol, cerca de 68% do composto foi removido com as condições do ensaio 3.

Também observou-se que os gráficos da Figura 4.8, apresentaram a forma de “S” sugerindo que funções sigmóides, poderiam ser utilizadas para

descrever a degradação dos agrotóxicos em função do tempo, para as condições do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. Três funções sigmóides foram analisadas: Boltzmann, Weibull e Logística. Na Tabela 4.6 são representadas as funções matemáticas e as características de cada uma delas.

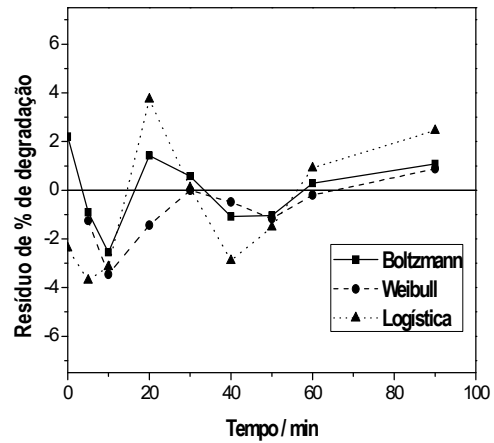
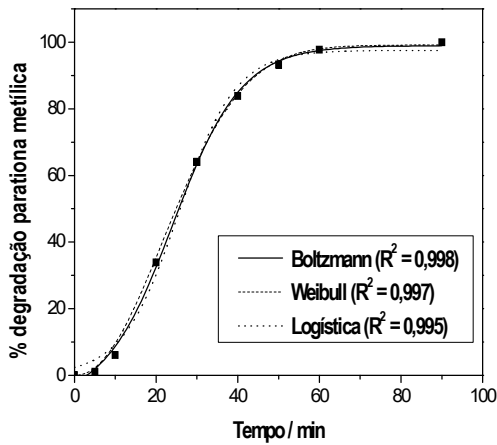
Tabela 4.6. Funções sigmóides avaliadas para as condições do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central.

Função	Expressão matemática	Modelo de regressão não-linear no software Origin 8.0® (OriginLab)
Boltzmann	$y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$	Boltzmann
Weibull	$y = a - (a - b) * \exp(- (k * x)^d)$	SWeibull2
Logística	$y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + (x / x_0)^p)$	Slogistic3

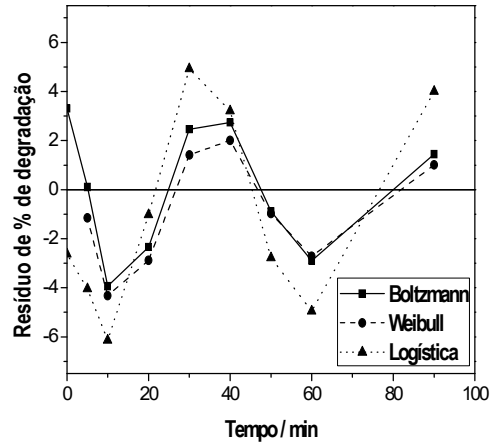
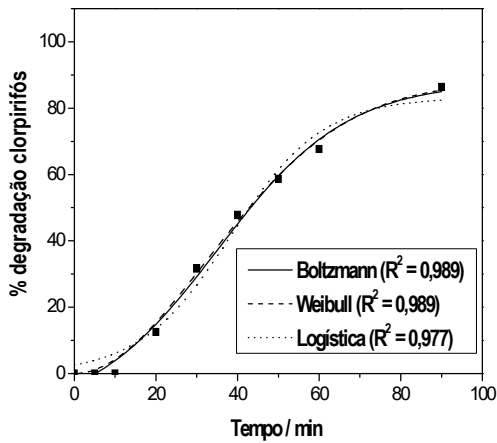
Fonte: Software Origin 8.0®

A Figura 4.9, exemplifica a seleção do modelo sigmóide escolhido para avaliar a influência das variáveis, quantidade de AI e tempo de ativação, na degradação dos agrotóxicos em estudo.

(A) Parationa metílica



(B) Clorpirifós



(C) Difenoconazol

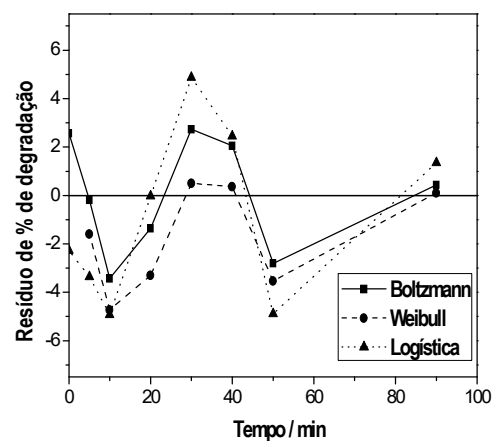
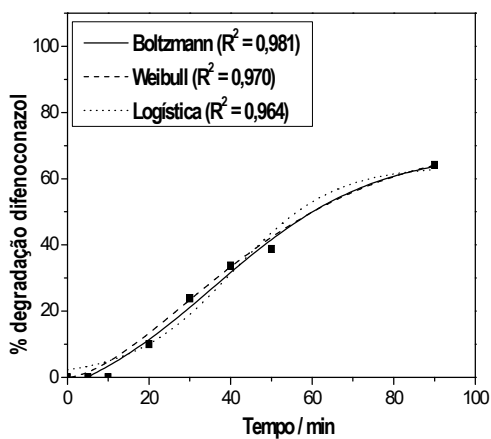


Figura 4.9. Ajuste dos modelos de Boltzmann, Weibull e Logística aos dados. (Para facilitar a visualização foi realizada a união dos pontos nos gráficos de resíduos).

Os maiores valores de R^2 e os menores valores de resíduos (resíduos mais próximos de zero ao longo do tempo avaliado) apresentados pelo modelo de Boltzmann para os três agrotóxicos, quando comparado aos demais modelos avaliados, indicam que este modelo apresentou melhor ajuste aos dados. Desta forma, o modelo de Boltzmann foi selecionado para explicar a influência das variáveis, quantidade de Al(zv) e tempo de ativação sobre a degradação dos agrotóxicos, utilizando-se como resposta os parâmetros: o valor de x no ponto central da curva (ponto de inflexão, x_0) e a constante de crescimento (dx) das curvas obtidas nos ensaios da parationa metílica, do clorpirifós e do difenoconazol.

A Tabela 4.7 apresenta os valores de x_0 e dx das curvas de cada ensaio do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central.

Tabela 4.7. Parâmetros do modelo sigmoidal de Boltzmann para a degradação dos agrotóxicos parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol segundo os ensaios do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central.

Ensaio	Fatores originais		Parationa metílica		Clorpirifós		Difenoconazol	
	Al(zv) (g)	Tempo Ativação (min)	x_0	dx	x_0	dx	x_0	dx
1	1,5	90	24,2 ± 0,7	8,3 ± 0,7	35,2 ± 2,9	15,8 ± 3,0	35,9 ± 5,28	19,6 ± 7,1
2	1,5	30	69,6 ± 1,1	9,1 ± 0,6	83,9 ± 12,2	18,8 ± 4,0	64,3 ± 3,1	2,9 ± 2,1
3	0,5	90	45,8 ± 2,8	17,1 ± 3,7	58,2 ± 8,3	25,8 ± 9,5	62,7 ± 12,21	28,1 ± 10,9
4	0,5	30	63,3 ± 11,5	16,9 ± 8,9	37,6 ± 5,2	13,1 ± 6,4	36,9 ± 11,3	19,7 ± 14,5
5	1,0	60	40,8 ± 2,2	13,1 ± 1,9	53,2 ± 5,7	22,2 ± 7,9	47,2 ± 7,2	18,5 ± 9,2
6	1,0	60	47,3 ± 2,5	9,4 ± 2,3	66,9 ± 12,4	19,6 ± 6,0	49,5 ± 3,4	8,4 ± 2,2
7	1,0	60	51,4 ± 2,2	11,9 ± 2,3	62,3 ± 5,4	15,6 ± 4,3	58,7 ± 1,1	8,4 ± 1,2

Como já relatado, x_0 corresponde ao valor central da curva sigmoide, correspondente ao valor médio da % de degradação do agrotóxico, proporcional a inclinação da curva ($x_0, (A_1+A_2)/2$), ou seja, é o tempo em que a porcentagem de degradação igual a 50% da porcentagem de degradação total em 90 minutos de reação (Figura 4.10). Desta forma, quanto menor o valor de x_0 , menor o tempo necessário para reduzir a concentração do agrotóxico a metade da concentração inicial, considerando que 100% da degradação foi atingida.

Enquanto dx é o intervalo do eixo x correspondente a inclinação da curva sigmoide (LEITE, 2010) e indica a faixa de tempo onde a % de degradação muda drasticamente (Fig. 4.10). Portanto, um menor valor de dx favorece a degradação dos agrotóxicos.

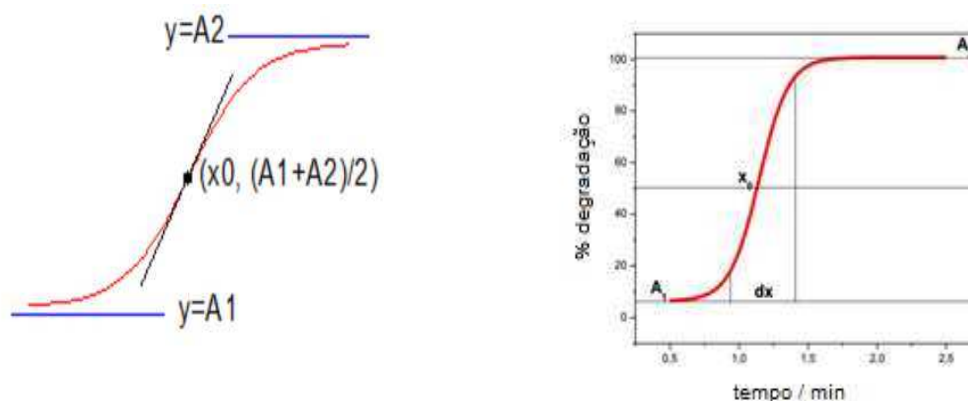
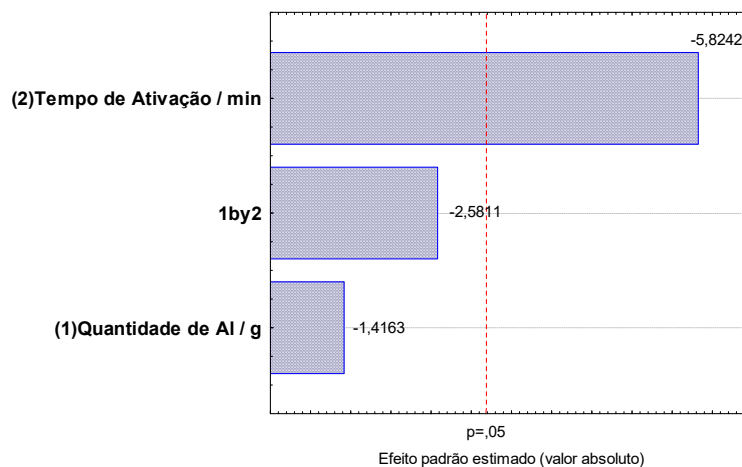


Figura 4.10. Esquemas dos parâmetros presentes na equação sigmoide de Boltzmann. (A_1 é a % mínima de degradação, A_2 a % máxima de degradação, x_0 é o tempo em uma % de degradação igual a 50% da porcentagem de degradação total e dx é o intervalo do eixo x correspondente a inclinação da curva sigmoide (adaptado de LEITE, 2010).

A análise estatística dos dados da Tabela 4.7 é apresentada na forma de diagramas de Pareto nas Figuras 4.11, 4.13 e 4.15, para os agrotóxicos parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol, respectivamente.

(A)



(B)

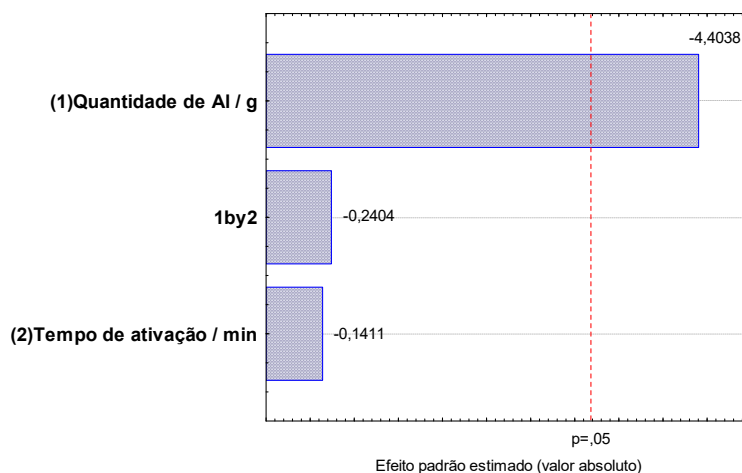


Figura 4.11. Diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores: quantidade de Al(zv) e tempo de ativação, sobre (A) x_0 e (B) dx da % degradação da parationa metflica em água por Al(zv).

Avaliando-se os resultados da Figura 4.11 pode-se observar que o tempo de ativação e a quantidade de Al, apresentaram, respectivamente, influência significativa (95% de confiança) à x_0 e dx sobre a degradação da parationa metflica.

Os diagramas apresentados nas Figuras 4.12 (A) e 4.12 (B), também auxiliam na visualização destes efeitos. Como não há interação entre os fatores, é possível notar o efeito principal do tempo de ativação (Figura 4.12(A)). Quando este é aumentado de 30 para 90 minutos ocorre uma diminuição de x_0 do agrotóxico independente do nível da outra variável. Assim

como, quando a quantidade de alumínio é aumentada de 0,5 para 1,5 g (Fig. 4.12(B)) ocorre uma diminuição de dx do agrotóxico independente do nível do tempo de ativação. Dessa forma, utilizando ambas variáveis em seus níveis máximos observou-se uma potencialização dos efeitos na degradação (Tabela 4.5).

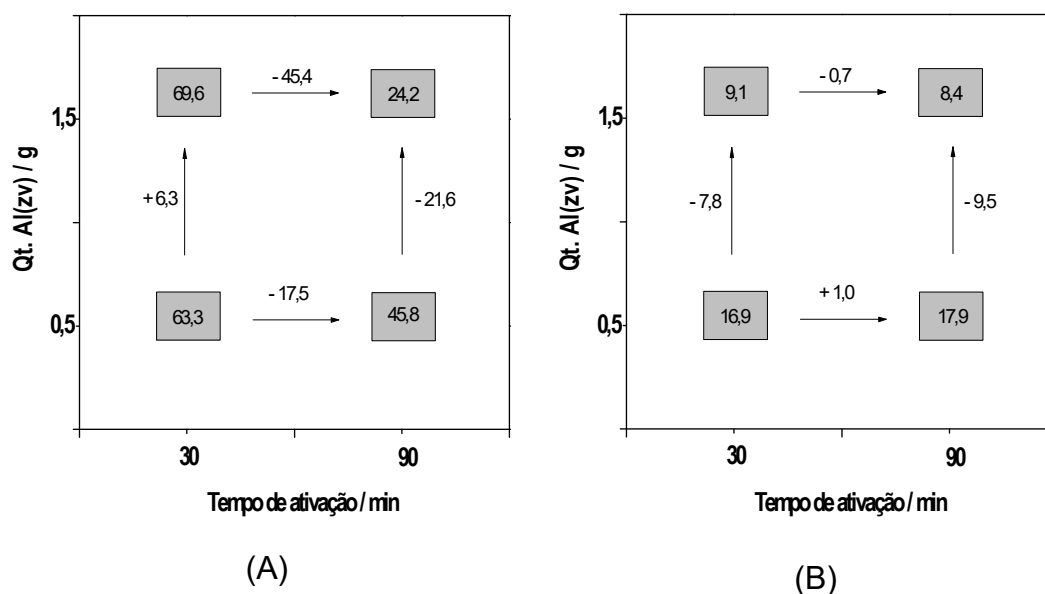
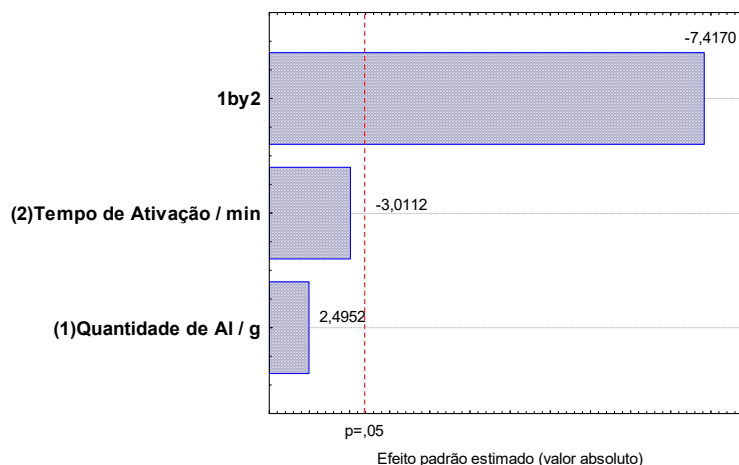


Figura 4.12. Diagramas para interpretação dos efeitos observados no planejamento 2^2 com triplicata no ponto central sobre (A) x_0 e (B) dx da parationa metílica.

Para o clorpirifós, a quantidade de Al e o tempo de ativação apresentaram um efeito de interação com influência significativa e negativa (Figura 4.13(A)) sobre x_0 . Enquanto que a resposta dx , não foi significativamente influenciada, ao nível de 95% de confiança, por nenhuma das variáveis estudadas (Figura 4.13(B)).

(A)



(B)

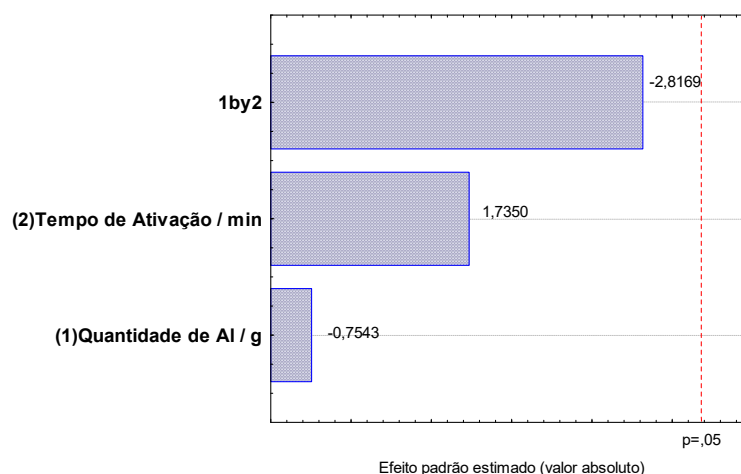


Figura 4.13. Diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores: quantidade de Al(zv) e tempo de ativação, sobre (A) x_0 e (B) dx da % degradação do clorpirifós em água por Al(zv).

Pôde se verificar (Figura 4.14) que elevando-se o tempo de ativação diminui x_0 , mas com uma maior quantidade de Al(zv) (+20,6% contra -48,7%). Assim como, o aumento da quantidade de Al(zv) atua positivamente com 30 min de ativação (+46,3%) e negativamente com 90 min de ativação (-23%). Logo, o efeito do tempo de ativação depende do nível em que a quantidade de Al(zv) está, e vice-versa. Menores valores de x_0 foram alcançados utilizando ambas variáveis em seus níveis máximos.

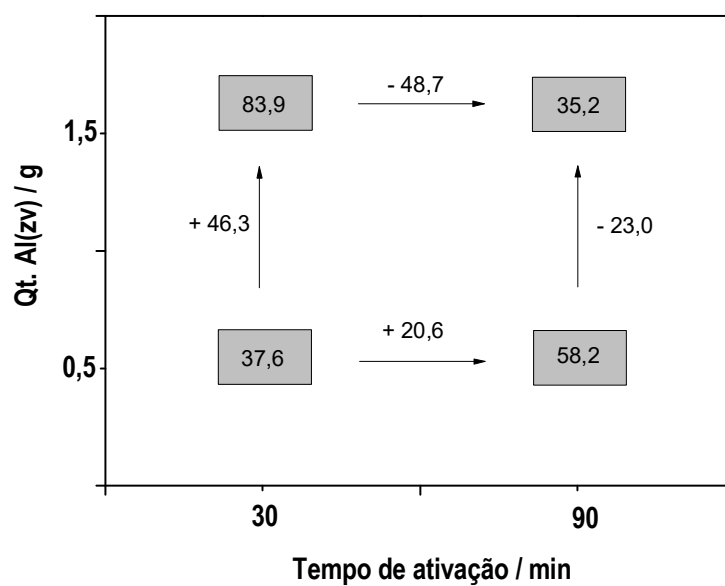
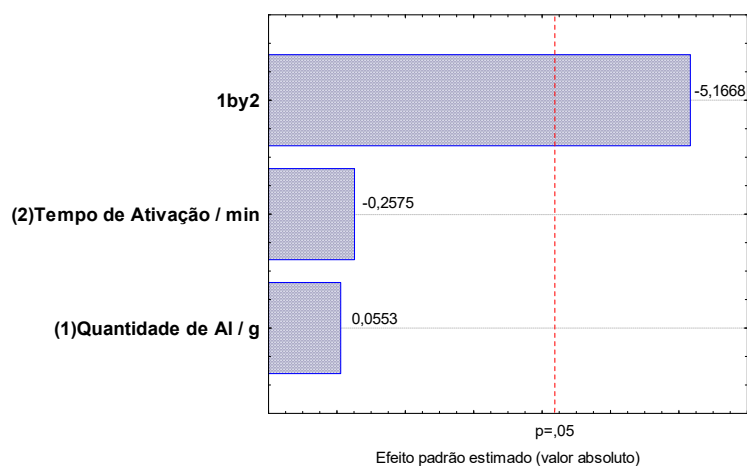


Figura 4.14. Diagrama para interpretação dos efeitos observados no planejamento 2^2 com triplicata no ponto central sobre x_0 do clorpirifós.

Para o difenoconazol (Figura 4.15(A) e 4.15 (B)), a quantidade de Al(zv) e o tempo de ativação, na faixa avaliada, não influenciaram significativamente dx , assim como a interação entre eles. Porém, a interação entre estes dois fatores foi significativa na resposta x_0 .

(A)



(B)

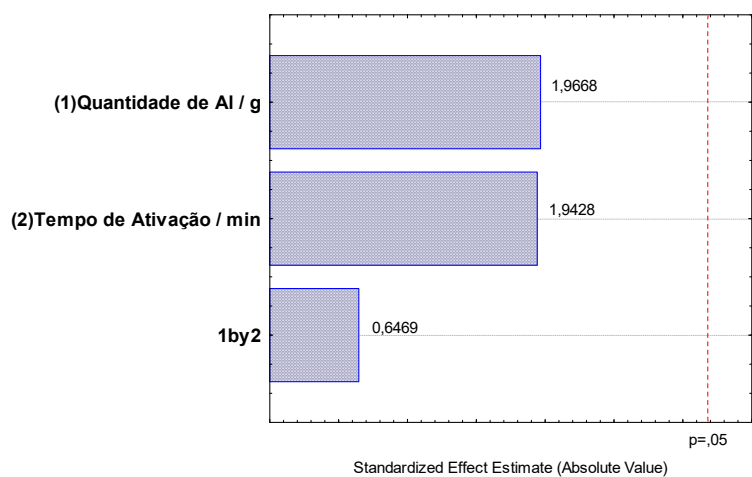


Figura 4.15. Diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores: quantidade de Al(zv) e tempo de ativação, sobre (A) x_0 e (B) dx da % degradação do difenoconazol em água por Al(zv).

O diagrama apresentado na Figura 4.16 pode ser interpretado de forma semelhante ao da Figura 4.14.

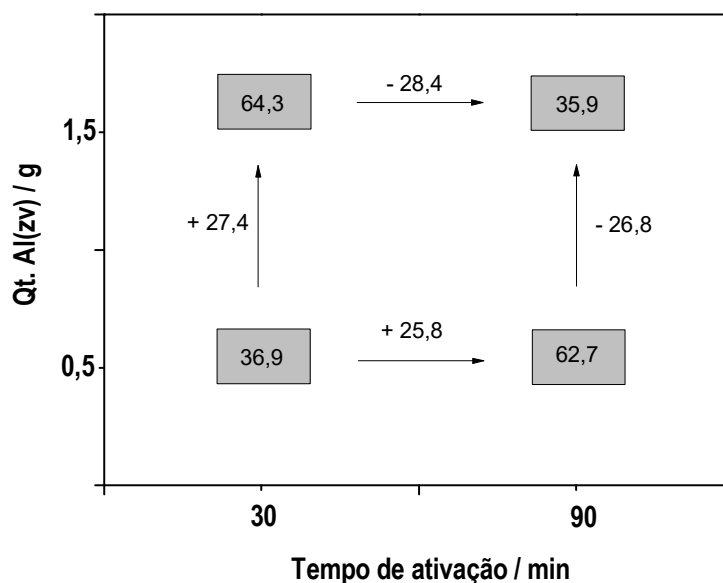


Figura 4.16. Diagrama para interpretação dos efeitos observados no planejamento 2^2 com triplicata no ponto central sobre x_0 do difenoconazol.

Além disso, considerando que o perfil sigmoidal é caracterizado por um período de latência (*lag time*) (Figura 4.17) seguido de uma degradação rápida do agrotóxico, também pode-se observar que este tempo de latência é prolongado com menor tempo de ativação (Figura 4.8).

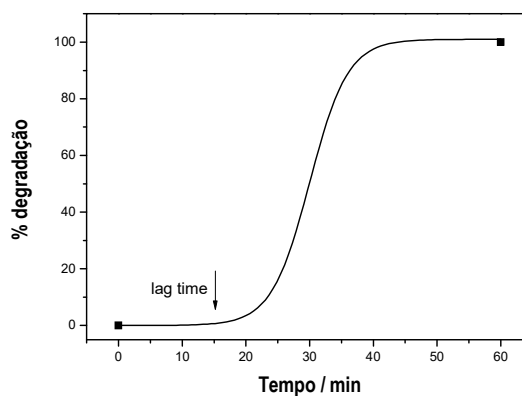
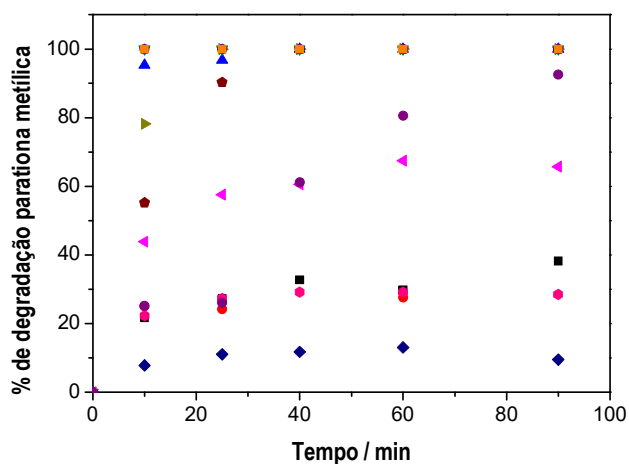


Figura 4.17. Curva hipotética do perfil de degradação observado.

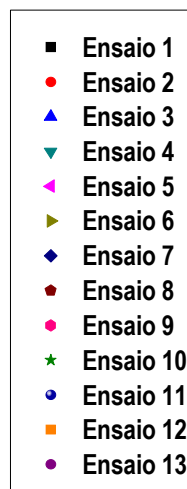
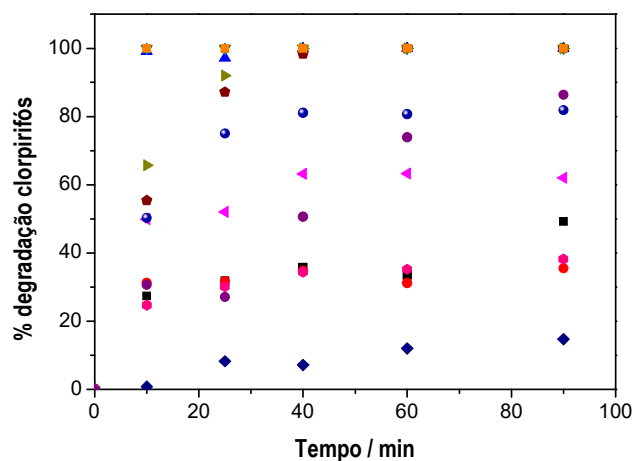
4.3. Estudo multivariáveis da influência do pH e das concentrações de agrotóxico e de H₂O₂, na degradação simultânea dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol por Al(zv) via matriz de Doehlert

Os planejamentos realizados anteriormente mostraram que os efeitos das variáveis na degradação dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol, por Al(zv) não são facilmente explicados por modelos simples. Desta forma, a influência da concentração dos agrotóxicos (variável A), do pH (variável B) e da concentração de H₂O₂ (variável C) na degradação destes compostos, foi estudada utilizando-se um planejamento experimental baseado na matriz de Doehlert (Tabela 4.3 item 3.2.2.3). As porcentagens de degradação obtidas ao longo do tempo para os três agrotóxicos em cada um dos 13 experimentos estão apresentadas na Figura 4.18.

(A) Parationa metílica



(B) Clorpirifós



(C) Difeconazol

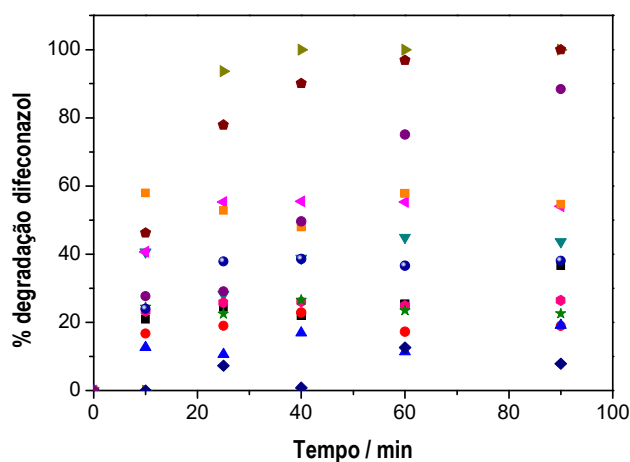


Figura 4.18. Porcentagens de degradação em função do tempo; obtidas nas condições da matriz de Doehlert para os agrotóxicos (A) parationa metílica, (B) clorpirifós e (C) difeconazol.

Para análise do planejamento foram obtidos modelos de regressão

linear múltipla ajustando-se as respostas, considerada como a porcentagem de degradação obtida no final do processo (90 minutos), a equação:

$$\begin{aligned} \text{Eficiência degradação } (Efd)_{(90 \text{ min})} = \\ a + b(A) + c(B) + d(C) + e(A^2) + f(B^2) + g(C^2) + h(A*B) + i(A*C) + j (B*C) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Em que a é um termo constante (branco), b , c e d são os coeficientes dos termos lineares; e , f e g são os coeficientes dos termos quadráticos; h , i e j são os coeficientes das interações entre os três fatores.

Como termos da Equação 4.1 podem não auxiliar na explicação da resposta (eficiência degradação), ou seja, alguns dos fatores podem não ter diferença significativa em relação ao zero, é utilizado um procedimento tipo *stepwise* para obter o modelo mais simples que explique a influência das variáveis sobre a resposta estudada (DRAPER & SMITH, 1966; ALMEIDA, 2015). O procedimento *stepwise* é baseado na inclusão e exclusão das variáveis através de uma regra de decisão, definida em termos da significância estatística do coeficiente associado a variável (ROCHA, 2014). Esta análise *stepwise* foi realizada com o auxílio de uma planilha em Microsoft Excel (Doehlert 3-variáveis.xls) desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa. Nesta planilha um teste t-Student ($t_{cal} = \text{coeficiente/estimativa do desvio padrão do coeficiente}$) foi utilizando para avaliar a diferença significativa do coeficiente em relação a zero (95% de confiança). Os coeficientes cujo t calculado era menor que o valor de t crítico ou tabelado (95% confiança), ou seja, não diferia significativamente de zero (MEIER & ZUND, 1993) foram eliminados obtendo-se os modelos apresentados na Tabela 4.9:

Tabela 4.9. Modelos de regressão linear múltipla obtidos para cada agrotóxico em estudo, após análise do tipo *stepwise* para matriz de Doehlert de três variáveis.

Agrotóxico	Modelo de regressão linear múltipla	R ²	*S _{res} / %
Parationa metílica	$Efd = (50,1 \pm 8,3) + (75,7 \pm 19,2) C + (32,2 \pm 10,5) B^2$	0,7107	21,09
Clorpirifós	$Efd = (54,1 \pm 5,9) + (65,7 \pm 13,6) C + (31,5 \pm 7,5) B^2$	0,8026	14,94
Difenoconazol	$Efd = (44,1 \pm 6,4) - (39,3 \pm 11,5) B$	0,5162	23,06

* estimativa do desvio padrão dos resíduos; B= pH; C= concentração de H₂O₂ (mmol L⁻¹)

Pode-se observar que embora os coeficientes obtidos tenham se mostrados significativos os baixos valores de coeficientes de determinação e os altos valores da estimativa do desvio padrão dos resíduos mostraram que não houve uma boa qualidade no ajuste do modelo quadrático aos dados.

Dessa forma, foi realizada uma regressão da matriz de Doehlert de 3 para 2 variáveis, tornando a variável H₂O₂ fixa, ou seja, presente no sistema com uma concentração inicial igual a 2,5 mmol L⁻¹.

Após a avaliação *stepwise* para matriz de Doehlert de duas variáveis (concentração do agrotóxico - variável A e pH – variável B) foram obtidos os modelos apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Modelos de regressão linear múltipla para cada agrotóxico em estudo, obtidos após análise *stepwise* para matriz de Doehlert de duas variáveis.

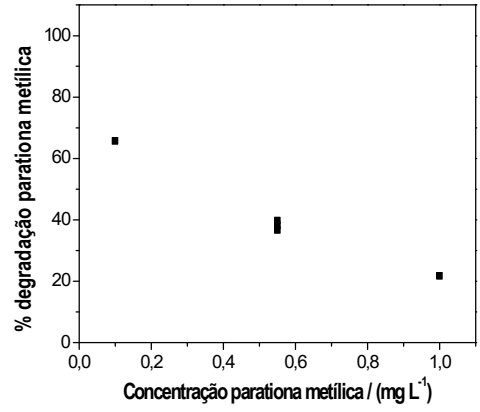
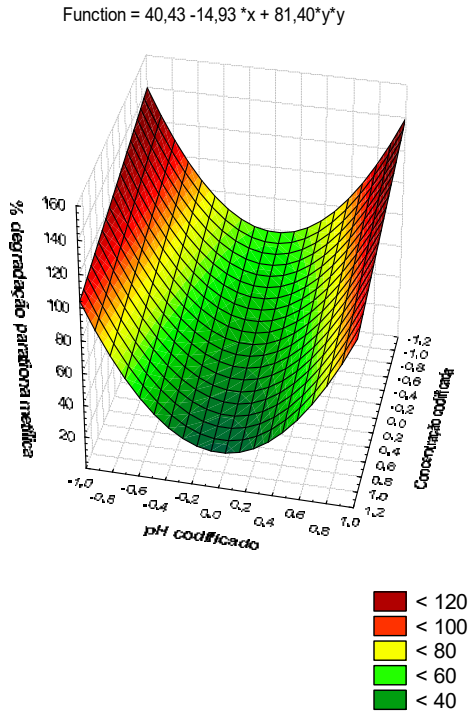
Agrotóxico	Modelo de regressão linear múltipla	R ²	*S _{res} / %
Parationa metílica	$Efd = (40,4 \pm 3,4) - (14,9 \pm 4,4) A + (81,4 \pm 7,1) B^2$	0,9600	7,69
Clorpirifós	$Efd = (49,0 \pm 2,1) - (9,1 \pm 2,7) A + (69,6 \pm 4,3) B^2$	0,9784	4,70
Difenoconazol	$Efd = (35,9 \pm 2,6) - (12,1 \pm 3,3) A - (45,3 \pm 3,4) B + (32,6 \pm 5,3) B^2$	0,9795	5,78

* estimativa do desvio padrão dos resíduos, A= concentração do agrotóxico, B= pH.

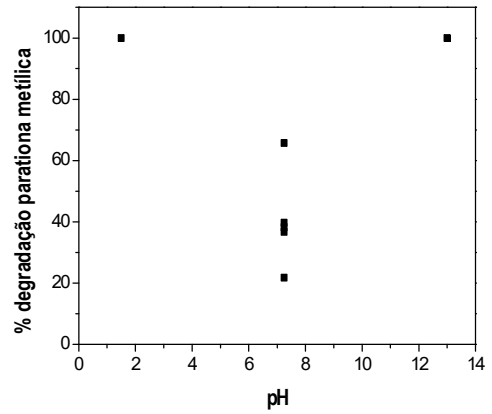
Os valores de R² e S_{res} obtidos (Tabela 4.10) indicaram um bom ajuste. Também pode-se notar que o termo de interação entre as variáveis não foi significativo para nenhum agrotóxico.

As superfícies de respostas geradas por estes modelos são apresentadas na Figura 4.19.

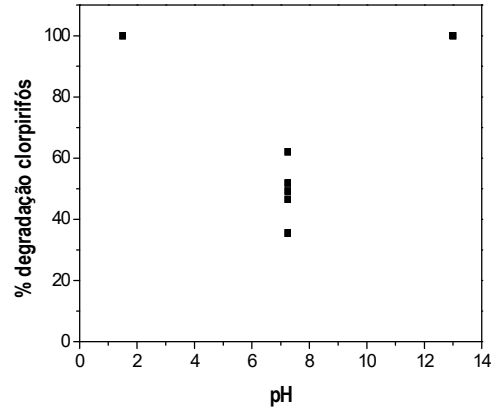
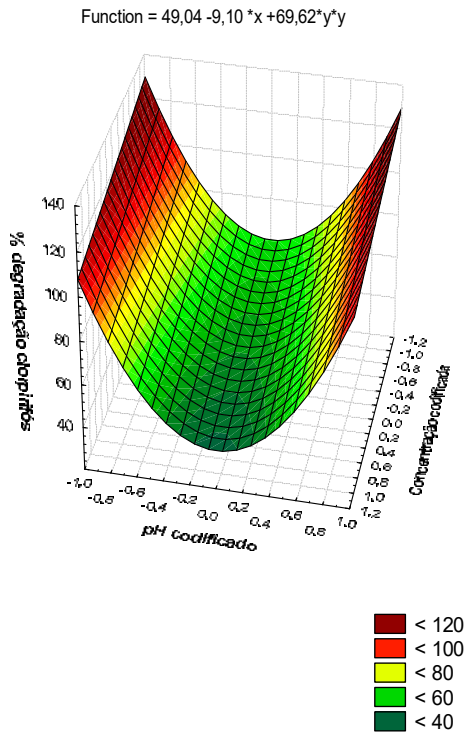
(A) Parationa metilica



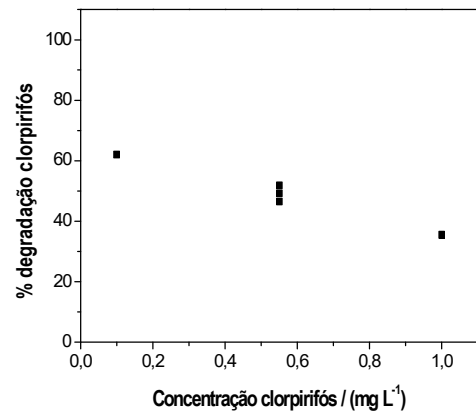
(D)



(B) Clorpirifós



(E)



Continuação da Figura 4.19

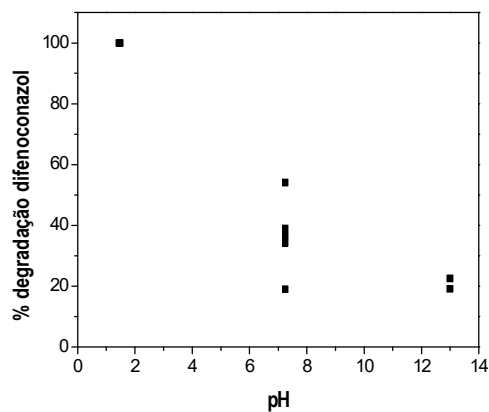
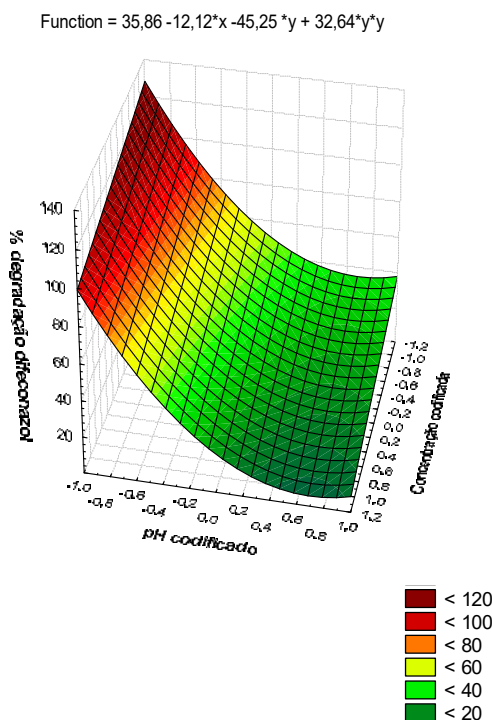
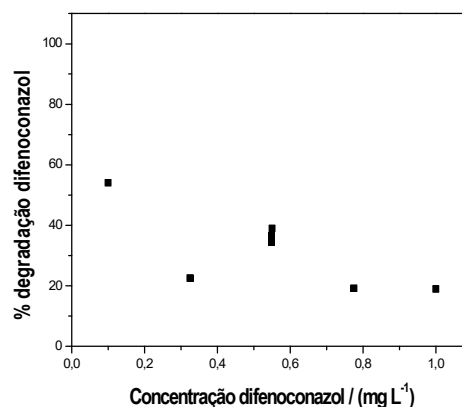
(C) Difenconazol**(F)**

Figura 4.19. Superfícies de respostas da eficiência de degradação dos agrotóxicos, (A) parationa metílica, (B) clorpirifós, (C) difenoconazol em função do pH e da concentração de agrotóxico. (D, E e F) Análise minuciosa dos dados da matriz de Doehlert.

Os modelos e também os gráficos de % degradação da parationa metílica e do clorpirifós em função do pH (em detalhe na Figura 4.19 (D) indicam que a degradação destes compostos (Figuras 4.19 (A) 4.19 (B)) é alta (100%) em valores extremos de pH (1,5 e 13) (região vermelha escura das superfícies de resposta). Como o pH influencia tanto na formação dos hidroxocomplexos de Al(III) (Figura 4.20), quanto na formação dos radicais hidroxila (reação 3), seu comportamento não foi linear.

A remoção oxidativa de outros compostos orgânicos por Al(zv) também foram dependentes do pH e favorecidas em meio ácido (reações 2 e 3) (LIU *et al.* 2011; .ZHANG *et. al.* 2012). Meios extremamente básicos, com valores de pH maiores que 10 são pouco explorados em pesquisas desta área. Logo, estudos mais detalhados precisam ser realizados para o entendimento das

altas porcentagens de remoção dos agrotóxicos, parationa metílica e clorpirrifós, alcançadas nesta região.

Menores porcentagens de degradação (< 60%) foram alcançadas na faixa de pH entre 4 e 11. Nesta região, ocorre a formação do Al(OH)_3 (Figura 4.20), espécie neutra dos hidróxido-complexos de alumínio com solubilidade muito baixa. Desta forma, nesta faixa de pH a deposição desta espécie na superfície do Al(zv) dificulta a geração de radicais hidroxila e consequentemente a degradação.

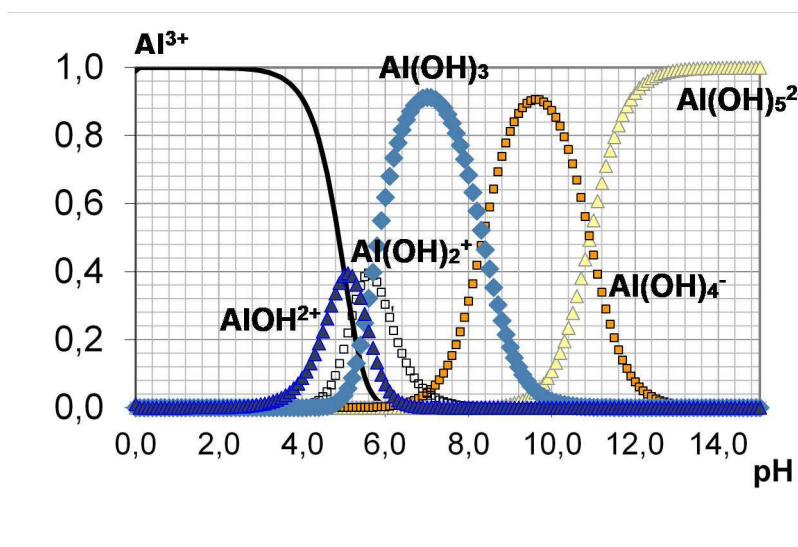


Figura 4.20. Distribuição de espécies do Al^{3+} em função do pH.

Nos valores de pH extremos a cinética de remoção dos agrotóxicos foi rápida (Figura 4.18) não sendo possível observar o efeito da concentração dos agrotóxicos no processo de remoção. Entretanto, ao excluir estes ensaios é possível notar que a taxa de degradação da parationa metílica e do clorpirrifós é inversamente proporcional a concentração do agrotóxico (Figuras 4.19 (D) e 4.19 (E)). O termo linear da concentração do agrotóxico nos modelos obtidos e consequentemente a superfície de resposta confirmam este comportamento.

Para o difenoconazol, o modelo indicou que sua degradação é favorecida em valores mais baixos de pH e menores concentrações do agrotóxico (região vermelha escura Fig. 4.19 (C)). Esse mesmo comportamento é observado quando se analisa os ensaios detalhadamente (Fig 4.19 (F)); com a taxa de degradação apresentando um comportamento não linear.

Os resultados dos experimentos controles indicaram que os agrotóxicos são estáveis em meio fortemente ácido, tanto na ausência como na presença de H₂O₂ (Figura 4.21 (A) e (C)). Em excesso de OH⁻, apenas o clorpirifós se mostrou levemente instável (na ausência de H₂O₂) (Figura 4.21 (B)). Total degradação (abaixo do limite de detecção do método) foi observada para a parationa metílica e para o clorpirifós, quando adicionado H₂O₂ em condições básicas (Figura 4.21 (B)). Em meio alcalino, o H₂O₂ se decompõe mais rapidamente gerando íons peridroxila (nucleófilo forte pode atacar contaminantes com grupos funcionais deficientes de elétrons) através da reação 8 (GONÇALVES, 2004; PETRI *et al.*, 2011). Segundo GALBACS & CZÁNI (1983) uma taxa máxima de decomposição é alcançada na faixa de pH 11 - 12.



Os resultados não são conclusivos para estabelecer o mecanismo de degradação em meio alcalino, mas observou-se que na presença do peróxido de hidrogênio e na presença de Al(zv) (Figura 4.22) os resultados indicam que o uso do Al(zv) é mais vantajoso visto que, apesar de pequena (40%), observou-se uma degradação para o difenoconazol.

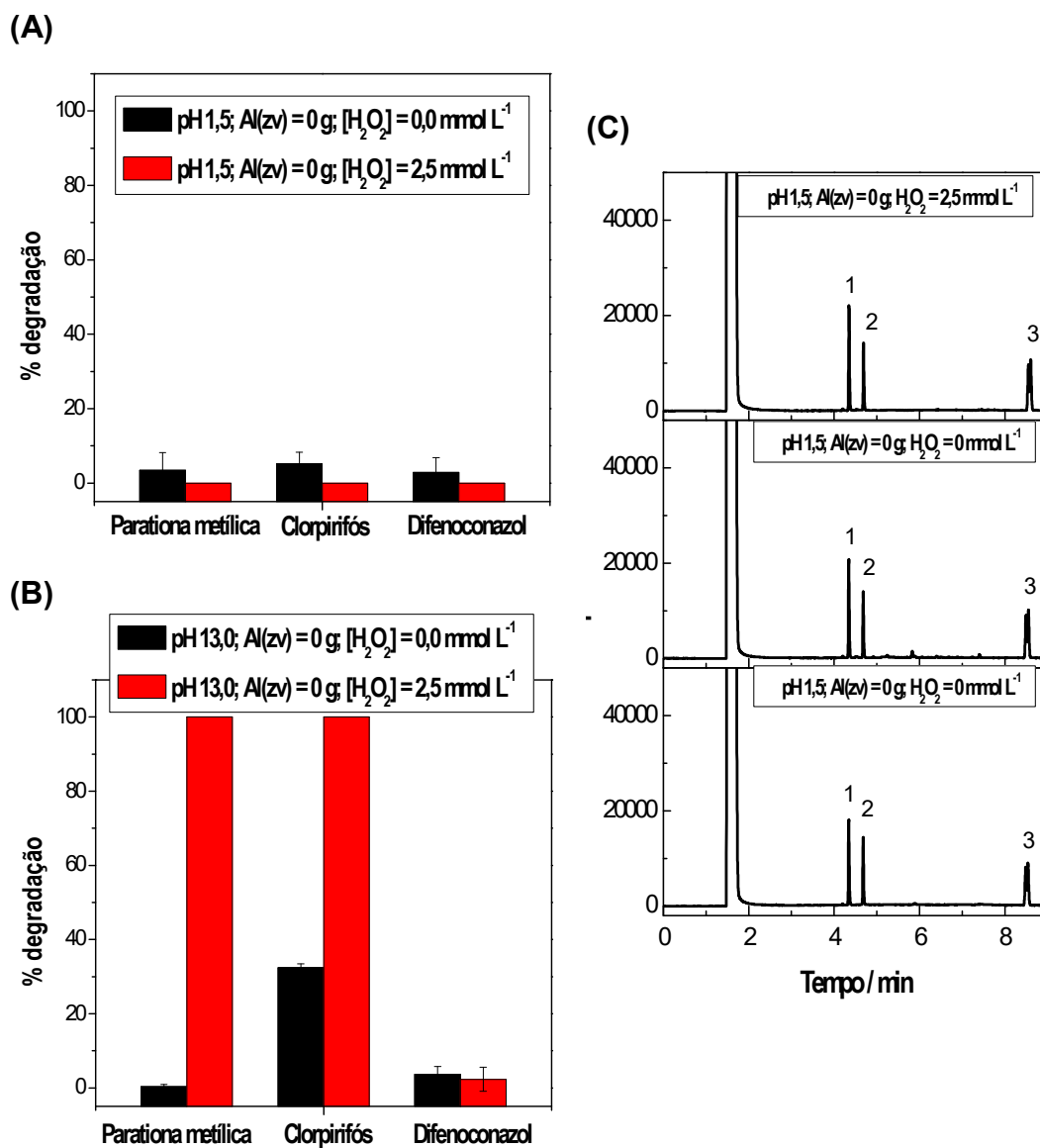


Figura 4.21. Estabilidade dos agrotóxicos parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol na ausência de Al(vz) em condições extremamente (A e C(1- parationa metílica, 2- clorpirifós, 3- difenoconazol)) ácida e (B) básica.

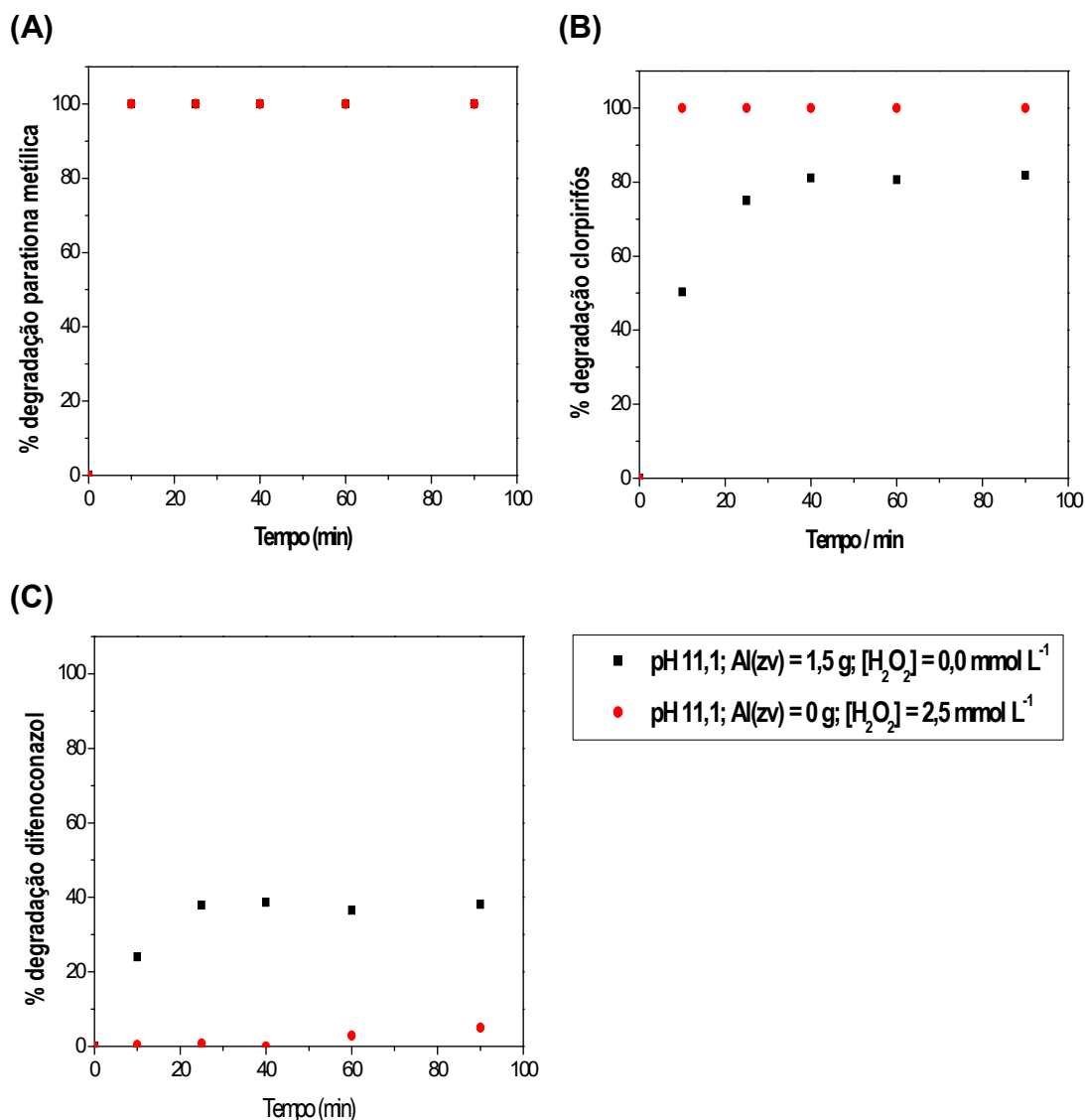


Figura 4.22. Porcentagens de degradação da (A) parationa metílica, (B) clorpirifós e (C) difenoconazol na presença de Al(zv) ou peróxido de hidrogênio em meio básico.

4.4. Identificação de produtos da reação de degradação dos agrotóxicos por GC-MS

Na Figura 4.23 é apresentado o cromatograma e o espectro de massas do produto de degradação do clorpirifós, clorpirifós oxon, identificado em um extrato da solução aquosa dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol a 1 mg L⁻¹, tratada com 1,5 g de Al(zv) em pH 1,5 por 60

minutos. O produto de degradação identificado, confirma que a remoção dos agrotóxicos não ocorreu por adsorção à superfície do Al(vz).

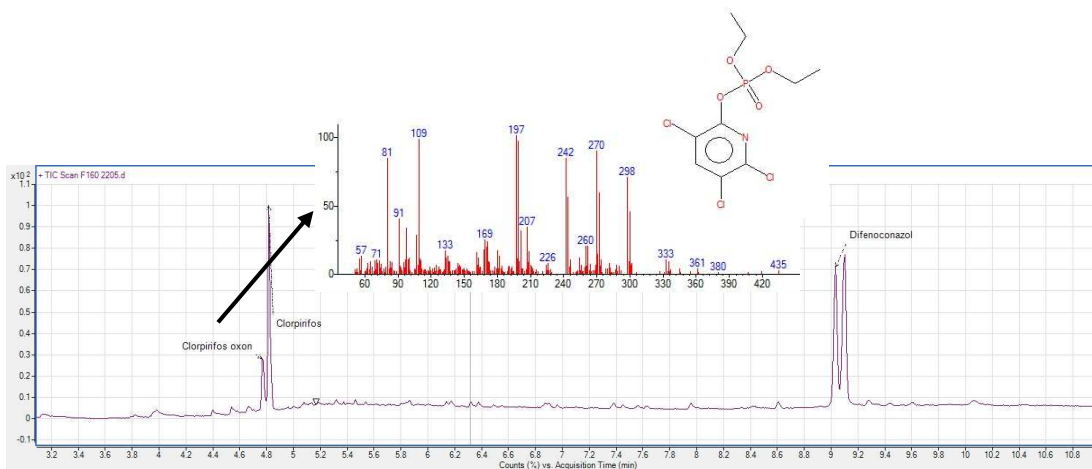


Figura 4.23. Cromatograma e espectro de massas do produto de degradação do clorpirifós, clorpirifós oxon, identificado durante o processo de degradação dos agrotóxicos por Al(vz).

5. CONCLUSÃO

O processo de remoção simultânea dos agrotóxicos parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol de soluções aquosas por Al(zv) apresentou resultados satisfatórios.

Os fatores tempo de lavagem ácida, para o pré-tratamento do Al(zv) em pó e o pH da solução apresentaram efeitos importantes na remoção dos agrotóxicos. Com maior tempo de ativação (90 min), 3 g L⁻¹ de Al(zv), pH da solução 1,5 e presença de peróxido de hidrogênio (2,5 mmol L⁻¹), atingiu-se simultaneamente cerca de 100% de degradação dos agrotóxicos. Em pH mais elevado (13) resultado semelhante foi obtido para a parationa metílica e o clorpirifós.

Dessa forma, pode-se considerar este processo como uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas com agrotóxicos. Destacando a necessidade do tratamento do resíduo de Al³⁺ ser realizado concomitantemente.

CONCLUSÃO GERAL

Neste estudo um novo método de degradação/descoloração do corante orange G foi proposto. Óxidos de manganês, do tipo birnessita e pirolusita, sem auxílio da temperatura e nenhum outro reagente químico, foram capazes de degradar/descolorir aproximadamente 100% do corante (10 mg L^{-1} , pH 2,0) em apenas 30 minutos de agitação. Os óxidos de manganês são estáveis e não são tóxicos sendo, portanto, um método vantajoso para tratamento de água com resíduos deste composto. Esta capacidade de remoção dos óxidos de manganês não foi observada para agrotóxicos.

Já na remoção simultânea dos agrotóxicos, parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol da água por Al(vz), o pré-tratamento do Al(zv) em pó e o pH da solução apresentaram efeitos importantes na remoção dos agrotóxicos. Atingiu-se simultaneamente cerca de 100% de degradação dos agrotóxicos (1 mg L^{-1}) com 90 min de ativação do Al(zv) (3 g L^{-1}), pH da solução 1,5 na presença de peróxido de hidrogênio ($2,5 \text{ mmol L}^{-1}$).

Os processos de remoção de poluentes orgânicos da água empregando óxidos de manganês e degradação de agrotóxicos em soluções aquosas por Al(zv) são processos novos e ainda carente de estudos. Faz-se necessário a continuidade de pesquisas em ambas as áreas para um maior entendimento dos sistemas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, S.; TYAGI, I.; GUPTA, V. K.; DEHGHANI, M. H.; BAGHERI, A.; YETIMEZSOY, K.; AMRAME, A.; HEIBATI, B.; RODRIGUEZ-COUTO, S. Degradation of azinphos-methyl and chlorpyrifos from aqueous solutions by ultrasound treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 1237-1242, 2016.

ALMEIDA, C. A. **Desenvolvimento de método espectrofotométrico inverso para determinação de citrato e aplicação em sistema de liberação**. 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.ANVISA.gov.br/registros-eautorizacoes/agrotoxicos/produtos/mo-nografia-de-agrotoxicos/autorizadas>>. Acesso em: março de 2017a.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Reavaliação de agrotóxicos - Resolução RDC nº 10/2008**. Brasília, DF, 2012. Disponível em: <<http://portal.ANVISA.gov.br/>>. Acesso em: março de 2017.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em:<<http://portal.ANVISA.gov.br>>. Acesso em: março de 2017b.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 18, p. 7130-7135, 2009.

CHENG, Z.; FU, F.; PANG, Y.; TANG, B.; LU, J. Removal of phenol by acid-washed zero-valent aluminium in the presence of H₂O₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 284-290, 2015.

DERBALAH, A.; ISMAIL, A.; SHAHEEN, S. Monitoring of organophosphorus pesticides and remediation technologies of the frequently detected compound (chlorpyrifos) in drinking water. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 15, n. 3, p. 25-34, 2013.

DRAPER, N.R., SMITH, H. **Applied Regression Analysis (Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics)**, 1966.

GALBÁCS, Z. M.; CSÁNYI, L. J. Alkali induced decomposition of hydrogen peroxide. **Journal of Chemical Society - Dalton Transaction**, , p. 2353-2357, 1983.

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B. DE; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, vol. 37, n. 7, p.1199-1208, 2013.

GONÇALVES, A. C. **Tratamento de efluentes contendo cianeto livre através do sistema H₂O₂/UV**. 2004. 206 f. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2004.

HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R. DE; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F. DE. Otimização, validação e aplicação de método para determinação da concentração Residual de difenoconazol em morangos após múltiplas aplicações. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p.153-157, 2014.

ISMAIL, M.; KHAN, H. M.; SAYED, M.; COOPER, W. J. Advanced oxidation for the treatment of chlorpyrifos in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 93, n. 4, p. 645-651, 2013.

LEITE, N. B. **Contribuição eletrostática e não eletrostática na interação de peptídeos líticos com membranas modelo**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Biofísica Molecular). Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, SP. 2010.

LIEN, H.-L.; YU, C. C.; LEE, Y.-C. Perchlorate removal by acidified zero-valent aluminum and aluminum hydroxide. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 888-893, 2010.

LIN, K.; CAI, J.; SUNA, J.; XUEB, X. Removal of 2,4-dichlorophenol by aluminium/O₂/acid system. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.88, p.2181-2187, 2013.

LIU, W., ZHANG, H.; CAO, B.; LIN, K.; GAN, J. Oxidative removal of bisphenol A using zero valent aluminum-acid system. **Water Research**, v. 45, n. 4, p. 1872-1878, 2011.

MARQUES, M. N.; COTRIM, M. B.; PIRES, M. A. F.; FILHO, O. B. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1171-1178, 2007.

MEIER, P.C., ZUND, R.E. **Statistical Methods in Analytical Chemistry**. 2ª edição, 1993.

NAKANO, V.E.; ROCHA, S.B.; LEMES, V.R.R.; KIMURA, I.A.; KUSSUMI, T.A.; OLIVEIRA, M.C.C.; RIBEIRO, R.A.; TORRE, P.P.; FARIA, A.L.R.; WALDHELM, K.C.; NASCIMENTO, S. Método multirresíduo de agrotóxicos organofosforados. **Revista Banas Qualidade**, p.110-117, 2015.

ÖZKARA, A.; AKYIL, D.; KONUK, M. **Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species**. In Tech. 2016. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/environmental-health-risk-hazardous-factors-to-living-species>>. Acesso em: março de 2017.

PARA/ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos. **Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <<http://portal.ANVISA.gov.br/>>. Acesso em: março de 2017.

PETRI, B. G.; WATTS, R. J.; TEEL, A. L.; HULING, S. G.; BROWN, R. A. Fundamentals of isco using hydrogen peroxide. Chapter 2. **In situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**, 2011.

PIMENTA, G. G.; QUEIROZ, M. E. L. R. DE; VICTOR, R. P. D.; NORONHA, L. M.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F. DE; HELENO, F. F. DLLME-GC/ECD Method for the Residual Analysis of Parathion-Methyl and its Application in the Study of the UV-Photodegradation Process. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p.1-9, 2017.

REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxico. **Química Nova**. vol. 37, n. 7, p. 1199-1208, 2014.

ROCHA, C. C. DA. **Degradação do brometo de etídio em solução aquosa via ozonização**. 2014. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2014.

SAINI, R.; RAGHUNATH, C. V; PANDEY, P.; KUMAR, P. Optimization of Fenton oxidation for the removal of methyl parathion in aqueous solution. **Perspectives in Science**, v. 8, p. 670-672, 2016.

SARMENTO, A. P. **Uso do processo Fenton modificado para a degradação de compostos orgânicos**. 2013. 132 f. Tese (Tese em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2013.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; ZHENG, K.; YE, X. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 533-539, 2010.

ZHANG, H.; CAO, B., LIU, W., LIN, K., FENG, J. Oxidative removal of acetaminophen using zero valent aluminum-acid system: Efficacy, influencing factors, and reaction mechanism. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 2, p. 314-319, 2012.