

MARIANE FREITAS OURIQUE

**ESTUDO COMPARATIVO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO
DIRETO POR NANOMATERIAIS À BASE DE Fe, Cu e Fe/Cu**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

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

T

O93e
2017

Ourique, Mariane Freitas, 1992-

Estudo comparativo da degradação do corante preto direto
por nanomateriais à base de Fe, Cu e Fe/Cu / Mariane Freitas
Ourique. – Viçosa, MG, 2017.

xv, 89f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.80-89.

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas. 3. Cobre. 4. Ferro.
5. Corantes. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
II. Título.


CDD 22 ed. 620.5

MARIANE FREITAS OURIQUE

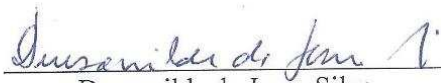
**ESTUDO COMPARATIVO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO
DIRETO POR NANOMATERIAIS À BASE DE Fe, Cu e Fe/Cu**

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

APROVADA: 14 de julho de 2017.



Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz



Deusanilde de Jesus Silva



André Fernando de Oliveira
(Coorientador)



Renata Pereira Lopes Moreira
(Orientadora)

DEDICATÓRIA

**Aos meus queridos pais, Rosete e Admar,
por possibilitarem a realização de mais um sonho,
e por estarem presentes nos momentos mais necessários.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente e acima de tudo, agradeço a Deus, por Sua vontade ter coincidido com a minha e por não ter desistido de mim quando eu fraquejei, por ter me levantado quando eu desanimei e por ter me dado forças para seguir e finalizar esse trabalho. Sem Ele, nada teria se concretizado.

Aos meus pais, sempre dispostos a contribuir no que fosse necessário para alcançar meus objetivos e por todo apoio, amor e compreensão pela falta do dia a dia.

Ao Anselmo, por estar sempre do meu lado, pelo incentivo e paciência nos momentos mais difíceis.

À toda minha família, pelas orações e apoio incondicional.

Aos meus amigos, por tornarem essa caminhada mais leve.

À professora Dr^a. Renata por toda paciência, incentivo, ensinamentos e por não ter medido esforços para sempre me orientar da melhor maneira possível.

Ao professor Dr. André Fernando, por toda informação cedida e por todas sugestões, conselhos, correções e contribuições.

Às professoras Dr^a Maria Eliana e Dr^a Deusanilde, por terem aceitado participar do trabalho e por toda colaboração para melhora do mesmo.

Aos colegas de laboratório, pela boa convivência e ajuda, quando necessário.

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

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade da realização desse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo oferecimento da bolsa.

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

E a todos, que contribuíram de alguma forma, na realização e finalização do trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELA	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo Geral.....	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Resíduos Industriais	5
3.2. Efluentes das Indústrias têxteis.....	5
3.2.1. Corantes têxteis	6
3.3. Tratamento de efluentes utilizados pelas indústrias têxteis	8
3.3.1. Tratamentos físico-químicos	9
3.3.1.1. Adsorção.....	9
3.3.1.2. Coagulação e floculação química (CQ).....	9
3.3.1.3. Eletrocoagulação (EC).....	10
3.3.2. Tratamento biológico	12
3.3.3. Processos oxidativos avançados	13
3.3.4. Processos de tratamento utilizando nanopartículas metálicas e bimetálicas	15
3.3.4.1. Nanopartículas de Ferro (NPs Fe)	16
3.3.4.2. Nanopartículas de Cobre (NPs Cu)	21
3.3.4.3. Nanopartículas Bimetálicas de Fe/Cu (NPs Fe/Cu)	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Padrões e reagentes	27
4.2. Preparo de soluções	27
4.3. Equipamentos.....	28
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	28
4.3.2. Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama	28
4.3.3. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FT-IR)	29

4.3.4. Monitoramento da degradação do corante preto direto.....	29
4.4. Síntese dos nanomateriais.....	30
4.4.1. Síntese de nanopartículas de Fe de valência zero.....	30
4.4.2. Síntese de nanopartículas de Cu de valência zero.....	31
4.4.3. Síntese de nanopartículas bimetálicas de Fe/Cu.....	31
4.5. Degradação do corante preto direto pelas nanopartículas de Fe, Cu e Fe/Cu.....	31
4.5.1. Experimento geral de degradação.....	31
4.5.2. Ensaio de degradação na presença de álcool t-butílico (TBA) e EDTA.....	31
4.5.3. Ensaio de degradação sob condições anóxicas e condições óxicas com e sem borbulhamento de ar atmosférico.....	32
4.5.4. Influência da dose das NPs sobre a degradação do corante preto direto.....	32
4.5.5. Estudo da influência de Fe (II), Fe (III), Cu (I) e Cu (II) na remoção do corante preto direto.....	32
4.5.6. Ensaio de dessorção.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1. Caracterização do corante têxtil preto direto.....	34
5.2. Degradação do corante preto direto por NPs Fe.....	36
5.2.1. Caracterização das NPs Fe.....	36
5.2.2. Efeito da dose de NPs Fe na degradação/remoção do corante preto direto.....	38
5.2.3. Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Fe sob condições anóxicas e óxicas com e sem borbulhamento de ar atmosférico.....	42
5.2.4. Degradação/remoção do corante preto direto pelas NPs Fe na presença de sequestradores de radicais hidroxila.....	44
5.2.5. Degradação/remoção do corante preto direto pelas NPs Fe na presença de EDTA.....	45
5.2.6. Efeito das espécies de Fe (II) na remoção do corante preto direto... ..	46
5.2.7. Efeito das espécies de Fe (III) na remoção do corante preto direto . ..	48
5.2.8. Ensaio de dessorção das NPs Fe.....	49
5.2.9. Análise de Infravermelho das NPs Fe antes e após os ensaios de degradação do corante preto direto.....	50
5.2.10. Conclusão.....	51
5.3. Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Cu.....	53
5.3.1. Caracterização das NPs Cu.....	53
5.3.2. Efeito da dose de NPs Cu na degradação/remoção do corante preto direto.....	54

5.3.3.	Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Cu sob condições anóxicas e óxicas com e sem borbulhamento de ar atmosférico	58
5.3.4.	Degradação/remoção do corante preto direto pelas NPs Cu na presença de sequestradores de radicais hidroxila	59
5.3.5.	Degradação/remoção do corante preto direto pelas NPs Cu na presença de EDTA	60
5.3.6.	Efeito das espécies de Cu (I) na degradação/remoção do corante preto direto	61
5.3.7.	Efeito das espécies de Cu (II) na remoção do corante preto direto	61
5.3.8.	Ensaio de dessorção das NPs Cu	62
5.3.9.	Análise de Infravermelho das NPs Cu antes e após ensaios de degradação do corante preto direto	63
5.3.10.	Conclusão	65
5.4.	Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Fe/Cu	66
5.4.1.	Caracterização das NPs Fe/Cu	66
5.4.2.	Efeito da dose de NPs Fe/Cu na degradação/remoção do corante preto direto	67
5.4.3.	Degradação do corante preto direto por NPs Fe/Cu sob condições anóxicas e óxicas com e sem borbulhamento de ar atmosférico	70
5.4.4.	Degradação do corante preto direto por NPs Fe/Cu na presença de sequestradores de radicais hidroxila	71
5.4.5.	Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Fe/Cu na presença de EDTA	72
5.4.6.	Ensaio de dessorção das NPs Fe/Cu	73
5.4.7.	Análise de Infravermelho das NPs Fe/Cu antes e após ensaios de degradação do corante preto direto	74
5.4.8.	Conclusão	75
6.	CONCLUSÃO GERAL	77
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	79
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE ABREVIATURAS

ANA – Agência Nacional das Águas
CCD – Dispositivo de Carga Acoplada
CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CQ – Coagulação Química
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
E⁰ – Potencial Padrão de Redução
EAM – Espectrofotometria de Absorção Molecular
EC – Eletrocoagulação
EDS – Energia Dispersiva de Raios X
EDTA – Ácidoetilenodiamino Tetracético
EPA – Agência de Proteção Ambiental (do inglês *Environmental Protection Agency*)
ETA – Estação de Tratamento de Água
FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa
IV – Infravermelho
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NP – Nanopartícula
NPs Fe, NPs Cu – Nanopartículas de ferro, nanopartículas de cobre
NPs Fe/Cu – Nanopartículas de ferro e cobre
NPB – Nanopartícula Bimetálica
OMS – Organização Mundial da Saúde
pH – Potencial Hidrogeniônico
POA – Processo Oxidativo Avançado
TBA – Álcool terc-Butílico
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais
UFV – Universidade Federal de Viçosa
USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*)
UV – Ultravioleta
Vis – Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas resumidas do processo produtivo de uma indústria têxtil. Fonte: Adaptado de [13].	5
Figura 2. Diferentes estruturas moleculares do corante azo preto direto.	7
Figura 3. Diagramas de distribuição de espécies de sistemas ácido-base de Bronsted obtidos pela planilha AlfaDist_4 [46]: (A) sistema Fe (II): α_0 Fe^{2+} ; α_1 FeOH^+ ; α_2 Fe(OH)_2 ; α_3 Fe(OH)_3^- ; (B) sistema Fe (III): α_0 Fe^{3+} ; α_1 FeOH^{2+} ; α_2 Fe(OH)_2^+ ; α_3 Fe(OH)_3 ; α_4 Fe(OH)_4^- .	19
Figura 4. Estrutura <i>core-shell</i> das NPs Fe, incluindo os possíveis mecanismos de remoção de poluentes. Adaptado de [41].	20
Figura 5. Esquema ilustrativo do procedimento de dessorção realizado com o material sólido obtido após degradação do corante pelas NPs.	33
Figura 6. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis do corante preto direto em diferentes valores de pH. Concentração do corante igual a 20 mg L^{-1} .	34
Figura 7. (A) Titulação de $100,00 \text{ mL}$ do corante $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{HCl } 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Titulação reversa do corante $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{HCl } 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (da titulação em A) com $\text{NaOH } 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.	35
Figura 8. Espectro Infravermelho do corante preto direto.	36
Figura 9. A) Fotomicrografia das NPs Fe por Microscopia Eletrônica de Varredura com aproximação de (A) 15.000 e (B) 200.000 vezes.	36
Figura 10. Espectro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS) das NPs Fe.	37
Figura 11. A) Efeito da dose de NPs Fe na degradação do corante preto direto. Doses: (■) $0,250 \text{ g L}^{-1}$, (●) $0,375 \text{ g L}^{-1}$, (▲) $0,500 \text{ g L}^{-1}$ e (▼) $1,000 \text{ g L}^{-1}$. Condições da reação: 200 mL de corante 20 mg L^{-1} e monitoramento no comprimento de onda de 600 nm .	38
Figura 12. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da degradação do corante preto direto por NPs Fe; (A) Dose $0,5 \text{ g L}^{-1}$ (B) Dose $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L^{-1} . As setas mostram o comportamento das absorbâncias com o passar do tempo.	39
Figura 13. A) Gráfico de linearização para cinética de pseudo-primeira ordem; Doses: (■) $0,250 \text{ g L}^{-1}$, (●) $0,375 \text{ g L}^{-1}$, (▲) $0,500 \text{ g L}^{-1}$ e (▼) $1,000 \text{ g L}^{-1}$; B) Comportamento das constantes de velocidade da 1ª e 2ª região do gráfico de linearização (em A) em função	

da dose. Condições da reação: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ e monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	40
Figura 14. Modelo inicial do comportamento das NPs Fe em solução frente à degradação do corante preto direto.....	41
Figura 15. Degradação do corante preto direto por NPs Fe sob (■) condições óxicas com borbulhamento e (▲) sem borbulhamento de ar atmosférico e (●) condições anóxicas com borbulhamento de nitrogênio. Condições reacionais: 50 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 0,5 g L ⁻¹ NPs Fe, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	43
Figura 16. Degradação do corante preto direto por NPs Fe na (●) presença e (■) ausência de TBA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 1,0 g L ⁻¹ NPs Fe, concentração de TBA igual a 10 mmol L ⁻¹ , monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	44
Figura 17. Degradação do corante preto direto por NPs Fe na (●) presença e (■) ausência de EDTA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 0,5 g L ⁻¹ NPs Fe, concentração de EDTA igual a 8,64.10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	45
Figura 18. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções de Fe (II) em diferentes concentrações na (A) ausência e na (B) presença de solução do corante preto direto. Condições reacionais: 50 mL corante 20 mg L ⁻¹ , alíquotas retiradas após 5 min com posterior ajuste de pH para faixa de 8,0 a 9,0.....	47
Figura 19. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções de Fe (III) em diferentes concentrações na (A) ausência e na (B) presença de solução do corante preto direto. Condições reacionais: 50 mL corante 20 mg L ⁻¹ , alíquotas retiradas após 5 min com posterior ajuste de pH para faixa de 8 a 9.....	48
Figura 20. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções dessorvidas das NPs Fe após ensaios de degradação/remoção. (A) em meio ácido, soluções de: H ₂ SO ₄ a 2,0 mol L ⁻¹ e (B) em meio básico: NaOH 1,0 mol L ⁻¹	49
Figura 21. Espectros no Infravermelho (A) das NPs Fe antes da reação; (B) do corante preto direto, (C) das NPs Fe após reação com corante.....	51
Figura 22. Fotomicrografia das NPs Cu por Microscopia Eletrônica de Varredura aproximada de A) 10.000 e B) 500.000 vezes.....	53
Figura 23. Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NPs Cu.	54

Figura 24. Efeito da dose de NPs Cu na degradação do corante preto direto. Doses: (■) 0,250 g L ⁻¹ , (●) 0,375 g L ⁻¹ , (▲) 0,500 g L ⁻¹ e (▼) 1,000 g L ⁻¹ . Condições da reação: 200 mL corante 20 mg L ⁻¹ , e monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	55
Figura 25. (A) Espectros de absorção molecular na região do UV/Vis da degradação do corante preto direto por NPs Cu na dose de 1,0 g L ⁻¹ ; B) Curva cinética referente à degradação do corante preto direto por NPs Cu na dose de 1,0 g L ⁻¹ . Condições da reação: 200 mL corante 20 mg L ⁻¹ , e monitoramento no comprimento de onda de 600 nm. A seta em A mostra a absorbância da solução com o passar do tempo.....	55
Figura 26. Modelo inicial do comportamento das NPs Cu em solução frente à degradação do corante preto direto.....	56
Figura 27. Curvas cinéticas dos picos em (■) 477, (▲) 500 e (●) 587 nm observados no espectro da degradação do corante pelas NPs Cu (Figura 25A). Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 1,0 g L ⁻¹ NPs Cu, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	57
Figura 28. Degradação do corante preto direto por NPs Cu sob (■) condições óxicas com borbulhamento e (▲) sem borbulhamento de ar atmosférico e (●) condições anóxicas com borbulhamento de nitrogênio. Condições reacionais: 50 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 1,0 g L ⁻¹ NPs Cu, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.....	58
Figura 29. Degradação do corante preto direto por NPs Cu na (●) presença e (■) ausência de TBA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 1,0 g L ⁻¹ NPs Cu, concentração de TBA igual a 10 mmol L ⁻¹ , monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	59
Figura 30. Degradação do corante preto direto por NPs de Cu na (●) presença e (■) ausência de EDTA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 0,5 g L ⁻¹ NPs Cu, concentração de EDTA igual a 8,64 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	60
Figura 31. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da solução do corante preto direto na presença de 1,28 g de óxido de cobre (I). Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ . A seta indica a diminuição da absorbância da solução com o passar do tempo.	61
Figura 32. Espectros de absorção molecular na região do UV/Vis de soluções de Cu (II) em diferentes concentrações na (A) ausência e na (B) presença de solução do corante	

preto direto. Condições reacionais: 50 mL corante 20 mg L ⁻¹ , alíquotas retiradas após 5 min com posterior ajuste de pH para faixa de 6,5 a 7,5.	62
Figura 33. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções dessorvidas das NPs Cu após ensaios de degradação/remoção. (A) em meio ácido, soluções de: H ₂ SO ₄ e HNO ₃ a 2,0 mol L ⁻¹ e (B) em meio básico: NaOH 1,0 mol L ⁻¹	63
Figura 34. Espectros no Infravermelho (A) das NPs Cu antes da reação; (B) do corante preto direto, (C) das NPs Cu após reação com corante, (D) das NPs Cu dessorvidas com NaOH.....	64
Figura 35. Fotomicrografia das NPs de Fe/Cu por Microscopia Eletrônica de Varredura aproximada de A) 5.000 e B) 75.000 vezes.....	66
Figura 36. Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NPs Fe/Cu.....	67
Figura 37. Espectro de absorção molecular UV/Vis da degradação do corante preto direto por NPs de Fe/Cu. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 1,0 g L ⁻¹ NPs Fe/Cu. As setas mostram o comportamento das absorbâncias com o passar do tempo.	68
Figura 38. (A) Efeito da dose de NPs Fe/Cu na degradação do corante preto direto; (B) Curvas cinéticas referentes à degradação do corante preto direto por NPs Fe/Cu. Doses: (■) 0,250 g L ⁻¹ , (●) 0,375 g L ⁻¹ , (▲) 0,500 g L ⁻¹ e (▼) 1,000 g L ⁻¹ . Condições da reação: 200 mL corante 20 mg L ⁻¹ , monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	69
Figura 39. Modelo proposto para NPs Fe/Cu frente à degradação do corante preto direto, indicando as três etapas da reação.	70
Figura 40. Degradação do corante preto direto por NPs de Fe/Cu sob (■) condições óxicas com borbulhamento e (▲) sem borbulhamento de ar atmosférico e (●) condições anóxicas com borbulhamento de nitrogênio. Condições reacionais: 50 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 0,5 g L ⁻¹ NPs Fe/Cu, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	71
Figura 41. Degradação do corante preto direto por NPs Fe/Cu na (●) presença e (■) ausência de TBA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 1,0 g L ⁻¹ NPs Fe/Cu, concentração de TBA igual a 10 mmol L ⁻¹ , monitoramento no comprimento de onda de 600nm.	72

Figura 42. Degradação do corante preto direto por NPs de Fe/Cu na (●) presença e (■) ausência de EDTA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L ⁻¹ , dose 0,5 g L ⁻¹ NPs Fe/Cu, concentração de EDTA igual a 8,64.10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.	73
Figura 43. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções dessorvidas das NPs de Fe/Cu após ensaios de degradação/remoção (A) em meio ácido, solução de HNO ₃ a 2,0 mol L ⁻¹ e (B) em meio básico: NaOH 1,0 mol L ⁻¹	74
Figura 44. Espectros no Infravermelho (A) das NPs Fe/Cu antes da reação; (B) do corante preto direto, (C) das NPs Fe/Cu após reação com corante; (D) das NPs Fe/Cu após dessorção com NaOH.	75

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Porcentagem de degradação/remoção do corante preto direto, em dez minutos de reação, por NPs de Fe, NPs Cu e NPs Fe/Cu, em diferentes doses	68
---	----

RESUMO

OURIQUE, Mariane Freitas, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2017. **Estudo comparativo da degradação do corante preto direto por nanomateriais à base de Fe, Cu e Fe/Cu.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientador: André Fernando de Oliveira.

Neste trabalho estudou-se os mecanismos envolvidos na degradação do corante preto direto por nanopartículas monometálicas de Fe (NPs Fe) e de Cu (NPs Cu) e bimetálicas de Fe/Cu (NPs Fe/Cu). Os nanomateriais foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, os quais possuíam forma esférica e diâmetro inferior a 100nm. Nas NPs Fe e de Cu foi encontrado um teor (m/m) mínimo de 33% de Fe e 114% de Cu, e nas NPs Fe/Cu o teor de Fe e Cu foi de 33,5% e 10%, respectivamente. Para uma concentração fixa do corante (200 mL, 20 mg L⁻¹), obteve-se uma maior degradação com o aumento da dose de NPs, para os três materiais. Estudos cinéticos envolvendo as NPs Fe e de Cu apresentaram duas etapas de degradação, sendo a última associada à passivação do material. Para as NPs Fe/Cu foram observadas três regiões, as duas primeiras relacionadas às espécies de Cu e a última associada à Fe. O efeito sinérgico entre os dois metais foi observado na reação com NPs Fe/Cu, que degradaram o corante de maneira mais eficiente e superior às monometálicas. Estudos sob condições anóxicas e óxicas apresentaram taxas de degradação, respectivamente, de 100 e 30% para NPs de Fe; 90 e 50% para NPs Fe/Cu e 40% em ambas reações para NPs Cu, indicando um mecanismo de degradação *via* processo redutivo, também confirmado em ensaios na presença de álcool t-butílico (10 mmol L⁻¹). A adição de EDTA (8,64.10⁻³ mol L⁻¹) ao sistema, para 0,5 g L⁻¹ de NPs, provocou queda na taxa de degradação do corante pelos três materiais, sugerindo que os íons advindos da oxidação das NPs participavam da reação. Tais resultados foram comprovados por experimentos efetuados na presença de Fe (II), Fe (III), Cu (I) e Cu (II), os quais promoveram descoloração da solução. A solução dessorvida, obtida do material sólido após degradação, foi analisada por Espectrofotometria de Absorção Molecular, cujo espectro indicou a adsorção dos produtos de degradação no material, resultados comprovados por análises de Infravermelho. Com as informações obtidas, foram propostos modelos do comportamento de cada NP, que se baseiam em processos redutivos de degradação pelas NPs e remoção física dos produtos de degradação *via* fenômenos de adsorção.

ABSTRACT

OURIQUE, Mariane Freitas, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2017. **Comparative study of direct black dye degradation by Fe, Cu and Fe/Cu nanomaterials.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-adviser: André Fernando de Oliveira.

In this work it was studied the mechanisms involved in the degradation of a black dye through monometallic nanoparticles of Fe (NPs Fe) and Cu (NPs Cu) and bimetallic of Fe/Cu (NPs Fe/Cu). The nanomaterials were characterized through *Scanning Electron Microscope (SEM)*, which contained spherical shape and size below a 100 nm. The minimum content of metals detected was 33% (m/m) of Fe in NPs Fe, 114% (m/m) of Cu in NPs Cu and 33,5% and 10% (m/m) of Fe and Cu, respectively, in the NPs Fe/Cu. In a fixed concentration of the dye (200 mL, 20 mg L⁻¹), it was observed a larger degradation with the increasing of NPs doses in the three materials studied. Kinetics researches involving the NPs Fe and NPs Cu showed two phases of degradation, being the last one connected to the passivation of the material. Three regions were observed to NPs Fe/Cu, the two first were related to the Cu species and the last one to Fe species. The synergic effect between these two metals was observed in the reaction with NPs Fe/Cu, which promoted efficiency and kinetics degradation of the dye higher than the correspondent monometallic NP. Studies over oxides and anoxic conditions presented degradation rates of 100 and 30% for NPs Fe, 90 and 50% for NPs Fe/Cu, respectively, and 40% in both reactions for NPs Cu, showing a degradation mechanism through reductive process which was also confirmed in a test with T-butyl alcohol (10 mmol L⁻¹). The addition of EDTA (8,64.10⁻³ mol L⁻¹) to the system, to 0,5 g L⁻¹ of NPs, caused a reduction of the dye degradation to the three materials, suggesting that the ions from the oxidation of NPs were participating in the reaction. These results were proved by experiments with the Fe (II), Fe (III), Cu (I) and Cu (II) presence, which promoted the discoloration of the solution. Assays of desorption were performed with the NPs after degradation. The desorbed solution was analyzed by Molecular Absorption Spectrophotometry, whose spectrum indicated the adsorption of the products of degradation in the material and the results were proved through Infrared analysis. Using all the collected data, were designed models of each NP's behavior, which are based on the degradation reductive processes through NPs and the physical removal of the degradation products through adsorption phenomenon.

1. INTRODUÇÃO

Os processos produtivos ganharam espaço considerável a partir da Revolução Industrial e se tornaram essenciais para atender as necessidades de uma população em crescente expansão. Com isso, técnicas de exploração de recursos naturais e de processamento de matérias-primas foram desenvolvidas de forma intensa e rápida, gerando vários problemas ambientais devido à ação antrópica indevida [1]. Dentre estes, encontram-se o desmatamento, a impermeabilização de solos pelo emprego inadequado de defensivos agrícolas, a poluição atmosférica e o aquecimento global, a falta de planejamento urbano (ocupação de mananciais), além do desperdício e da contaminação de águas, os quais tem reduzido significativamente a qualidade do meio ambiente [2].

Os recursos hídricos, em particular, sofreram grandes danos nas últimas décadas devido, principalmente, ao descarte inadequado e/ou sem tratamento de efluentes industriais. Isso porque esse tipo de efluente é composto de substâncias altamente resistentes (recalcitrantes) à degradação biológica, que são nocivas e tóxicas à biota aquática, provocando, assim, sérias complicações ao meio ambiente. Com a pequena oferta de água doce disponível atualmente e cada vez mais escassa, esses fatores se tornam ainda mais alarmantes [3][4].

Para contornar essa situação, normas foram elaboradas para controlar o descarte de efluentes e a qualidade da água [5]. Em 1995, foi criado pelo governo brasileiro o Ministério do Meio Ambiente de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal e, em 1997, foi sancionada a Lei nº 9.433, a qual definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, cuja missão é a de garantir água, com padrões aceitáveis às gerações futuras. A responsabilidade de coordenar a cobrança pelo uso da água ficou para a Agência Nacional das Águas (ANA), criada em 2000, que também assegurou a aplicação das leis [4].

A Resolução CONAMA Nº 357/05 classifica os corpos d'água em classes, dispõe de diretrizes para o enquadramento dos mesmos e estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, através da definição dos valores máximos permitidos de contaminantes orgânicos e inorgânicos [6]. Assim, existem mais de 100 leis, decretos, portarias e resoluções brasileiras relacionadas às ações legais e limites ideais para o lançamento de efluentes em corpos d'água [3].

No cenário mundial, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) apresentou diretrizes para o aproveitamento de água, que têm servido de base para vários países. A Organização Mundial da Saúde (OMS), em 2006, também disponibilizou novas orientações sanitárias para o reuso de águas residuais. Já a Agência de Proteção ao Meio Ambiente da União Européia (EPA) definiu as melhores técnicas disponíveis para o tratamento de efluentes, incluindo as inovadoras e não convencionais [3].

Diante da preocupação governamental com o meio ambiente e devido à cobrança pela utilização dos recursos hídricos, de acordo com a sua finalidade e quantidade (Lei 9433/1997), o ramo industrial sentiu-se forçado a adotar uma nova postura frente ao tratamento de efluentes. Dessa forma, processos produtivos que minimizam rejeitos e novas tecnologias de remediação de poluentes começaram a ser considerados. Com isso, as indústrias cumprem a legislação, ganham competitividade e agradam também ao consumidor, que tem se interessado cada vez mais por processos e produtos ecossustentáveis. Entretanto, muitas indústrias de pequeno porte ainda não apresentam setores de tratamento de resíduos adequados, fazendo com que o impacto de despejos industriais permaneça sendo o responsável pela maior fonte de contaminação aquática [2].

Uma das tipologias industriais classificada pelo CONAMA 237/97 com elevado potencial poluidor aos corpos hídricos é a indústria têxtil, que produz grandes volume de efluentes coloridos, de alta carga orgânica, toxicidade, baixa biodegradabilidade e de composição muito variada. Devido a esses fatores, a legislação relacionada à remoção de corantes sintéticos de efluentes tem se tornado cada vez mais severa. A Polícia Ambiental do Reino Unido, por exemplo, declarou desde 1997 que nenhum produto químico sintético deve ser descartado no ambiente marinho sem tratamento [7].

Assim, há uma necessidade urgente da implementação de tecnologias ecologicamente corretas e economicamente viáveis para a depuração de uma ampla gama de resíduos, que sejam rápidas, eficientes, de baixo custo e que cumpram os limites legais estabelecidos pela legislação. Nesse contexto, os processos químicos surgem como alternativa para o tratamento de águas, dentre os quais os oxidativos, como ozonólise e sistema Fenton, e redutivos, utilizando metais de valência zero, têm apresentado resultados promissores na remoção/degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes [8][4][9].

Uma técnica relativamente nova de tratamento envolve a utilização de nanopartículas constituídas de metais de valência zero, que possuem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e químicas particulares, devido à elevada área superficial desses materiais. Suas principais aplicações são fundamentadas na prevenção à poluição, remediação de efluentes e/ou águas residuais e desenvolvimento de sensores para detecção de poluentes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente [10].

Dentre os nanomateriais, a composição bimetálica vem ganhando destaque, devido ao sinergismo apresentado pelos dois metais que a constituem, onde um deles é corrosivo, como o ferro, e o outro é mais nobre, como o cobre. Essa associação altera as características do material e aumenta significativamente a sua reatividade. Porém, pesquisas que comprovem e expliquem a razão desse sinergismo referente à melhora na degradação de compostos orgânicos são baseadas em hipóteses, muitas vezes não comprovadas. Diante disso, estudos que demonstrem a atuação de cada metal, assim como o efeito apresentado pela combinação dos mesmos no processo de degradação são essenciais, facilitando, assim, o entendimento do mecanismo da reação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo da degradação do corante preto direto por diferentes nanopartículas (Fe, Cu e Fe/Cu) e associar as informações obtidas.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar as nanopartículas de metais de valência zero de Fe, Cu e Fe/Cu;
- Caracterizar os nanomateriais sintetizados pelas técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva (EDS);
- Caracterizar o corante preto direto por Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do UV/Vis, Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR) e por Titulação Potenciométrica;
- Avaliar o efeito de diferentes doses de cada NP na degradação do corante estudado;
- Analisar a cinética da degradação do corante pelas três composições de nanopartículas;
- Propor modelos do comportamento de cada NP frente à degradação do corante preto direto através dos resultados obtidos no estudo da dose das NPs e cinética de degradação;
- Investigar a influência de diferentes espécies na degradação do corante preto direto pelas três NPs, através da aplicação de diferentes condições reacionais, como condições óxicas (O₂) e anóxicas (N₂), adição do complexante ácido etilendiaminotetracético (EDTA) e presença do álcool tert-butílico (TBA), um sequestrador de radicais hidroxilas;
- Comprovar os modelos propostos para as NPs através dos resultados da degradação do corante pelos nanomateriais em diferentes condições reacionais;
- Associar os resultados obtidos no estudo das NPs monometálicas com a composição bimetálica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduos Industriais

De acordo com a Resolução nº 430 do CONAMA [11], que dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes e estabelece limites máximos permitidos de vários compostos, um efluente industrial é caracterizado por toda descarga resultante de um processo produtivo que precisa de um método de tratamento especial antes de sua eliminação. Dentre esses, resíduos domésticos e industriais, não tratados, são os principais responsáveis pela contaminação de águas, causando agressões relevantes ao meio ambiente [11]. Nesse contexto, a indústria têxtil ganha destaque negativo, devido ao elevado volume de efluentes produzidos.

3.2. Efluentes das Indústrias têxteis

Um processo produtivo têxtil inclui várias etapas, desde a obtenção das fibras até a fase final de lavagem/confecção dos tecidos. Um esquema simplificado da produção pode ser observado na Figura 1. Cada uma dessas etapas necessita do produto produzido em uma etapa antecedente para ocorrer. No entanto, as mesmas possuem independência relativa, o que torna possível a existência tanto de empresas isoladas e especializadas em apenas um ramo quanto de empresas verticalizadas [12].

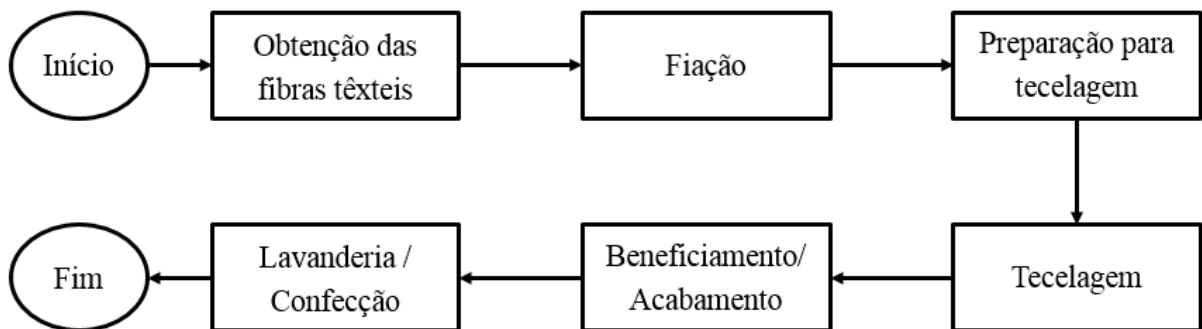


Figura 1. Etapas resumidas do processo produtivo de uma indústria têxtil. Fonte: Adaptado de [13].

Finalizada a tecelagem, o tecido precisa ser beneficiado/acabado. Esse setor tem a função de fornecer coloração parcial (estamparia) ou total (tingimento) à fibra têxtil, onde para tal são utilizados diversos tipos de corantes. A fixação do mesmo à fibra ocorre por meio de reações

e/ou interações químicas, como interações iônicas, de Van der Waals, ligação de Hidrogênio e ligações covalentes. Uma vez tingido, o tecido passa então pelo processo de lavagem em banhos correntes, onde o excesso de corante não fixado, além de outros reagentes, são eliminados [12], [14][15].

Devido à grande quantidade de água utilizada, a etapa de lavagem é também responsável por produzir o maior volume de efluentes coloridos, os quais representam a principal fonte de impacto ambiental das indústrias têxteis. Estima-se que 150 L de água são utilizados para produção de 1 kg de tecido, com descarte de 88% na forma de efluente, enquanto que os outros 12% são evaporados. Já em relação aos corantes, cerca de 15% do substrato utilizado é descartado no processo, mas, principalmente na etapa de lavagem, devido à fixação incompleta dos mesmos na fibra têxtil. Por dia, esses valores se tornam ainda mais alarmantes, chegando a 1,20 ton de corantes eliminados para o meio ambiente [7][12][14][16].

Além dos corantes, outros produtos químicos são comumente encontrados nos efluentes têxteis, como detergentes, tensoativos, solventes, espessantes, engomantes e amaciantes, muito utilizados nas etapas de beneficiamento e lavagem, bem como óleos, graxas e ceras. Esse efluente complexo é caracterizado por uma forte coloração e elevada carga orgânica (alta DBO e DQO), fatores que dificultam os processos de biodegradação e tornam esse material recalcitrante [14][17]. Dessa forma, um tratamento químico que forneça boa relação custo/benefício e que promova efetiva remoção/degradação de contaminantes faz-se necessário, e deve ser aplicado, preferencialmente nas indústrias, antes de serem descartados [18].

3.2.1. Corantes têxteis

Os corantes, principais componentes dos efluentes têxteis, são amplamente utilizados na etapa de tingimento do tecido [9]. Entretanto, muitos deles são tóxicos a organismos aquáticos por apresentarem metais como enxofre, cromo e cobre em suas estruturas, o que inibe a ação de bactérias e dificulta o tratamento biológico. Além disso, são fontes de poluição visual para os rios, pois pequenas quantidades dessas substâncias são suficientes para alterar de maneira acentuada a coloração dos corpos d'água [4][5].

As indústrias dispõem de mais de 100.000 corantes comerciais, sendo produzidos mais de 7.10^5 toneladas de corantes sintéticos anualmente em todo o mundo. Devido à grande variedade, esses compostos podem ser classificados quanto à sua estrutura ou segundo a sua fixação. Para tal, a molécula do corante é dividida em duas partes principais: (i) o grupo cromóforo e (ii) a parte responsável pela fixação à fibra [9][19].

Em relação à estrutura, os azocorantes são os mais comuns, representando 60-80% do total de corantes sintéticos utilizados mundialmente. Essa classe é caracterizada pela presença de um ou mais cromóforos $-N=N-$ conjugados com ligações duplas de anéis aromáticos, além de grupos sulfonatos ($-SO_3^-$), responsáveis por aumentar sua solubilidade em água. Dessa forma, são moléculas muito estáveis [9], sintetizadas para serem altamente resistentes ao suor, sabão, luz ou agentes oxidantes, conferindo coloração intensa aos tecidos [12][8].

Por outro lado, os corantes classificados de acordo com a fixação à fibra incluem os corantes diretos, reativos, ácidos, azoicos, entre outros, sendo os dois primeiros os mais utilizados [12].

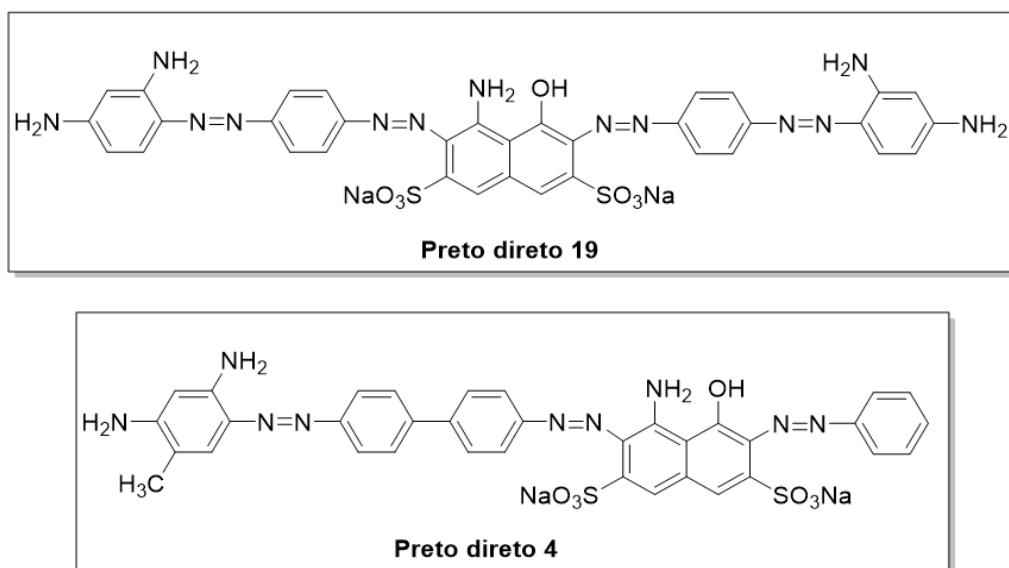


Figura 2. Diferentes estruturas moleculares do corante azo preto direto.

Os corantes diretos são compostos solúveis em água, aniônicos, de cores vivas, baixo custo, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals, onde ocorre máxima aproximação dos orbitais π do corante e da molécula da fibra,

mas uma ligação química não é formada. Assim, quanto mais linear, longa e achatada é a estrutura química do corante, maior a fixação à fibra têxtil e menor sua presença nas águas de rejeito. Já os reativos possuem um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos presentes nas fibras celulósicas, proteicas ou poliamidas, e devido a esse fato, conferem maior estabilidade na cor do tecido tingido [12]. Para exemplificar, algumas estruturas de corantes preto direto, do tipo azo são apresentadas na Figura 2.

Do ponto de vista ambiental, a classe que atrai maior atenção pertence também à dos azocorantes sintéticos, por ser a mais usual [20]. Sua estrutura molecular, estabilidade, toxicidade, cor intensa e potenciais carcinogênicos e mutagênicos os tornam extremamente resistentes e rascalitrantes à degradação biológica, além de serem prejudiciais e tóxicos à biota aquática por interferirem em processos como fotossíntese e oxigenação [19] [21]. Esses fatores se tornam ainda mais relevantes considerando a estatística de que pelo menos 3000 corantes azo são carcinogênicos [12].

Logo, é essencial acompanhar o grau de contaminação de mananciais por esses compostos. Esse procedimento é geralmente realizado por comparação da absorvância de uma amostra de água com a de um padrão de qualidade espectrofotometricamente permitido, definido na literatura [12]. Então, de acordo com o nível de absorção da amostra, pode-se prever e identificar o melhor tipo de tratamento de remoção de cor. Com isso, é possível reduzir a carga de contaminantes para atender os limites exigidos pela legislação, além de garantir a qualidade das águas e manutenção da vida aquática [12][13].

3.3. Tratamento de efluentes utilizados pelas indústrias têxteis

Nas indústrias em geral, a escolha do processo de tratamento deve levar em consideração características do efluente como propriedades físico-químicas, grau de contaminação e carga orgânica, além de padrões de lançamento estabelecidos na legislação ambiental. Os mais comuns utilizam como etapa preliminar sistemas físico-químicos de remoção de poluentes, seguido de um tratamento biológico [2].

Na tipologia têxtil, o sistema empregado para tratar um efluente varia de acordo com a atividade e produto desenvolvidos. Nas lavanderias, por exemplo, é aplicado apenas um

tratamento físico-químico, enquanto que no beneficiamento (tinturaria e estamparia), um processo mais eficiente de remoção de poluentes é essencial [13].

3.3.1. Tratamentos físico-químicos

Fazem parte dos processos físico-químicos a adsorção, a coagulação (e suas variações) e/ou precipitação, os quais apresentam certa depuração de poluentes presentes em efluentes [4].

3.3.1.1. Adsorção

A adsorção é um fenômeno de interface que envolve o aumento da concentração da substância a ser adsorvida na superfície da substância adsorvente. Na adsorção química, a interação adsorvente-adsorbato é forte, cujos valores de energias de ligação são próximos aos de ligações efetivamente químicas. Todavia, quando essas interações são fracas, do tipo Wan der Walls, a adsorção é física, a qual possui baixos valores de energia de ligação [22].

Em relação aos corantes, a descoloração é um resultado de dois mecanismos: (i) adsorção da molécula na superfície de sólidos como carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, entre outros e (ii) troca iônica, onde fatores como interação sorvente/corante, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato influenciam fortemente na eficiência de remoção. No entanto, esse método costuma ser lento e não econômico, embora efetivo em pequena escala.

Membranas especiais (osmose reversa e nanofiltração) retém moléculas do corante e as separam da solução, possibilitando o tratamento de grandes volumes de efluentes de maneira rápida e satisfatória. Mas, possuem a desvantagem de alto custo e dificuldade em relação a limpeza desses filtros [12].

3.3.1.2. Coagulação e floculação química (CQ)

Nas estações de tratamento de água (ETAs), uma das etapas envolve a coagulação, a qual remove partículas coloidais (diâmetro médio de 1 a 1000 nm) da solução, que não sedimentam sob a ação da gravidade. Para tal, é necessário um coagulante, que tenha a capacidade de fazer

com que essas partículas se aglutinem [12]. Geralmente, o coagulante utilizado é o sulfato de alumínio, mas sais de ferro (III) ou polímeros orgânicos também possuem a mesma função.

A adição do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) à água promove a dissociação do sal nos respectivos íons. O íon Al^{3+} reage, então, com íons hidróxidos, forma um coloide carregado e neutraliza impurezas coloidais de carga oposta presentes na água. Para favorecer a formação dos hidróxidos de alumínio, compostos que aumentem a alcalinidade do meio também são adicionados, como hidróxido de cálcio e de sódio ou carbonato de sódio. Os coagulantes permitem, dessa forma, a formação de aglomerados através da precipitação conjunta do hidróxido metálico com as impurezas por ele neutralizadas [12].

Já a floculação consiste na agregação de partículas neutralizadas na etapa de coagulação. Nesse processo, um floculante (polímero) é adicionado à água, sob agitação, para reagir com as partículas, o qual se liga às mesmas através de “pontes”, unindo-as. Dessa forma, os flóculos se formam, começam a crescer em tamanho e peso, sedimentam por ação da gravidade, e podem ser separados da água por decantação e posterior filtração [12].

Esse tipo de tratamento pode remover a coloração de rejeitos logo na fonte de saída e antes da descarga nos reservatório, mas apresenta sucesso variável como tratamento terciário, além de acrescentar um resíduo potencial no efluente, devido ao excesso de coagulante, geralmente utilizado para se obter uma alta eficiência de remoção [12].

3.3.1.3. Eletrocoagulação (EC)

O processo de eletrocoagulação-eletrofloculação (EC) é uma técnica físico-química de tratamento e/ou pré-tratamento de efluentes, que vem sendo aplicada na remediação de sólidos totais em suspensão, compostos orgânicos, incluindo corantes [23][24][25], com elevada eficiência de remoção [17][24][26]. Consiste basicamente de um processo eletrolítico com os mesmos princípios da coagulação química, onde os poluentes emulsificados ou em suspensão em meio aquoso são desestabilizados, num processo de três etapas.

Inicialmente, ocorre a oxidação do anodo ou metal de sacrifício, por aplicação de um potencial de corrente, onde são produzidos os cátions metálicos (coagulantes) *in situ* progressivamente. Anodos de ferro e alumínio são os mais comumente utilizados para esse fim.

Uma vez que os cátions são formados, os mesmos reagem com a água, gerando seus correspondentes hidróxidos ou poli-hidróxidos insolúveis. Então, partículas coloidais da solução são adsorvidas nos hidróxidos de Fe ou Al por complexação ou atração eletrostática. Na complexação, o poluente atua como ligante à superfície do hidróxido, enquanto que por atração eletrostática ocorre a interação de íons hidróxidos de Fe ou Al (dependente do pH) com poluentes de carga oposta. Dessa forma, os poluentes são removidos da solução e, posteriormente coagulados. [25][27].

No contexto industrial, a eletrocoagulação aparece como uma alternativa para remoção de corantes, além de possibilitar a queda da turbidez da solução, do teor de sólidos suspensos e do teor de carbono orgânico total [23], [24][28].

Chafi *et al.* (2011) estudaram a remoção do azocorante laranja II por EC e observaram a influência do pH, onde descoloração mais efetiva foi obtida na região de máxima formação de hidróxidos de Fe e/ou Al. Os autores ainda evidenciaram o comportamento tamponante desse tratamento, onde os íons OH^- formados aumentam o pH da solução inicialmente, e em seguida, na região ótima de pH, reagem para formar os hidroxocomplexos [27]. Daneshvar *et al.* (2003), assim como Balla *et al.* (2010) relataram que a remoção de cor pode envolver vários fenômenos como: (i) adsorção física, (ii) co-precipitação, (iii) complexação pela formação de ligações iônicas ou atração eletrostática do corante com o hidróxido de ferro insolúvel e (iv) degradação *via* processo redutivo por geração de hidrogênio [25][23].

As vantagens inerentes do método são simplicidade, rapidez, robustez, ausência de reagentes e equipamentos específicos e elevada eficiência na remoção de poluentes de águas residuais. Em relação à coagulação química, a maior vantagem da EC é a não dependência da adição constante de coagulantes/floculantes, o que minimiza a quantidade de lodo e, conseqüentemente, a poluição ao meio ambiente [25][27].

Entretanto, a EC necessita de corrente elétrica para promover corrosão do metal, além da possibilidade de reações competitivas ocorrerem, como neutralização de cargas ou complexação do cátion metálico com espécies aniônicas, co-precipitação com hidróxidos de ferro ou alumínio (aprisionamento do poluente durante a precipitação de hidróxidos), além de reações eletroquímicas com o cátion metálico diretas, indiretas, e de oxirredução. Logo, a

eficiência da eletrocoagulação depende fortemente da alcalinidade e das espécies presentes no meio [27].

Embora eficientes, os tratamentos físicos de remoção são dependentes de alguns fatores como composição, concentração e fluxo de rejeito, bem como do tipo de corante. Além disso, depuram efluentes sem destruí-los, *i.e.*, transferem o poluente do meio aquoso para o meio sólido, com o objetivo de concentrar os componentes numa única fase e facilitar sua posterior disposição final. Por isso, tecnologias de separação configuram uma etapa preliminar de remediação, pois precisam ser adicionalmente tratadas [29].

3.3.2. Tratamento biológico

Dentro do contexto de processos destrutivos, o tratamento biológico com lodos ativados é o mais convencional no ramo industrial para eliminação de contaminantes orgânicos de efluentes. Nele, o efluente é agitado em um tanque de aeração na presença de microorganismos (bactérias, fungos etc) e ar, o que promove a digestão ou oxidação bioquímica da matéria orgânica do efluente e, idealmente, à sua total mineralização. Em seguida, os flocos microbiais excedentes produzidos durante a oxidação da matéria orgânica são sedimentados e submetidos a um processo de estabilização para posterior destinação final [1][10].

Esse tipo de tratamento oferece remediação de uma ampla gama de compostos orgânicos poluentes, devido à sua versatilidade, produzindo CO_2 e H_2O (aeróbio) ou CH_4 e CO_2 (anaeróbio) como produtos, mas é susceptível à composição do efluente, requer controle de pH, temperatura e nutrientes, produz grande volume de lodo e ainda requer uma área territorial considerável para instalação [2]. Além desses inconvenientes, um estudo relacionado à biodegradabilidade dos compostos precisa ser realizado a priori, definindo dessa forma, o grau de eliminação dos contaminantes [29].

Na indústria têxtil, a estrutura aromática e complexa dos corantes azo presentes em efluentes os torna resistentes à atividade biológica e outras condições ambientais degradativas. Com isso, esse grupo não consegue ser totalmente degradado ou exibe lenta degradação por um tratamento biológico convencional, como o lodo ativado, que remove no máximo 80% da carga de corantes [30]. Nesses casos, o acúmulo de lodo é um problema ainda mais crítico, devido à

elevada quantidade de corantes adsorvidos nos mesmos, o que impede o seu reaproveitamento [8].

Compostos organoclorados e nitroaromáticos também apresentam difícil degradação por microorganismos, por inibirem ou diminuírem a atividade bacteriana. Desse modo, ficam também adsorvidos nos flocos de lodo, gerando um novo problema em relação a disposição final dessa biomassa contaminada. Dessa forma, não são degradados, mas apenas transferidos da solução aquosa para uma superfície sólida [2].

Por causa dessas limitações, processos químicos vêm ganhando grande destaque, uma vez que são responsáveis pela degradação e/ou preferencialmente, mineralização (conversão de poluentes orgânicos em CO₂, H₂O e ácidos minerais, como HCl) de várias substâncias, incluindo as recalcitrantes, o que garante a qualidade dos recursos hídricos. Os resultados que mostram a maior eficiência nesse quesito são referentes aos processos oxidativos avançados e processos redutivos [1], os quais serão abordados a seguir.

3.3.3. Processos oxidativos avançados

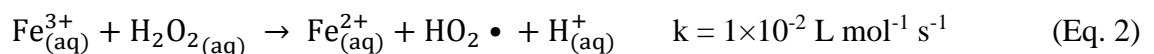
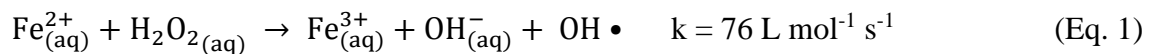
Os processos oxidativos avançados POAs (incluindo reagente Fenton, eletro Fenton, fotocatalise, oxidação catalítica com ar úmido e processo de oxidação assistida com micro-ondas) possuem grande aplicação no tratamento de poluentes recalcitrantes. Quando a degradação não é completa, como no caso de efluentes complexos, tóxicos e persistentes, tais como organoclorados e derivados de petróleo, os compostos produzidos são, geralmente, mais facilmente tratáveis por tecnologias comuns. Assim, os POAs não só tratam poluentes de forma exclusiva, mas também podem ser utilizados como etapa preliminar de um tratamento posterior [9][1][29].

São definidos tipicamente como tecnologias oxidativas de tratamentos de efluentes que envolvem a formação de agentes oxidantes, *i.e.*, formas reduzidas de oxigênio molecular altamente reativas como peróxido de hidrogênio (H₂O₂), radicais superóxido (\bullet O₂), hidroperoxil (HO₂ \bullet) e principalmente hidroxil (OH \bullet , E⁰=2,80V) [29]. Essas espécies oxidam compostos orgânicos (e alguns inorgânicos) através de uma série de reações químicas que, quando conduzidas completamente, apresentam como produtos finais CO₂ e H₂O (mineralização), e

outros produtos inofensivos [9]. Desse modo, os POAs configuram, na maioria das vezes, um método destrutivo de tratamento [2], [9].

Existem inúmeras formas de produzir radicais hidroxilas em solução, destacando-se a ozonólise e Reações Fenton [31]. A primeira ocorre através do ozônio, que possui forte poder oxidante ($E^0 \approx 2,1$) e favorece a oxidação de diversas substâncias. Além disso, o produto preferencial de degradação *via* ozonólise é o oxigênio, indispensável para atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos. Assim, a ozonólise não constitui uma fonte intrínseca de poluição, e configura uma tecnologia eficiente para o tratamento de efluentes industriais [9]. No entanto, apresenta alto custo e devido a isso, sua aplicação em grande escala não tem sido difundida [12].

A reação de Fenton é outro POA muito comum para degradação de poluentes, que consiste na produção de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) pela decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido, catalisada por íons ferrosos (Fe (II), Eq. 1). Muitas moléculas orgânicas são facilmente oxidadas pelo processo Fenton, e quando mineralizadas, produzem apenas CO_2 , H_2O e sais inorgânicos como produtos finais da reação [9].



Devido ao fato do Fe (III) ser mais abundante e possuir menor custo, ele vem sendo utilizado em substituição ao Fe (II) em um mecanismo oxidativo conhecido por reação do tipo Fenton (*Fenton-like*) (Eq. 2). Apesar de muito comum, essa reação é limitada, pois a formação de Fe (II) através da redução de Fe (III) é lenta. Um outro inconveniente reside no fato de que, Fe (II), quando em excesso, pode ser reoxidado a Fe (III) enquanto radicais hidroxilas são transformados em hidróxidos, o que prejudica a oxidação dos contaminantes (Eq. 3) [9][29].

A reação Fenton pode inclusive ocorrer *in situ* e tem sido denominada de processo Fenton avançado/combinado. Nesse caso, a solução deve conter íons Fe (II), advindos da oxidação de

Fe^0 e oxigênio em valores de pH mais ácidos (2-4). Dessa forma, ocorre a associação de um processo de degradação redutivo seguido do processo oxidativo. A etapa redutiva reduz o poluente enquanto produz $\text{Fe}(\text{II})$. Então, H_2O_2 , formado da reação entre Fe^0 e oxigênio ou adicionado ao meio reacional, reage com $\text{Fe}(\text{II})$ *via* processo oxidativo (Eq. 1), e forma radicais hidroxilas, os quais oxidam os produtos da reação redutiva produzidos *in situ* [4][9].

Apesar de promissores, os POAs possuem muitas desvantagens. Para máxima eficiência do processo, parâmetros como pH (2-4), quantidade de reagentes frente à carga de poluentes, temperatura, entre outros, precisam ser otimizados. Na reação de Fenton, por exemplo, elevada carga orgânica pode funcionar como uma barreira entre íons férricos e peróxido de hidrogênio, restringindo a aplicação dessa metodologia a baixas concentrações de contaminantes [16]. Além disso, muitas vezes são necessárias condições de reação rigorosas para ativar o oxigênio molecular, o que implica em alto consumo de energia e dificuldade (pouco versátil) de aplicação em grande escala (eletrodos, remoção/imobilização de NP dos fotocatalisadores, fonte UV, adição constante de reagentes que seja adequada à carga orgânica presente no efluente, temperatura etc.) [2][20][3].

Devido à todas essas limitações, tecnologias alternativas de degradação e remoção de contaminantes que envolvam outras espécies e materiais se fazem necessárias. Nesse cenário, nanopartículas metálicas e bimetálicas surgem como uma saída para compostos recalcitrantes, pois apresentam alta eficiência nesse quesito [32].

3.3.4. Processos de tratamento utilizando nanopartículas metálicas e bimetálicas

O ramo da nanotecnologia aplicado a redução de compostos orgânicos poluentes é uma técnica muito promissora. A maior superfície de contato com os reagentes proporciona elevada reatividade às nanopartículas, diminuindo a quantidade de material necessária para tratar poluentes em recursos hídricos [22][33][5]. Dentre os nanomateriais usados em processos de degradação, destacam-se as nanopartículas (NPs) mono e bimetálicas, que apresentam, respectivamente, um e dois metais zero valente na sua constituição.

O uso de NPs pode viabilizar a redução da concentração de compostos tóxicos a nível de sub-ppb, constituindo uma ferramenta poderosa para alcançar os padrões de qualidade de água

aceitáveis [34]. Adicionalmente, esses nanomateriais também possibilitam a (i) degradação de substâncias não degradáveis por partículas maiores; (ii) degradação mais intensa de contaminantes que já reagem com partículas maiores; ou (iii) geração de produtos de degradação mais facilmente tratáveis por outras metodologias [35].

Processos envolvendo NPs mono ou bimetálicas vêm sendo aplicados para redução de grupos funcionais críticos de diversas substâncias complexas como corantes do tipo azo [9] [36], p-nitrofenol [37], nitrato [38], entre outros, que possuem centros deficientes de elétrons e não são degradados eficazmente por POAs ou processos biológicos, como lodos ativados. Ou seja, a eliminação desses compostos é mais favorável por meio de um processo redutivo. Os metais mais utilizados para síntese dos nanomateriais incluem zinco, platina, cobre, sendo que ferro é o que mais se destaca.

3.3.4.1. Nanopartículas de Ferro (NPs Fe)

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo um constituinte natural do solo e das rochas. Embora pouco encontrado no estado livre, aparece majoritariamente combinado com outros elementos, formando os minérios de ferro, tais como magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), limonita (Fe_2O_4) e a siderita (FeCO_3) [39].

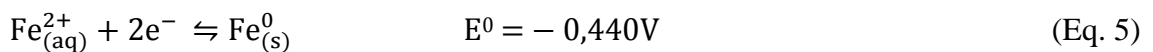
Segundo Tratnyek e Johnson (2006), entre as muitas aplicações da nanotecnologia que têm implicações ambientais, a remediação de águas subterrâneas contaminadas através da utilização de Ferro de Valência Zero (do inglês *Zero-Valent Iron nanoparticles -nZVI*) é um dos mais proeminentes exemplos de uma rápida tecnologia emergente, com consideráveis benefícios potenciais [35].

As NPs Fe podem ser sintetizadas de diferentes maneiras, mas a redução de Fe (II) ou Fe (III) com borohidreto de sódio, *i.e.*, o método da Redução na Fase Líquida, é o procedimento mais simples, versátil e rápido (Eq. 4). O resultado são partículas amorfas de tamanho pertencente a escala nano, cujo diâmetro varia de 10-100 nm. Esse tipo de síntese possui a vantagem adicional de não utilizar polímeros e solventes perigosos, empregados em quantidades excessivas em outras metodologias [40] [41][42].

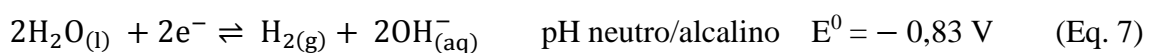
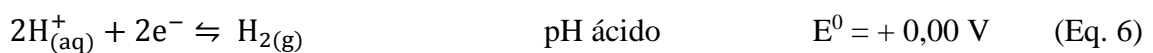


A alta reatividade das NPs Fe está associada à sua elevada área superficial em relação às micropartículas do mesmo metal (1-2 ordens de grandeza maior), sendo essa característica um dos fatores que mais influenciam na degradação de contaminantes [43][44]. Então, quanto menor o diâmetro das NPs e maior sua área superficial, maior o número de sítios reativos entre NPs e poluente. Logo, a eficiência de remoção se eleva, devido ao fato da degradação ser um fenômeno de superfície dependente da transferência de elétrons na interface heterogênea Fe⁰/H₂O [35]. Além disso, devido a seu pequeno diâmetro, sua penetração a meios porosos é facilitada (<100nm de diâmetro), tornando possível o transporte através do solo para a região contaminada [36][41].

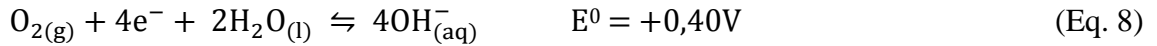
Devido ao baixo potencial padrão de redução do par redox Fe²⁺/Fe⁰ (-0,440V, Eq. 5), o Fe⁰ é considerado um agente redutor forte frente a compostos instáveis como íons hidrogênio, sulfato, nitrato, oxigênio, e recalcitrantes como organoclorados, nitro aromáticos, além de vários tipos de corantes [30][4][9]. O principal e mais documentado mecanismo de degradação envolve a redução de centros deficientes de elétrons do contaminante, onde a oxidação de Fe⁰ a Fe²⁺ constitui a semi-reação anódica, enquanto que a semi-reação catódica varia de acordo com a reatividade das espéciesceptoras de elétrons presentes no meio [2], [4]. Logo, quanto mais deficiente de elétrons for um composto, mais susceptível/favorável será sua redução por Fe⁰ [1][8].



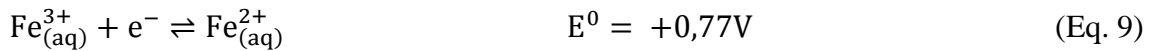
Outras reações na presença de Fe⁰ em meio aquoso também são propícias, cuja espécie a ser reduzida é determinada pela quantidade de oxigênio dissolvido em solução. Em sistema aquoso puramente anóxido, os aceptores de elétrons da corrosão do Fe⁰ podem ser H⁺ (Eq. 6) e H₂O (Eq. 7), que são determinados de acordo com o pH do meio [1][14].



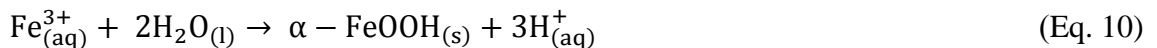
Enquanto que em condições aeróbias, a reação catódica envolve a molécula de oxigênio, que é, então, reduzida a íons hidróxidos (Eq. 8). A redução de O₂ é mais favorável em relação a H⁺, fazendo com que a primeira espécie seja o oxidante preferencial de Fe⁰. Neste caso, H₂ não é produzido.



Como está sendo gerado progressivamente no meio reacional, Fe (II) também pode ser oxidado a Fe (III) (Eq. 9), e, devido à elevada acidez de Bronsted do Fe (III) (pK_{a1} = 2,19), e baixa solubilidade do seu hidróxido, esse será formado no meio.



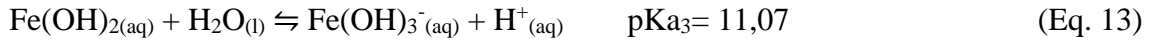
A corrosão de Fe⁰ pela água e/ou pelo oxigênio eleva o pH do meio devido à formação de íons hidróxidos (Eq. 7 e 8). Esse resultado favorece a formação dos precipitados dos hidróxidos de ferro, que, com o “envelhecimento”, podem formar óxidos tais como Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeOOH e Fe₅HO₈.4H₂O [2][41][4][45]. Além desses, óxido de ferro hidratado Fe₂O₃(H₂O)_n, (da oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺) cuja coloração é castanho avermelhado de aspecto gelatinoso e α-FeOOH em meio aeróbio com oxigênio em excesso também podem ser formados (Eq. 10) [11][14][4].



Por outro lado, os hidroxocomplexos predominantes em solução variam de acordo com o pH da mesma (Eq. 11-17), e seus comportamentos podem ser visualizados nos gráficos de distribuição de espécies, considerando os complexos mononucleares de Fe (II) e Fe (III), respectivamente (Figura 3). Neles, é possível prever a região de pH onde a formação de cada espécie é mais provável, assim como suas frações correspondentes.

Sistema Fe (II)





Sistema Fe (III)

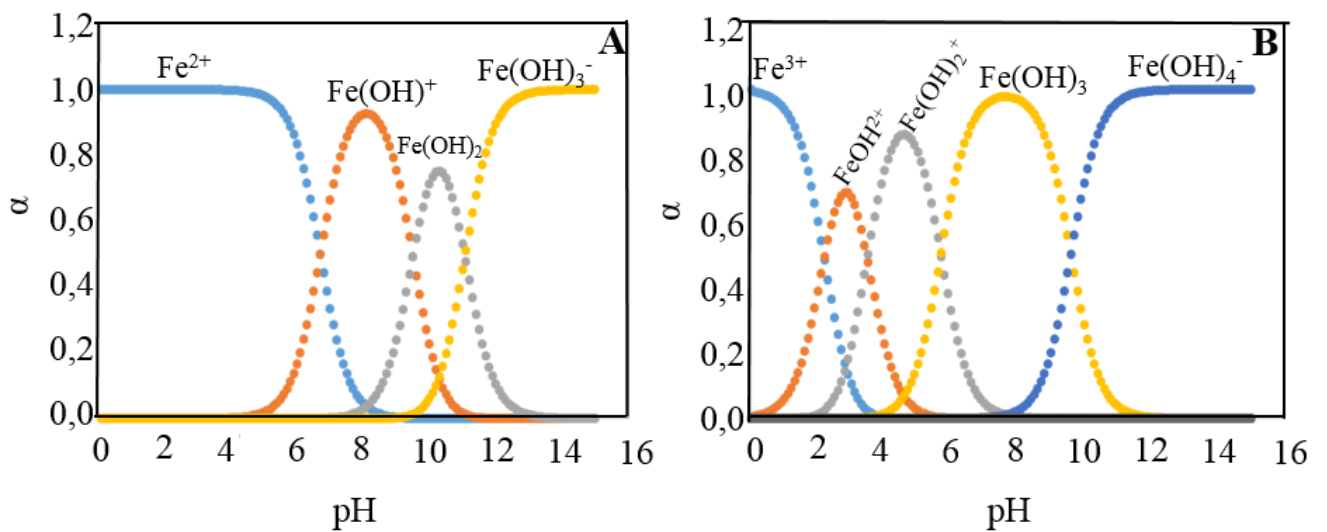
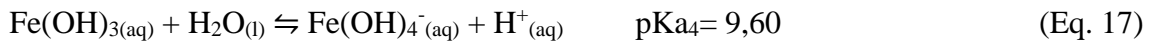
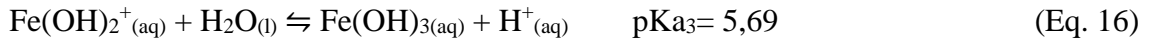
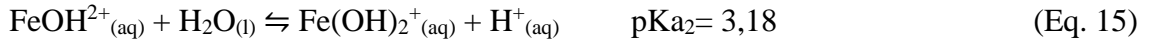


Figura 3. Diagramas de distribuição de espécies de sistemas ácido-base de Bronsted obtidos pela planilha AlfaDist_4 [46]: (A) sistema Fe (II): α_0 Fe^{2+} ; α_1 FeOH^+ ; α_2 Fe(OH)_2 ; α_3 Fe(OH)_3^- ; (B) sistema Fe (III): α_0 Fe^{3+} ; α_1 FeOH^{2+} ; α_2 Fe(OH)_2^+ ; α_3 Fe(OH)_3 ; α_4 Fe(OH)_4^- .

A formação desses hidróxidos em solução aquosa faz com que as NPs, principalmente no pH de águas naturais (4-9), assumam uma estrutura *core-shell* (núcleo-concha), com o núcleo formado pelo ferro metálico rodeado por uma fina, porosa e distorcida camada de óxido (Figura 4), características essenciais para remediação de efluentes [41].

Como a camada de hidróxido de ferro possui características de adsorvente, a remoção de poluentes por adsorção (inclusive de Fe^{2+}) e/ou co-precipitação tornam-se viáveis [41][47][48]. Então, os mecanismos de redução de poluentes por NPs Fe podem envolver tanto Fe^0 como Fe^{II} estrutural (adsorvido na camada de óxido), sendo que a transferência de elétrons do metal para

o poluente pode ocorrer (i) diretamente do Fe^0 para o contaminante co-precipitado ou para o contaminante em solução, através de orifícios presentes nessa camada, (ii) indiretamente, *via* condução da camada de óxido, (iii) por Fe^{II} estrutural sorvido na camada de óxido, que tem demonstrado possuir forte poder redutor [16][49] [50] e (iv) por redução catalítica *via* H_2 (Fe^{2+} , H^+/H_2). Dessa forma, a redução dos compostos não é interrompida, ainda que na presença da película de óxido [41][51][52].

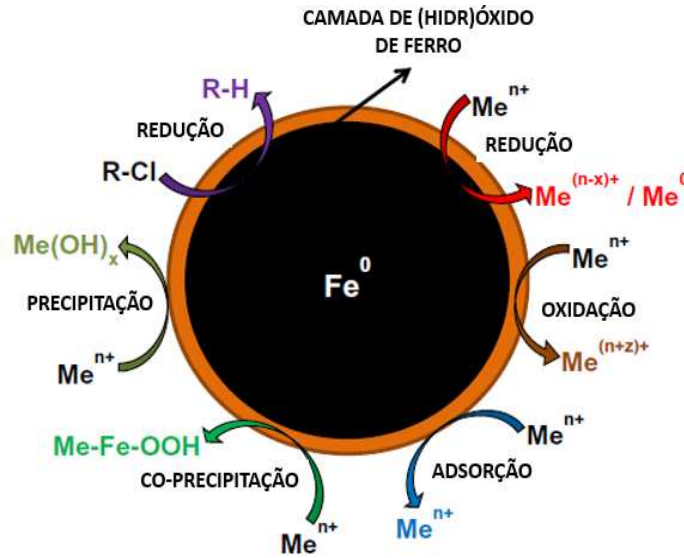
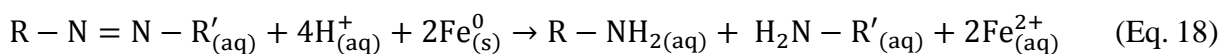


Figura 4. Estrutura *core-shell* das NPs Fe, incluindo os possíveis mecanismos de remoção de poluentes. Fonte: Adaptado de [41].

As tecnologias de remediação de águas baseadas na utilização de NPs Fe destacam-se dentre as outras, devido, principalmente ao elevado poder redutivo de Fe^0 . O tratamento de corantes têxteis por NPs Fe vem sendo amplamente estudado [53][54], onde os azoaromáticos constituem a principal classe. Nesse caso, o mecanismo mais documentado ocorre devido à rápida redução do grupo cromóforo do corante ($-\text{N}=\text{N}-$), que é termodinamicamente favorável (Eq. 18). Os subprodutos formados são não cromóforos, e, conseqüentemente, descolorem a solução, além de serem mais facilmente biodegradáveis do que o composto de origem [55][54] [9].



As vantagens do processo de descoloração/remoção/degradação por NPs Fe incluem a facilidade de utilização como um processo de pré-tratamento, fácil reciclagem por magnetismo, excelente relação custo/benefício, baixa concentração de ferro remanescente, alta eficiência na degradação de compostos recalcitrantes e compatibilidade ambiental [36]. A versatilidade na implementação de processos remediativos em situações reais, sem a dependência de infraestruturas elaboradas e/ou complexas, é outro fator a ser considerado, além do posterior tratamento dos produtos de degradação ser, muitas vezes, dispensável. Devido a esses fatores, a aplicação dessa tecnologia na degradação de águas subterrâneas em escalas comercial vem sendo constantemente estudada [44][2].

Alguns inconvenientes, entretanto, são encontrados em relação a aplicação de NPs Fe em meios porosos, devido à sua tendência de aglomeração, e também devido aos efeitos negativos da passivação das mesmas quando expostas ao ar e à água. Assim, modificadores de superfície podem ser utilizados para aumentar a eficiência e mobilidade de NPs Fe, como é o caso das nanopartículas bimetálicas que serão posteriormente tratadas [56].

3.3.4.2. Nanopartículas de Cobre (NPs Cu)

Outro metal muito utilizado para remediar alguns poluentes é o cobre de valência zero, que possui alta condutividade e maleabilidade. Ainda que possua habilidade de redução mais fraca do que o ferro (Cu^+/Cu ($E^0 = 0,522 \text{ V}$) e Cu^{2+}/Cu ($E^0 = 0,341 \text{ V}$)), as nanopartículas de Cu (NPs Cu) são catalisadores atrativos devido à sua simplicidade e baixo custo, podendo ser aplicadas em grande escala [57].



Nanopartículas de cobre, assim como as de ferro, emergiram como catalisadores verdes úteis, onde sua eficiência também é atribuída à sua elevada área superficial. Com isso, um maior número de sítios ativos por unidade de área ficam disponíveis para a reação com os poluentes [40]. Além disso, possuem propriedades catalíticas, condutoras, elétricas e ópticas, o que tem

levado cientistas a pesquisarem constantemente seus mecanismos de reação frente a poluentes orgânicos [58] [42].

A maioria dos estudos envolvendo degradação de contaminantes por metais de valência zero documentam que as reações são mediadas na superfície do metal e podem ser do tipo direta ou indireta. Para o Cu^0 , esse resultado também pode ser aplicado, onde a redução direta envolve a transferência de elétrons da superfície do metal para o poluente e, a indireta, ocorre pela redução de H_2 (enquanto o metal oxida), podendo eventualmente produzir hidrogênio atômico (embora muito mais fraco do que Pd e Ni) [59].

Li *et al.* (2015) também relataram o poder redutor de NPs Cu. Os autores documentam que, frente a azocorantes, a principal *via* de degradação ocorre pela redução do grupamento azo em uma reação de hidrogenação que ocorre na superfície do metal, onde o corante é, na fase inicial, adsorvido em Cu^0 e posteriormente convertido em anilinas [19].

As NPs Cu também podem ser utilizadas para ativar oxigênio molecular do sistema, uma vez que a redução de O_2 a H_2O_2 (0,695V) na presença de Cu^0 em meio ácido é termodinamicamente favorável. Enquanto H_2O_2 é produzido, espécies de Cu (I) e Cu (II) são liberadas a partir das NPs Cu, onde o primeiro íon pode catalisar a reação de decomposição de H_2O_2 *via* reação de *Fenton-like* e produzir radicais hidroxilas. Adicionalmente, Cu (II) pode também reagir com H_2O_2 , regenerando Cu (I) e formando o radical O_2^- ($E_{\text{O}_2/\text{O}_2^-} = -0,33\text{V}$) [60]. As espécies oxidantes formadas são extremamente reativas e eficientes na degradação de poluentes [61].

Outro mecanismo envolvendo a degradação de azocorantes por Cu^0 relatado na literatura ocorre *via* reação de Sandmeyer. Dong e Zhang (2014) investigaram a influência de Cu (I) e Cu (II) na remoção de corantes azo e, concluíram que Cu (I) foi responsável pela descoloração, mas a mineralização ocorria devido a formação de radicais hidroxilas. O mecanismo proposto envolveu a ativação de O_2 por Cu^0 , produzindo H_2O_2 e Cu (I). Cu (I), por sua vez, decompõe tanto corantes azo pela quebra de $\text{N}=\text{N}$ (reação de Sandmeyer) quanto H_2O_2 , formando radicais hidroxilas. A mineralização ocorre, então, como resultado da reação entre intermediários e radicais hidroxilas [60].

Raut, Kamble e Kulkarni (2016) estudaram a descloração de quatro compostos mono cloroaromáticos *via* redução catalítica com NPs Cu na presença de NaBH₄, o qual foi utilizado como agente redutor para aumentar a taxa de degradação dos contaminantes, devido ao cobre possuir baixo poder redutivo. Nesse contexto, o composto orgânico é adsorvido na superfície do Cu⁰, e elétrons produzidos da reação entre NaBH₄ em meio aquoso promovem a hidredescloração dos poluentes, que ocorre de maneira praticamente completa em 12h à temperatura ambiente [57]. Esse mecanismo de descloração destaca a importância de NPs Cu como um mediador de superfície.

Embora alguns trabalhos apresentem o poder redutor de NPs Cu frente a poluentes orgânicos [62][63], seu potencial de redução padrão (0,36V) é considerado alto, o que dificulta a oxidação do mesmo a Cu (I) e Cu (II) e diminui a consequente redução do contaminante. No entanto, pelo mesmo motivo, Cu⁰ é um excelente catalisador frente à corrosão galvânica e, por isso, é geralmente combinado com outros metais para formar nanopartículas bimetálicas [64][59].

3.3.4.3. Nanopartículas Bimetálicas de Fe/Cu (NPs Fe/Cu)

Nanopartículas bimetálicas (NPBs) constituem uma nova classe de materiais, com características únicas, devido, principalmente, à interação dos metais que as compõem. A aplicação desse tipo de material depende fortemente de suas formas, tamanhos e composições, sendo que variações desses fatores permitem sua disseminação em diversos campos [3].

Em relação à síntese, diferentes processos físicos ou químicos podem ser utilizados. Dentre esses, merece destaque o método químico de co-redução de ambos metais por borohidreto de sódio em reações simultâneas. Nesse preparo, etanol ou acetona são utilizados como co-solventes [65].

Muitos autores evidenciam o efeito sinérgico das nanopartículas bimetálicas por combinação do Fe⁰, devido às suas inúmeras vantagens, com outro metal de transição (Ni, Pd, Co, Au, Cu, etc.) de maior potencial de redução. Para esses, dois mecanismos catalíticos têm sido propostos. O primeiro trata da redução indireta, onde a etapa inicial envolve a adsorção do poluente na NPB, e formação de átomos de hidrogênio pela redução de íons H⁺. Em seguida,

uma série de reações ocorre, onde a etapa final é representada pela adsorção de hidrogênio na superfície da NPB. H_{ads} atua, então, como um bom agente redutor, degradando compostos químicos presentes na solução. Esse processo é muito pouco provável na ausência do metal catalisador [66][67][68], e é mais susceptível em baixos valores de pH, onde há uma maior concentração de íons H^+ . A literatura trás o mecanismo redutivo *via* hidrogenação catalisada pelo segundo metal como um dos maiores benefícios das NPB [67].

O segundo mecanismo envolve a redução direta, onde elétrons provenientes da oxidação do ferro são transferidos para o poluente. Nesse caso, o segundo metal adicionado pode aumentar a oxidação de Fe^0 através da formação de infinitas células galvânicas, devido à diferença de potencial entre ambos. Dessa forma, o fluxo contínuo de elétrons entre Fe^0 e o metal catalisador faz com que a degradação do poluente seja mais eficiente [69] [37][55].

A redução indireta foi utilizada para explicar a degradação dos corantes azo Laranja G e Preto Direto G por NPs Fe/Ni: Em pH ácido, a corrosão de Fe induz a formação de hidrogênio atômico e subsequentemente hidrogênio molecular na superfície do Ni. A etapa crucial ocorre através da adsorção efetiva do corante na superfície da NPB. Então, a transferência de hidreto a partir do sítio de Ni resulta na clivagem da ligação azo do corante e libera a superfície de Ni para adsorver H atômico recém-formado. Os produtos obtidos foram anilina e derivados aminos naftol, os quais também podem ser adsorvidos na superfície da NPB [20][70].

Em resumo, Fe^0 age como doador de elétrons para reduzir poluentes, enquanto que o outro metal com potencial de redução maior do que o do Fe^0 , tal como Cu, Pt, Pd, Ni e Ag, promove a hidrogenação ou corrosão, atuando como catalisador [59][71]. Por isso, a combinação Fe/catalisador mostra um aumento considerável na velocidade e eficiência de redução de poluentes [72].

As vantagens relacionadas à composição bimetálica obtidas pela combinação de NPs Fe com um segundo metal incluem (i) aumento da estabilidade das NPBs, uma vez que reduz/previne a formação/acumulação de produtos de corrosão do Fe, (ii) formação favorável de hidrogênio atômico na superfície [70], (iii) maior quantidade de sítios ativos para reação, devido ao aumento da razão entre a área superficial e volume do material e a (iv) redução de compostos *via* hidrogênio atômico ao invés da transferência eletrônica pode impedir a formação

de sub-produtos tóxicos. Com isso, NPB tornam-se ainda mais atrativas, uma vez que suas características as tornam mais reativas frente à degradação de várias substâncias orgânicas [73][56][71].

As NPs do tipo Fe/Pd são muito utilizadas devido, principalmente, ao efeito catalisador eficiente do Pd na reação de hidrogenação de contaminantes clorados. No entanto, a combinação de NPs Fe com Cu⁰, um metal de baixo custo em relação ao Pd, também tem sido relatada com sucesso na literatura para degradação de vários compostos como nitroaromáticos [56][74], organoclorados[75], azocorantes, entre outros[76]. A literatura relata, inclusive, a maior eficiência apresentada por NPs Fe/Cu quando comparadas a NPs Fe ou até mesmo, em relação a NPs de Fe/Ni [77][64][78] [79].

A deposição de cobre na superfície de NPs Fe produz infinitas células galvânicas, cujo elevado potencial de reação entre Fe e Cu (0,777V) favorece a corrosão do Fe e, conseqüentemente, melhora a capacidade de redução do composto [55]. Em relação à degradação, a redução direta por Fe⁰ e a hidrogenação catalítica por Cu⁰ é o mecanismo mais considerado para remoção de contaminantes [80] [81] [82].

Bransfield e colaboradores pesquisaram a influência da sobreposição de Cu sobre a reatividade de ferro na degradação de 1,1,1-tricloroetano. Técnicas analíticas permitiram observar o formato das NPs obtidas, que tinham uma camada de Cu heterogênea recobrando Fe. Os autores ainda sugeriram um mecanismo redutivo do poluente, que ocorre na superfície de Cu, e não na interface entre a camada de cobre e ferro [68], [75], [77].

Assim como no caso das NPs Fe, NPBs podem agir como fonte (i) de elétrons para redução de contaminantes (ii) de hidróxidos de ferro, devido aos fenômenos físicos de remoção de poluentes associados e (iii) de hidrogênio atômico ou molecular, que reduz contaminantes por hidrogenação catalítica. No entanto, como já foi relatado, todos esses fenômenos são fortemente influenciados pelo pH da solução e, por isso, uma análise minuciosa desse parâmetro deve ser realizada, a fim de descobrir o estado de ionização das principais espécies envolvidas [70].

Em meio ácido, prevalecem mecanismos de degradação *via* hidrogênio atômico e molecular, enquanto que em valores de pH mais básicos, a formação dos hidróxidos de ferro é favorecida. No trabalho de Zhu *et al.* (2010), a adição de NPs de Fe/Cu à solução de hexaclorociclohexano elevou o pH para 7,0, indicando rápido consumo de H^+ por Fe^0 , e que foi favorável para degradação. Em valores mais ácidos, entretanto, houve queda de eficiência, o que foi associado à perda de redutores e minimização da adsorção e co-precipitação [64].

Diante do exposto, conclui-se que NPs metálicas e bimetálicas constituem um excelente método para degradação de corantes, apresentando elevadas porcentagens de remoção de cor. Com isso, esse trabalho objetiva a compreensão dos diferentes mecanismos de remoção de um azocorante de uma solução aquosa, pela utilização de nanopartículas de Fe, Cu e Fe/Cu, sob diferentes condições reacionais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Padrões e reagentes

Neste trabalho, os seguintes reagentes foram utilizados: sulfato de cobre (II) pentahidratado (98,0–102,0%, Vetec), sulfato de ferro (II) heptahidratado (99%, Vetec), óxido de cobre (I) (87,5%, Dinâmica), cloreto de ferro (III) hexahidratado (97–102%, Dinâmica), borohidreto de sódio (98%, Sigma-Aldrich), etanol (99,7%, Vetec), acetona (99,5%, Alphatec), ácido etilenodiamino tetracético (EDTA) (99%, Vetec), álcool t-butílico (TBA) (99%, Vetec), ácido sulfúrico (95-99%, Alphatec), ácido nítrico (65%, Neon), hidróxido de sódio (Impex, 99%) e ácido clorídrico (37%, Alphatec). Todas as soluções foram preparadas utilizando água tipo 1 (sistema de água ultrapura, Milli-Q® Reference, Millipore, 0,22 µm).

O corante preto direto foi cedido pela empresa Companhia Industrial Itabira do Campo (Itabirito, MG) e não passou por nenhum tipo de purificação ou tratamento antes de ser utilizado.

4.2. Preparo de soluções

A solução do corante preto direto (20,00 mg L⁻¹) (massa molar considerada igual a 839,785 g mol⁻¹) utilizada durante todo o trabalho, foi preparada pela dissolução de 0,0200 g do mesmo em certo volume, que foi posteriormente completado para 1,00 L. A solução obtida foi armazenada sob refrigeração a 4° C.

A solução de borohidreto de sódio (1,08 mol L⁻¹) foi preparada pela solubilização de 4,113 g de NaBH₄ em 100,00 mL de água tipo 1. A mesma foi utilizada logo após preparo, devido à sua instabilidade.

Soluções de referência de Fe (II) e Cu (II), ambas de 100 mL e de 1,00 g L⁻¹, foram preparadas a partir de 0,5028 g de sulfato de ferro (II) heptahidratado e 0,4009 g de sulfato de cobre II pentahidratado, respectivamente.

Para os experimentos envolvendo remoção de corante na presença de íons Fe (II), Fe (III) e Cu (II), foram preparadas 250 mL de soluções estoques para cada íon de 0,1 mol L⁻¹, a partir de 7,0206 g de sulfato de ferro (II) heptahidratado, 6,7914 g de cloreto de ferro (III)

hexahidratado e 6,2421 g de sulfato de cobre (II) pentahidratado, respectivamente. As soluções de trabalho de 50 mL foram obtidas por adição de diferentes volumes das soluções estoques, sendo o volume completado com água tipo 1 (experimento controle) ou solução do corante.

A solução de ácido etilenodiamonotetracético (EDTA) foi preparada por adição de 0,643 g do composto em 10 mL de água tipo 1, resultando em uma concentração de 0,1727 mol L⁻¹.

4.3. Equipamentos

Os equipamentos utilizados incluíram um agitador magnético modelo PC420 (Corning), uma mesa agitadora modelo SL 180/D (Solab), uma balança analítica modelo ALC-210.4 (Acculab) e um pHmetro modelo PHS-3B (Phtek).

Para caracterização dos nanomateriais e monitoramento das reações, foram empregadas as técnicas analíticas descritas a seguir.

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para visualizar a distribuição de tamanho da partícula e sua morfologia utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI do centro de microscopia da UFMG, equipado com sistema de microanálise por energia dispersiva (EDS), cuja energia pode chegar a 200 kV. É constituído de porta amostras *single-tilt*, *double-tilt* e de tomografia, EDS com porta-amostras *double-tilt* Be, aumento: de 25 a 1.100.000 vezes, câmara CCD, software de tomografia e difração de elétrons, resolução de ponto: 0,24 nm, resolução de linha: 0,10 nm,

4.3.2. Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama

O teor dos metais Fe e Cu presente nas nanopartículas foi determinado por um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama modelo AA-6701F (Shimadzu) do Departamento de Biologia Geral da UFV.

O procedimento envolveu uma digestão ácida das NPs. Para tal, pesou-se 0,0100 g dos nanomateriais (Fe, Cu ou Fe/Cu) em um béquer e adicionou-se 25 mL de água tipo 1 juntamente

com 2 mL de ácido nítrico concentrado. A mistura foi, então, levada à fervura em chapa aquecedora a 300 °C até que o volume fosse reduzido a 10 mL. Após o resfriamento, completou-se o volume da solução em balão de 1,00 L. O processo foi realizado em duplicata.

Para quantificação dos metais nas amostras, obteve-se uma curva analítica para os elementos Fe e Cu na faixa de concentração entre 0,5 e 4,0 mg L⁻¹. Para isso, foram utilizadas as soluções estoques de sulfato de ferro (II) heptahidratado e sulfato de cobre (II) pentahidratado, ambas de 1,00 g L⁻¹ (item 4.2). Por fim, as soluções das NPs digeridas foram analisadas.

4.3.3. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FT-IR)

Análises de Espectroscopia de Infravermelho foram realizadas com NPs de Fe, Cu e Fe/Cu antes e depois da reação de degradação com o corante preto direto, o qual também foi caracterizado pela técnica.

O material sólido, obtido após degradação do corante pelas NPs, foi seco em chapa aquecedora e, posteriormente, analisado. O corante preto direto, sólido, foi diretamente analisado.

O espectrômetro utilizado foi da marca Varian FT-IR 660 do Departamento de Química da UFV, e os espectros foram obtidos por reflectância total atenuada (ATR, PikeGladiATR) na região de 400 a 4500 cm⁻¹, através da deposição de uma camada do material sobre o cristal de diamante.

4.3.4. Monitoramento da degradação do corante preto direto

O monitoramento das reações foi realizado em um Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/Vis (EAM UV/Vis) modelo Evolution Array (Thermo Scientific), do Departamento de Química da UFV, equipado com cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Os espectros foram obtidos na região de 200 a 900 nm para soluções do corante (20 mg L⁻¹) antes e após reação com as NPs, em diferentes intervalos de tempo. O comprimento de onda monitorado foi o de 600 nm, onde ocorre absorção de grupamentos azo, e a eficiência de degradação foi avaliada a partir da equação abaixo.

$$\text{Eficiência de descoloração} = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (\text{Eq. 21})$$

Em que A_t é a absorvância da solução degradada no tempo t (min) de reação e A_0 é a absorvância da solução do corante inicial (20 mg L^{-1}), antes da degradação. Os dados obtidos foram tratados no programa Origin 8.0[®] (OriginLab).

4.4. Síntese dos nanomateriais

A síntese das nanopartículas foi realizada pelo método da Redução na Fase Líquida, de acordo com adaptações das metodologias reportadas por SHI *et al.* (2011) [83] e [56]. Para redução dos íons e formação dos nanomateriais foi utilizada a solução de borohidreto de sódio (item 4.2).

4.4.1. Síntese de nanopartículas de Fe de valência zero

A síntese das NPs de Fe de valência zero foi iniciada pela pesagem de 9,85 g de sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em um erlenmeyer. O sal foi, então, dissolvido em 50 mL de uma mistura de etanol-água tipo 1 (4:1 v/v), e a solução resultante foi agitada por cerca de 15 min em uma mesa agitadora (250 rpm). Em seguida, borohidreto de sódio em excesso (100 mL, $1,08 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado gota a gota à solução de sulfato de ferro (II), a uma velocidade de 1-2 gotas por segundo, sob borbulhamento de gás nitrogênio e agitação manual constante.

Finalizada a adição de borohidreto, a mistura foi continuamente agitada por 20 min para garantir a redução dos íons de Fe (II), sendo posteriormente transferida para tubos Falcon de 50 mL e centrifugada a uma velocidade de 250 rpm. O sobrenadante foi descartado e uma solução de 100 ml de água tipo 1:etanol (1:1 v/v) foi adicionada às NPs, a fim de lavá-las e retirar o excesso dos contra íons presentes. O sistema foi novamente centrifugado e o processo de lavagem foi repetido por mais duas vezes. Finalmente, as NPs foram secas em um rotaevaporador e, então, armazenadas sob refrigeração a -20°C .

4.4.2. Síntese de nanopartículas de Cu de valência zero

Para síntese de NPs Cu, o mesmo procedimento descrito para síntese de NPs de ferro foi efetuado, com a ressalva do tipo de sal. Nesse caso, utilizou-se 8,85 g de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

4.4.3. Síntese de nanopartículas bimetálicas de Fe/Cu

Para produção de NPs de Fe/Cu, seguiu-se o método descrito no item 4.4.1, mas, além do sulfato de ferro (II), também foram adicionados 2,2115 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no mesmo erlenmeyer, em uma mistura de 50 mL de água:etanol de 1:4 v/v. A proporção teórica para os elementos Cu e Fe obtida, considerando as massas e pureza dos sais utilizados foi de 0,28 g de Cu para 1,00 g de Fe. As nanopartículas bimetálicas (NPBs) foram armazenadas a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

4.5. Degradação do corante preto direto pelas nanopartículas de Fe, Cu e Fe/Cu

4.5.1. Experimento geral de degradação

O procedimento geral de degradação iniciou-se pela adição do volume desejado da solução do corante (20 mg L^{-1}) em um béquer de 250 mL. Em todos os casos, um agitador magnético foi utilizado para manter o sistema sob agitação vigorosa e constante, o que provoca uma maior dispersão das NPs, deixando-as em suspensão. A massa de NPs de Fe ou de Cu ou de Fe/Cu foi, então, adicionada ao sistema, conforme tipo e dose desejados, à temperatura ambiente ($23 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$), sem ajuste de pH. As alíquotas foram recolhidas em diferentes intervalos de tempo para cada experimento, as quais foram filtradas em membranas Millipore de PTFE ($0,45\text{ }\mu\text{m}$ de poro) e, por fim, analisadas por Espectrofotometria de Absorção Molecular na região UV/Vis.

4.5.2. Ensaios de degradação na presença de álcool t-butílico (TBA) e EDTA

Experimentos de degradação do corante estudado por cada composição de NPs, *i.e.*, Fe, Cu e Fe/Cu na presença de (1) TBA (10 mmol L^{-1}) e (2) EDTA ($8,64 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$), foram efetuados, com o objetivo de obter informações sobre mecanismos de reação. Estes reagentes foram adicionados à 200 mL da solução do corante preto direto (20 mg L^{-1}), antes dos nanomateriais. A dose utilizada para cada tipo de NP quando na reação com TBA foi de 1,0 g

L⁻¹, enquanto que na presença de EDTA foi de 0,5 g L⁻¹. Em todos os casos, as alíquotas foram retiradas a cada 30 s até 10 min de reação. Os ensaios foram realizados em duplicata.

4.5.3. Ensaios de degradação sob condições anóxicas e condições óxicas com e sem borbulhamento de ar atmosférico

A influência do gás oxigênio no sistema também foi avaliada e, portanto, experimentos sob condições anóxicas e óxicas foram testados. Para tal, 50 mL de solução do corante e dose de 0,5 g L⁻¹ das NPs de Fe ou de Cu ou de Fe/Cu foram adicionados em um frasco plástico de boca larga, fechado, de 100 mL, com uma abertura superior para entrada dos gases *via* sonda nasogástrica. O sistema foi mantido sob agitação magnética, com borbulhamento constante de ar atmosférico, para condições óxicas ou N₂ para condições anóxicas. O processo de gaseificação foi iniciado 5 minutos antes do ensaio, sendo o mesmo mantido durante toda a execução do experimento. As alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo e os ensaios foram realizados em duplicata.

4.5.4. Influência da dose das NPs sobre a degradação do corante preto direto

Experimentos utilizando diferentes massas de NPs de Fe ou de Cu ou de Fe/Cu foram efetuados, a fim de entender como esta variável interfere na velocidade de degradação e/ou eficiência de remoção. Os valores analisados foram 0,2500; 0,3750; 0,5000 e 1,0000 g L⁻¹ de NPs de Fe ou de Cu ou de Fe/Cu em 200 mL de solução do corante a 20 mg L⁻¹, com alíquotas retiradas a cada 30 s em 10 min de reação. Os experimentos foram realizados em duplicata.

4.5.5. Estudo da influência de Fe (II), Fe (III), Cu (I) e Cu (II) na remoção do corante preto direto

Para analisar a influência dos íons Fe (II), Fe (III) e Cu (II) no processo de remoção do corante preto direto, diferentes volumes das soluções estoques dos mesmos (item 4.2) foram adicionados à solução do corante (20 mg L⁻¹), sendo o volume final completado para 50 mL. Para avaliar o efeito do Cu (I), adicionou-se em 200 mL da solução do corante uma massa de 1,28 g de Cu₂O. Então, após 5 minutos de agitação, o pH foi ajustado para faixa de 8 a 9 no caso dos íons de ferro e 6,5 a 7,5 para íons de cobre, valores obtidos depois da degradação do corante pelas NPs de Fe⁰ e Cu⁰, respectivamente. Esse procedimento foi necessário para que as

condições experimentais da reação na presença das NPs fossem semelhantes aos ensaios na presença dos íons. As alíquotas foram, então, recolhidas, filtradas e analisadas por EAM UV/Vis.

As soluções de Fe (II) e Fe (III) obtidas desse procedimento apresentaram concentração entre 0,10 e 2,00 mmol L⁻¹, enquanto que as concentrações de Cu (II) variaram de 1.10⁻³ a 2,00 mmol L⁻¹.

4.5.6. Ensaios de dessorção

Testes de dessorção foram realizados com as NPs residuais de Fe, Cu e Fe/Cu após reação com corante. O procedimento (Figura 5) envolveu a filtração do material sólido obtido após degradação do corante pelas NPs em membranas Millipore de PTFE (0,45µm de poro), cujo diâmetro era compatível com suportes de filtros de seringa. O material que ficou retido na membrana foi, então, lavado com diferentes solventes: H₂SO₄ (2,0 mol L⁻¹) e NaOH (1,0 mol L⁻¹), a fim de dessorver possíveis substâncias adsorvidas no precipitado. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis foram obtidos para as soluções resultantes desse procedimento.

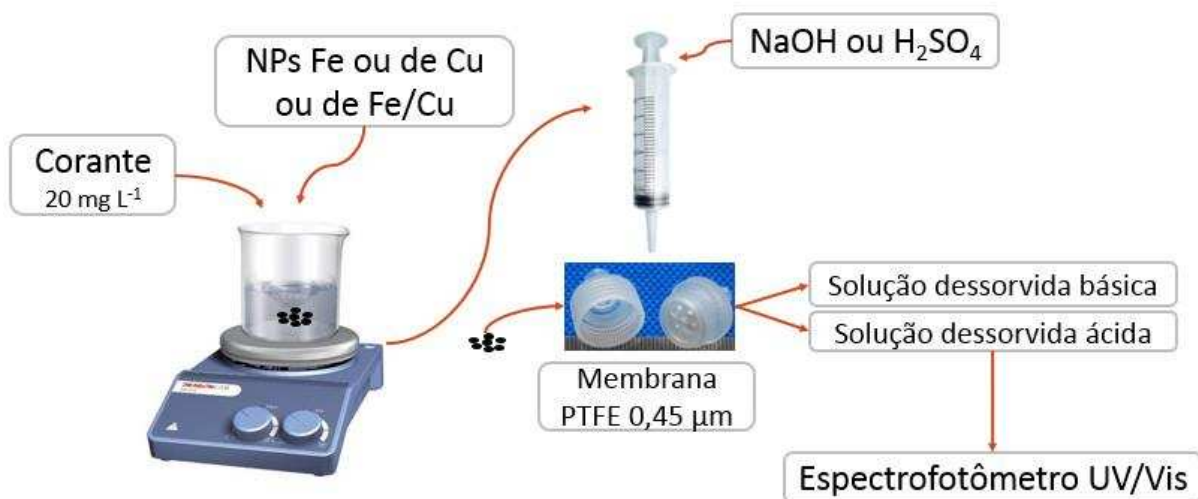


Figura 5. Esquema ilustrativo do procedimento de dessorção realizado com o material sólido obtido após degradação do corante pelas NPs.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do corante têxtil preto direto

O corante preto direto utilizado nesse trabalho foi obtido a partir de uma indústria têxtil. Dessa forma, para obter mais informações sobre a amostra, a mesma foi caracterizada por algumas técnicas.

No espectro de absorção molecular na região UV/Vis do corante preto direto na concentração de 20 mg L^{-1} (Figura 6) pode-se observar uma banda de absorção larga com $\lambda_{\text{máx}}$ em 477 nm e com um ombro em 587 nm. Bandas de absorção na região do visível para corantes estão usualmente associadas ao efeito de conjugação de ligações duplas e anéis aromáticos, substituídos ou não, presentes na molécula [19]. Nota-se também a manutenção do perfil do espectro do corante em diferentes valores de pH, exceto para pH 10,0, no qual ocorreu um deslocamento batocrômico do máximo de absorção para o ombro, *i.e.*, a banda de absorção foi deslocada para um comprimento de onda maior. Esse comportamento pode estar associado à alteração da molécula através da redistribuição da conjugação, devido ao consumo de prótons no sistema, o que causa mudança na absorção.

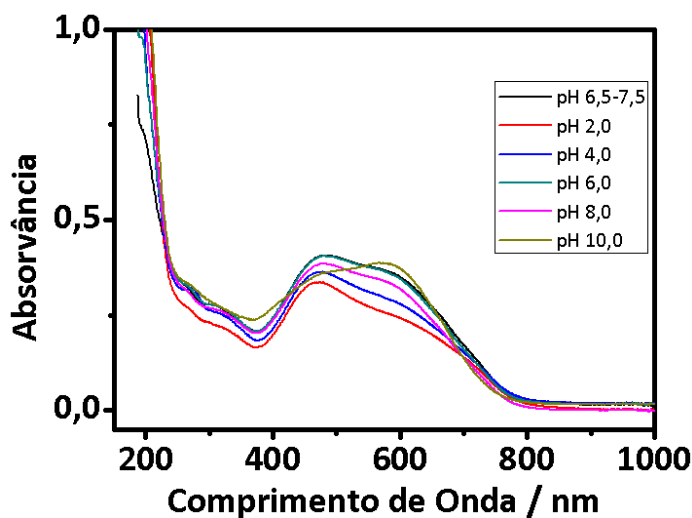


Figura 6. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis do corante preto direto em diferentes valores de pH. Concentração do corante igual a 20 mg L^{-1} .

A Figura 7 mostra as curvas de titulação potenciométrica do corante estudado com A) ácido clorídrico ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e B) hidróxido de sódio ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), sendo possível

perceber um comportamento ácido base presente na molécula. Com o auxílio da planilha eletrônica TitGer foi possível simular essas curvas de titulação, sendo obtidos valores de pKa's ao redor de 6,0 e 7,8 para o corante preto direto. Contudo, esse resultado deve ser observado com cautela, e, em condições experimentais mais controladas, valores mais precisos devem ser alcançados. Para realização do experimento, uma massa molar do corante de $839,785 \text{ g mol}^{-1}$ foi considerada, a qual pôde ser confirmada com os resultados obtidos na titulação, uma vez que os volumes de equivalência teórico e experimental foram muito próximos (10 mL de HCl e 10 mL de NaOH).

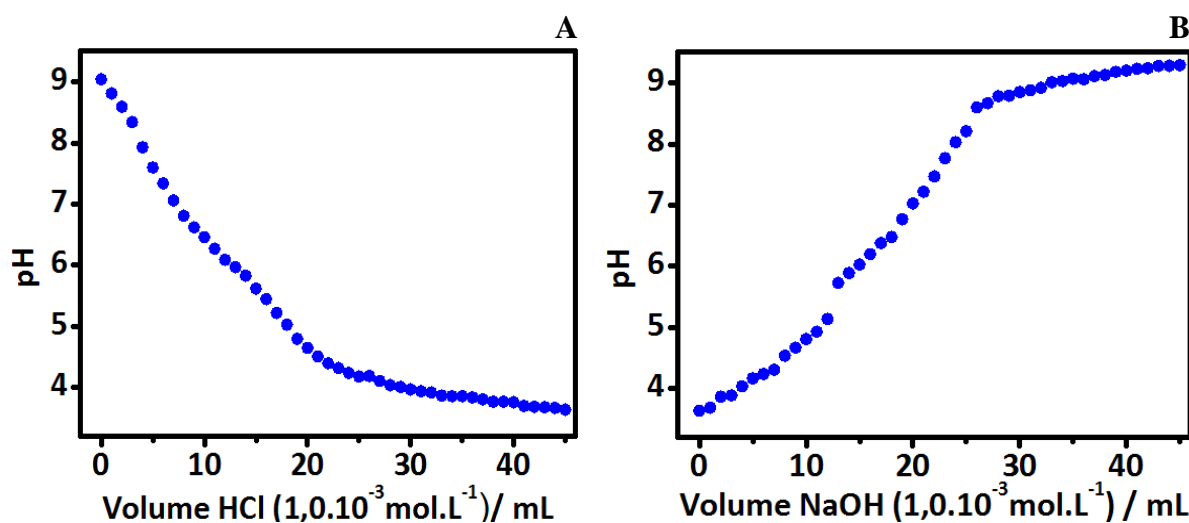


Figura 7. (A) Titulação de 100,00 mL do corante $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com HCl $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Titulação reversa do corante $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (da titulação em A) com NaOH $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Pelo espectro de Infravermelho da substância estudada (Figura 8), observa-se uma banda larga na região de $3000 \text{ a } 3500 \text{ cm}^{-1}$, correspondente às vibrações de estiramento OH, e bandas entre $1300\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ correspondentes à vibração de estiramento C-H. Outros picos que podem ser identificados são referentes a ligação azo ($1440\text{-}1519 \text{ cm}^{-1}$), anel benzênico ($1400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$), grupos -SO_3^- (vibração de estiramento assimétrica $1197 \text{ e } 1038 \text{ cm}^{-1}$) e vibrações de estiramentos simétrico e assimétrico de CH_3 ($2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$).

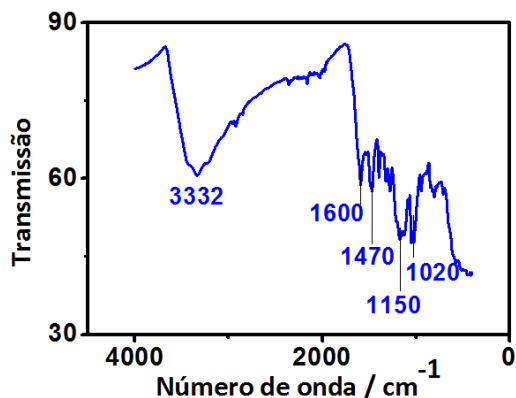


Figura 8. Espectro Infravermelho do corante preto direto.

5.2. Degradação do corante preto direto por NPs Fe

5.2.1. Caracterização das NPs Fe

A Figura 9 mostra as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das NPs Fe sintetizadas, com ampliação de: 15.000 (A) e 200.000 (B) vezes. Nestas, é possível observar a morfologia e tamanho daquelas, que são tipicamente esféricas e menores do que 100 nm de diâmetro [56]. Devido às fortes interações magnéticas naturais que possuem, as NPs Fe tendem a se aglomerarem [60][84] e, por isso, podem ser vistas a olho nu em agregados do tipo cadeia (Figura 9A) [41]. Segundo a literatura, esses nanomateriais apresentam elevada área superficial, que varia de 15-34 m² g⁻¹, valores que influenciam diretamente na sua reatividade [30].

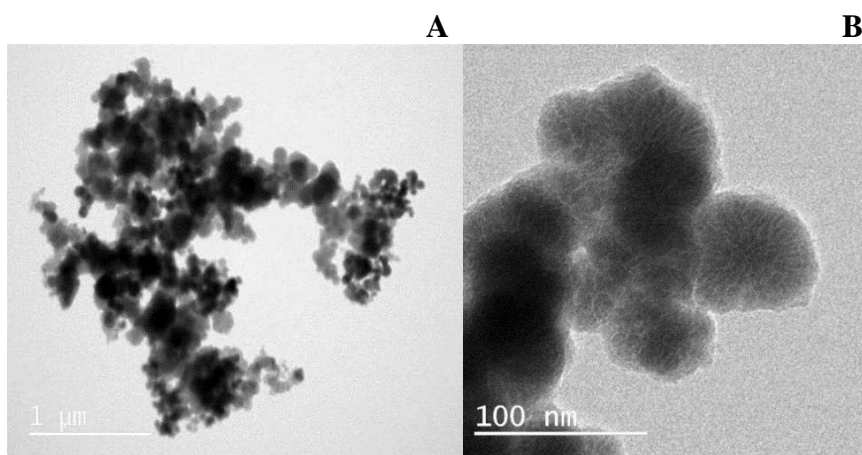


Figura 9. A) Fotomicrografia das NPs Fe por Microscopia Eletrônica de Varredura com aproximação de (A) 15.000 e (B) 200.000 vezes.

Pelo Espectro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS) (Figura 10) das NPs de Fe, percebe-se a presença de ferro, como esperado, e também do oxigênio, cujo pico está sobreposto a um dos picos do ferro, além dos elementos C, Cu, Zn, Al, S e Mg. Os últimos são encontrados devido à alguma contaminação da grade onde a amostra é inserida para análise. A presença de cobre pode ser advinda também do sal de ferro utilizado para síntese das NPs de Fe.

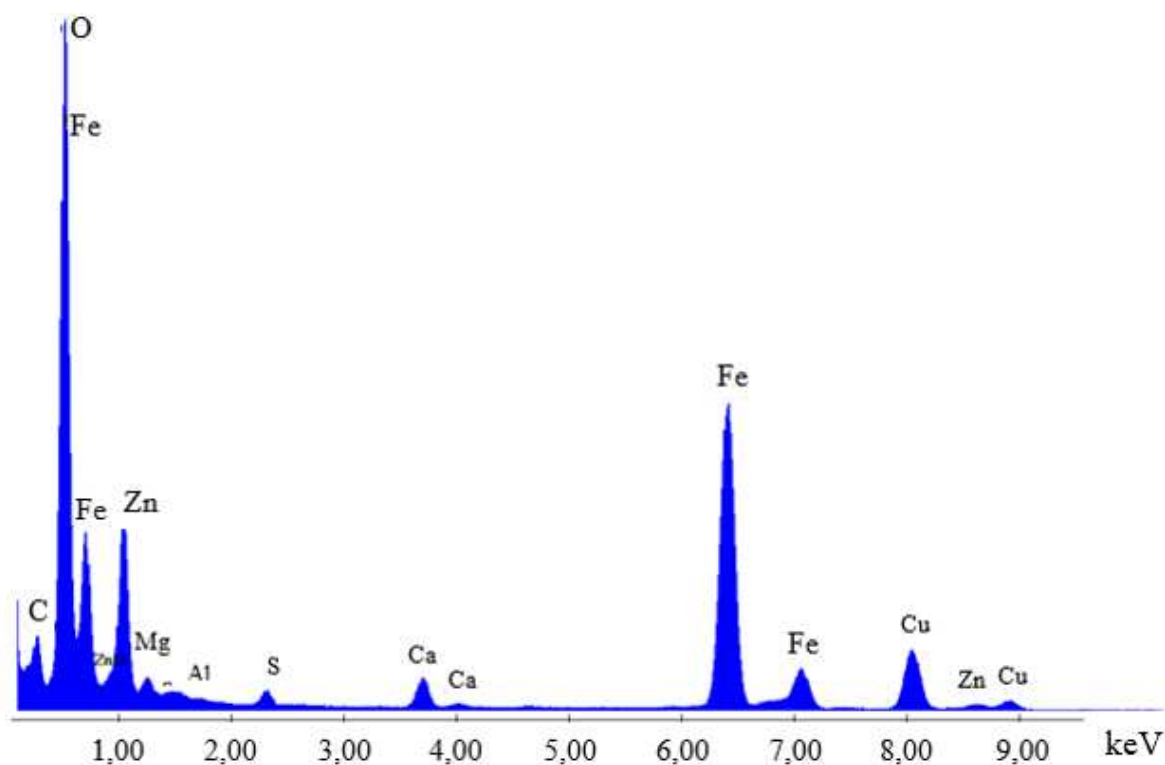


Figura 10. Espectro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS) das NPs Fe.

Através da Espectroscopia de Absorção Atômica com chama, foi determinado um teor médio mínimo de Fe de 33,4% (33,87 e 33,04%) m/m. Esse teor relativamente baixo pode estar associado à presença de água e/ou à formação de óxidos na superfície das NPs, o que explica o pico do oxigênio no EDS e as regiões mais escuras no centro do aglomerado (referentes à Fe^0) e mais claras na parte superficial da partícula (óxidos de ferro) na Figura 9B. A oxidação ocorre, provavelmente, pelo tempo em que a amostra ficou exposta durante o preparo e realização das análises, além da possibilidade das NPs não terem sido completamente secas após síntese das mesmas [22]. A partir desses resultados, percebe-se a alta reatividade dessas NPs frente à umidade ou ao ar, sendo necessário utilizá-las de imediato para que as mesmas proporcionem máxima eficiência.

5.2.2. Efeito da dose de NPs Fe na degradação/remoção do corante preto direto

Inicialmente, avaliou-se o efeito das doses de NPs Fe de 0,250, 0,375 e 0,500 g L⁻¹ sobre a degradação do corante preto direto, as quais, em 10 min, promoveram 13, 36 e 59% de descoloração da solução, respectivamente (Figura 11). Esse resultado é usualmente observado, já que o aumento da dose de NPs proporciona um maior número de sítios reativos na superfície das mesmas, além de uma maior área disponível para o processo de remoção da cor acontecer [4][37][30]. Entretanto, quando se utilizou 1,0000 g L⁻¹ NPs, a eficiência e velocidade da degradação aumentaram de forma muito acentuada e inesperada, alcançando total remoção de cor em menos de 2 min.

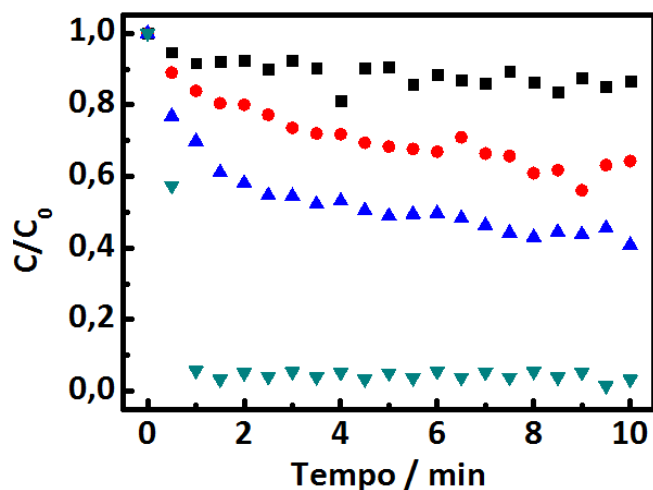


Figura 11. A) Efeito da dose de NPs Fe na degradação do corante preto direto. Doses: (■) 0,250 g L⁻¹, (●) 0,375 g L⁻¹, (▲) 0,500 g L⁻¹ e (▼) 1,000 g L⁻¹. Condições da reação: 200 mL de corante 20 mg L⁻¹ e monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

Outro resultado interessante observado foi a diferença nos espectros da degradação do corante pelas NPs Fe nas doses 0,5 e 1,0 g L⁻¹. No primeiro caso (Figura 12A), percebe-se a alteração da banda de absorção do corante, acima de 410 nm, nos primeiros minutos da degradação e posterior diminuição das absorvâncias dessa nova banda, mas, mesmo após 20 min, a solução não é completamente descolorida. À medida que a reação prossegue, é possível observar o aumento na absorvância de uma banda com máximo em 302 e um ombro em 360 nm no UV, a qual pode estar associada aos produtos de degradação do corante pelas NPs Fe.

Por outro lado, quando uma dose de NPs Fe de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ foi utilizada (Figura 12B) nota-se uma rápida diminuição da banda de absorção na região do visível, que provavelmente está associada à clivagem das ligações azo do corante, no comprimento de onda de 600 nm . Porém, nessa condição, os produtos de degradação não foram vistos, diferentemente do observado para as demais doses. Então, conclui-se que, de alguma maneira, os produtos de degradação do corante preto direto estão sendo degradados ou removidos da solução.

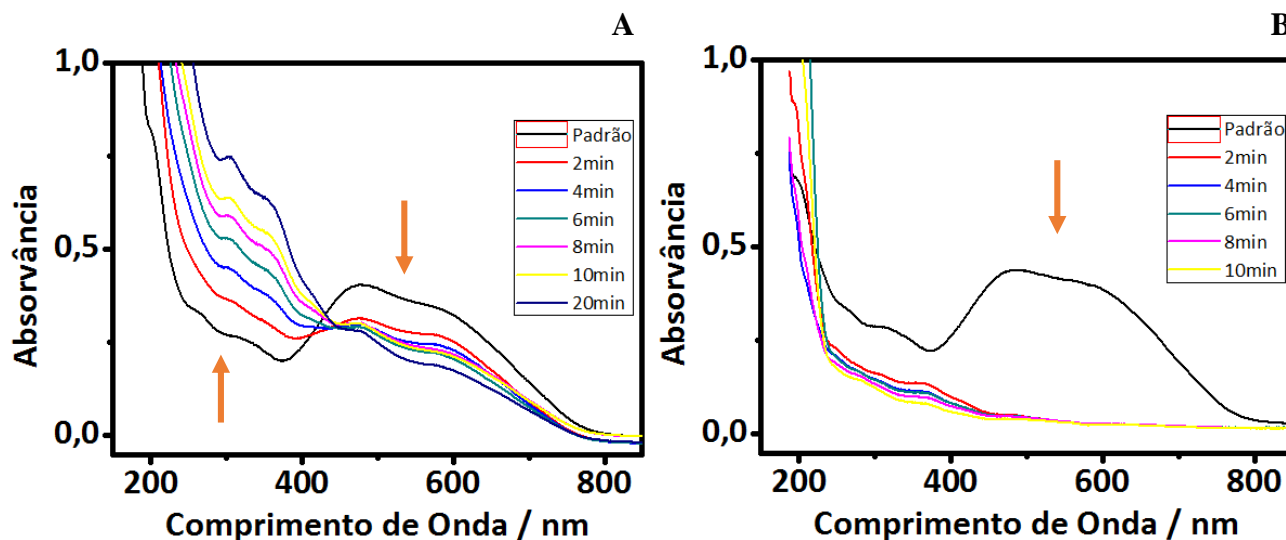


Figura 12. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da degradação do corante preto direto por NPs Fe; (A) Dose $0,5 \text{ g L}^{-1}$ (B) Dose $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L^{-1} . As setas mostram o comportamento das absorbâncias com o passar do tempo.

Para melhor entender o que estava acontecendo no sistema, foi traçado o gráfico de linearização para cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 13A), onde é possível observar a presença de duas regiões lineares (indicada pelas setas) para as três primeiras doses de NPs estudadas. Entretanto, para a dose de 1 g L^{-1} de NP, a degradação acontece em apenas uma etapa, devido à rápida e completa remoção de cor ocorrer antes mesmo que a segunda etapa fosse iniciada. As constantes de velocidade foram calculadas para cada região e o comportamento dessas constantes em função da dose pode ser observado na Figura 13B.

A primeira etapa apresenta constantes de velocidade cerca de 10 vezes maiores do que aquelas na segunda região, indicando que, a velocidade da reação diminui após alguns minutos de contato das NPs Fe com o meio reacional. Ainda na fase 1, observa-se aumento quadrático

(em módulo) das constantes de velocidade da reação à medida que a dose aumenta (Figura 13B), enquanto que na segunda região ocorre aumento consideravelmente mais lento e linear até a dose de 0,5 g L⁻¹.

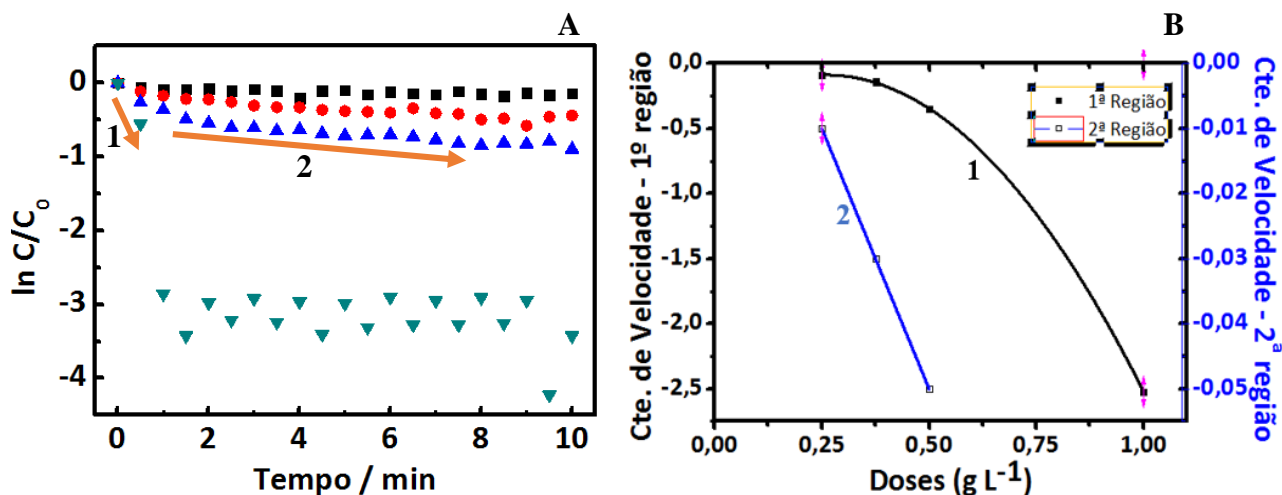


Figura 13. A) Gráfico de linearização para cinética de pseudo-primeira ordem; Doses: (■) 0,250 g L⁻¹, (●) 0,375 g L⁻¹, (▲) 0,500 g L⁻¹ e (▼) 1,000 g L⁻¹; B) Comportamento das constantes de velocidade da 1ª e 2ª região do gráfico de linearização (em A) em função da dose. Condições da reação: 200 mL de corante 20 mg L⁻¹ e monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

Ainda que não seja possível, no momento, explicar o perfil observado das taxas de velocidades com a dose de NP, pode-se ao menos interpretar o surgimento da segunda região pela inibição parcial da superfície do nanomaterial, que pode ocorrer, por exemplo, pela formação do hidróxido de ferro (II). Essa camada passivadora parece ser pouco efetiva, uma vez que o processo de degradação continua, embora mais lento, na segunda fase. Entretanto, o aumento da área exposta com o aumento da dose de NPs Fe parece estar permitindo o acesso das moléculas do corante a um número maior de sítios reativos, onde tal reação deve ser mais rápida do que a taxa de recobrimento das NPs.

Diante disso, foi proposto um modelo do comportamento das NPs Fe frente à degradação do corante (Figura 14), o qual será provado no decorrer do trabalho. Assim que adicionadas à solução do corante, NPs Fe oxidam a Fe (II), enquanto o corante é reduzido ao produto de degradação. Um resultado experimental observado é a elevação do pH da solução após adição

das NPs para a faixa de 8 a 9. Logo, a concentração de íons hidróxido aumenta, favorecendo a formação de hidroxocomplexos de ferro, através da reação entre íons Fe (II) e OH⁻. Se o meio fica saturado com esses compostos, os mesmos se depositam na forma de hidróxidos de ferro na superfície das NPs. Então, à medida que essas camadas vão sendo formadas, ocorre uma queda na velocidade da reação, já que as mesmas dificultam o acesso das moléculas do corante à superfície das NPs. Entretanto, a camada passivadora participa do mecanismo, atuando com superfície para adsorver os produtos de degradação e remove-los, assim, da solução.

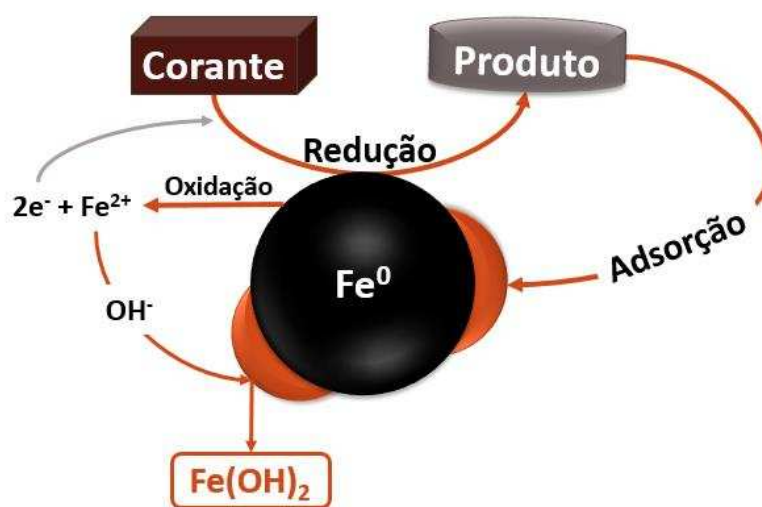


Figura 14. Modelo inicial do comportamento das NPs Fe em solução frente à degradação do corante preto direto.

Com essa hipótese inicial pode-se justificar os resultados obtidos nessa seção. Para doses de até $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de NPs Fe, a primeira etapa da reação deve estar associada a degradação do corante na superfície da NP e a segunda etapa pode ser justificada pela formação da camada passivadora, que diminui cada vez mais a área superficial do nanomaterial disponível para a reação. À medida que se forma, essa camada adsorve os produtos. Entretanto, para as três primeiras doses investigadas, a quantidade de hidróxidos de ferro produzida parece não ser suficiente para adsorver todo produto de degradação formado. Assim, em solução permanecem moléculas do corante, que ainda não tiveram acesso à superfície da NP, explicando a manutenção da cor da solução, e moléculas do produto, que não foram adsorvidas, devido à saturação da camada passivadora, o que explica o aparecimento dos mesmos no espectro. Além disso, como ambos, corante e produto coexistem em solução, pode haver ainda a competição

entre eles pela superfície da NP Fe. Esse fator, além da passivação da NP, causam queda na cinética e eficiência de descoloração, contribuindo para formação da segunda etapa da reação observada para pequenas doses (Figura 13B).

Enquanto que, para dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, uma maior quantidade de sítios reativos estão disponíveis para degradar o corante. Assim, a degradação ocorre de maneira tão rápida que a velocidade dessa reação se sobrepõe à taxa de recobrimento das NPs, *i.e.*, a passivação ocorre, mas não consegue atrapalhar a degradação. À medida que se forma, a camada passivadora vai removendo os produtos da solução *via* adsorção, e como há muita NP, dificilmente esses hidróxidos ficam saturados. Por isso, todos produtos conseguem ser removidos da solução, não sendo, portanto, detectados no espectro UV/Vis. A maior quantidade de NP proporciona então (i) mais sítios adsorptivos de hidróxido de ferro (II) disponíveis para remoção dos produtos de degradação; (ii) possível desprendimento dos hidróxidos da superfície do metal de valência zero e (iii) menor competição entre produtos e corante pela degradação, aumentando dessa forma a cinética da reação.

Para provar o modelo inicial proposto para NPs Fe, diferentes condições reacionais foram testadas, cujos resultados são apresentados abaixo.

5.2.3. Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Fe sob condições anóxicas e óxicas com e sem borbulhamento de ar atmosférico

Para avaliar a influência do gás oxigênio na degradação do corante por NPs Fe, ensaios foram conduzidos em condições óxicas, com e sem borbulhamento de ar atmosférico, e condições anóxicas, com borbulhamento de nitrogênio, para dose de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de NPs Fe, cuja cinética é mais lenta. Como pode ser observado na Figura 15, há uma melhora na degradação do corante à medida que uma menor concentração de oxigênio está dissolvida no meio reacional, *i.e.*, em 10 minutos, atinge-se 30% de remoção de cor borbulhando ar atmosférico na solução, 59% na presença de pequena quantidade de oxigênio (apenas aquele dissolvido na solução e que deve ser consumido com o tempo) e 100% na presença de nitrogênio.

Em condições óxicas, com purga de ar atmosférico, o O_2 dissolvido e em excesso é o oxidante de preferência do ferro, promovendo uma rápida corrosão de Fe^0 (Eq.8, pág. 18). Logo,

o gás oxigênio compete com o corante pelos elétrons, diminuindo a taxa de degradação do último. Outro fator importante diz respeito ao aumento do pH, que é mais significativo nestas condições e favorece a formação de hidroxocomplexos de Fe (II) e Fe (III). A solução resultante fica então, saturada com os hidróxidos desses íons, que precipitam e eventualmente, passivam as NPs. Dessa forma, a reatividade das mesmas e a cinética da reação diminuem, uma vez que transferência de elétrons de Fe^0 para o contaminante fica prejudicada [3][7][73].

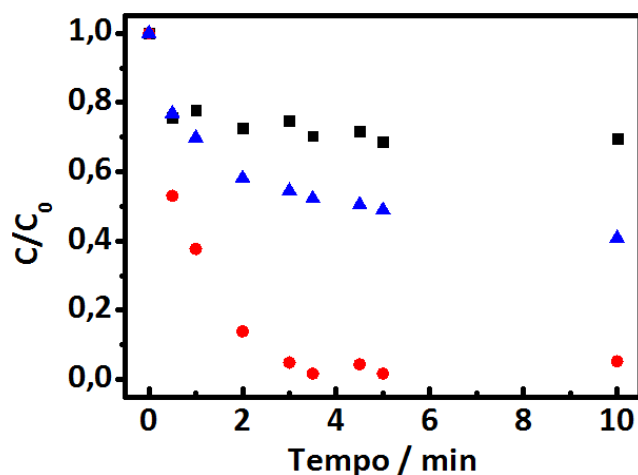


Figura 15. Degradação do corante preto direto por NPs Fe sob (■) condições óxicas com borbulhamento e (▲) sem borbulhamento de ar atmosférico e (●) condições anóxicas com borbulhamento de nitrogênio. Condições reacionais: 50 mL de corante 20 mg L^{-1} , dose $0,5 \text{ g L}^{-1}$ NPs Fe, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

Entretanto, sob atmosfera inerte, a degradação do corante preto direto foi consideravelmente mais rápida e eficiente (Figura 15), resultando em total remoção de cor em menos de 4 min de reação. Nessas condições, não há excesso de oxigênio competindo com o corante, além da formação da camada passivadora sobre as NPs Fe ser minimizada em relação a um sistema óxico, o que favorece a degradação redutiva do poluente [32].

Em um trabalho similar relatado na literatura sob atmosfera inerte, Roy e colaboradores (2003) concluíram que o corante alaranjado ácido II é primeiramente sorvido na superfície de Fe^0 através do grupo sulfonado ($-SO_3^-$) da molécula do corante, sugerindo um processo de troca iônica, com subseqüentes etapas de degradação redutivas. Dessa reação, foram identificados dois produtos pela quebra da ligação $-N=N-$ [85].

Pereira e Freire (2006) também estudaram a degradação de um azocorante (Preto Remazol B) por Fe^0 em atmosfera inerte e oxidante. Ambos proporcionaram uma descoloração superior a 95%. Os autores propuseram um mecanismo de degradação que pode ocorrer *via* processo redutivo ou oxidativo, dependendo da quantidade de oxigênio dissolvido e do pH da solução, sendo que o primeiro se mostra como mecanismo preferencial de degradação do grupo cromóforo do azocorante [30].

5.2.4. Degradação/remoção do corante preto direto pelas NPs Fe na presença de sequestradores de radicais hidroxila

A fim de comprovar o mecanismo de degradação *via* processo redutivo, álcool terbutílico (TBA), 10 mmol L^{-1} , foi adicionado a um experimento contendo o corante preto direto (200 mL $20,0 \text{ mg L}^{-1}$) na dose de NPs Fe de $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

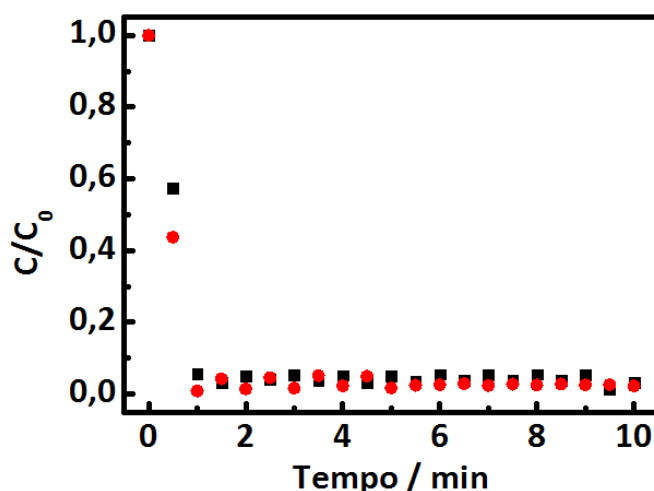


Figura 16. Degradação do corante preto direto por NPs Fe na (●) presença e (■) ausência de TBA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L^{-1} , dose $1,0 \text{ g L}^{-1}$ NPs Fe, concentração de TBA igual a 10 mmol L^{-1} , monitoramento no comprimento de onda de 600 nm .

Como observado (Figura 16), não houve diferença significativa na presença ou ausência de TBA quanto à velocidade e eficiência de degradação. O TBA age sequestrando radicais hidroxilas da solução [30]. Então, caso o mecanismo de degradação do corante envolva a participação desses radicais, uma queda na eficiência da reação seria esperada com a adição de TBA, uma vez que o mesmo impede e/ou evita a oxidação de outros compostos orgânicos

presentes no meio. Como o TBA não influenciou nem na cinética nem na eficiência da reação, o processo de degradação redutivo do corante, suposto inicialmente, pôde ser confirmado.

Em condições óxicas e ácidas, a corrosão de Fe^0 por O_2 pode formar H_2O_2 , que pode oxidar outro Fe^0 ou reagir com $\text{Fe}(\text{II})$, em uma reação Fenton *in situ*, produzindo radicais hidroxilas. No entanto, quando há uma interação redutora entre Fe^0 e o poluente orgânico, a degradação *via* processo oxidativo é desfavorável e pode não ocorrer [30].

5.2.5. Degradação/remoção do corante preto direto pelas NPs Fe na presença de EDTA

Experimentos na presença de EDTA ($8,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) foram realizados na condição de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de NPs Fe e 200 mL , 20 mg L^{-1} do corante. O resultado (Figura 17) mostra que a adição de EDTA provoca uma diminuição na degradação do corante, *i.e.*, houve queda na remoção de cor de 60 para apenas 23%.

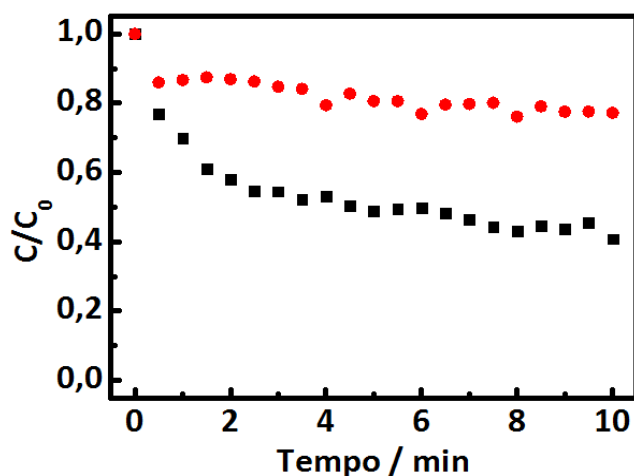


Figura 17. Degradação do corante preto direto por NPs Fe na (●) presença e (■) ausência de EDTA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L^{-1} , dose $0,5 \text{ g L}^{-1}$ NPs Fe, concentração de EDTA igual a $8,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm .

O EDTA é um ligante sintético aminopolicarboxilato e, como todos complexos de metais de transição formados com o mesmo, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-EDTA}^{4-}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-EDTA}^{4-}$ e $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-EDTA}^{4-}$ são muito estáveis ($\log \beta_1$ iguais a 18,8, 14,30 e 25,2, respectivamente), ainda que o pH influencie muito

nesses processos, devido à protonação do ligante e formação dos hidroxocomplexos dos metais. Embora HEDTA⁻³ esteja presente majoritariamente na faixa de pH de 8 a 9, valores de pH encontrados após adição das NPs de Fe, o ligante EDTA⁴⁻ não deixa de estar presente em solução, e assim, a sua complexação com cátions, principalmente de metais de transição, é favorecida [86][86][87].

Uma vez que o ligante diminui a concentração dos íons de ferro em solução pela formação de complexos nessa faixa de pH, a formação dos hidróxidos de ferro (II) ou ferro (III) e, conseqüentemente, da camada passivadora sobre as NPs seria minimizada e/ou evitada. Assim, a superfície da NP Fe ficaria mais exposta ao corante, resultando em aumento na eficiência de degradação. Entretanto, resultados contrários foram obtidos. Então, a complexação entre os íons de Fe (II) e/ou Fe (III) com EDTA, de alguma forma, não está favorecendo a degradação/remoção do corante. Por isso, imaginou-se que outro fenômeno envolvendo tais íons estaria acontecendo e a hipótese de que os mesmos poderiam fazer parte do mecanismo da reação começou a ser investigada.

5.2.6. Efeito das espécies de Fe (II) na remoção do corante preto direto

Para analisar o efeito do íon Fe (II), experimentos do corante na presença de Fe (II) em meio básico foram realizados, simulando as mesmas condições da degradação do corante pelas NPs. Na Figura 18 podem ser observados os espectros de ferro (II) na ausência (A) e na presença (B) do corante.

Nota-se, em B, a diminuição da banda de absorção molecular do corante à medida que a concentração de Fe (II) aumenta, o que evidencia e comprova a participação desses íons no mecanismo de remoção do preto direto. No entanto, o correspondente aumento de absorbância dos produtos, observados no espectro da degradação do corante pelas NPs Fe (Figura 12A, 200-400 nm), não foi detectado na presença dos íons. Este resultado sugere que a remoção de cor por íons Fe (II) não ocorre pela quebra de ligações, mas sim, através dos hidróxidos de ferro (II), que precipitam no meio em pH básico.

De fato, tanto nos experimentos entre corante e Fe (II) (Figura 18B), quanto na reação entre corante e NPs Fe, observa-se a formação de um precipitado no fundo do reator cilíndrico.

Vale ressaltar que no primeiro caso, o pH foi ajustado para faixa de 8 a 9, a fim de simular as mesmas condições reacionais de quando NPs Fe foram utilizadas (adição de NPs Fe eleva pH para 8-9). Nessa faixa de pH, a solubilidade dos íons ferro é diminuída, favorecendo a formação de hidroxocomplexos, cujas substâncias predominantes podem ser identificadas através da curva de distribuição de espécies (Figura 3A, pág 19). No sistema aquoso contendo Fe (II) e em pH de 8 a 9, predominam FeOH^+ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$. A primeira espécie pode interagir tanto com o corante quanto com os produtos de degradação, por atração entre cargas opostas. Já $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pode remover o corante ou seus produtos de degradação por (i) adsorção *via* complexação, (ii) co-precipitação e (iii) troca iônica.

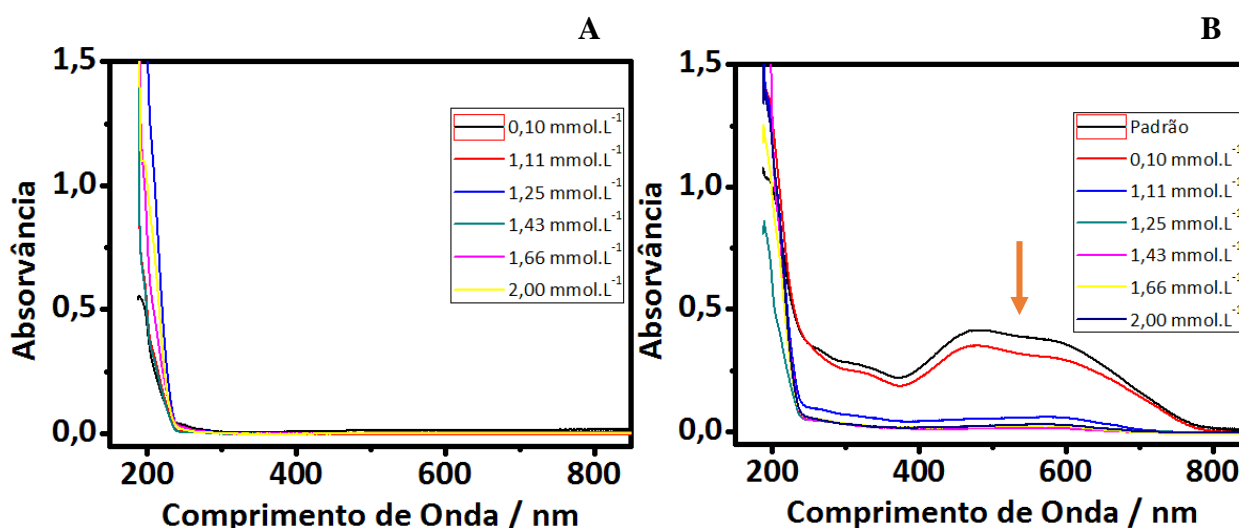


Figura 18. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções de Fe (II) em diferentes concentrações na (A) ausência e na (B) presença de solução do corante preto direto. Condições reacionais: 50 mL corante 20 mg L^{-1} , alíquotas retiradas após 5 min com posterior ajuste de pH para faixa de 8,0 a 9,0.

Assim, através dos resultados obtidos com Fe (II), pode-se confirmar os dois mecanismos de degradação/remoção do corante preto direto por NPs Fe supostos inicialmente: o processo redutivo, muito relatado na literatura, comprovado pela observação dos subprodutos de degradação e a remoção física do corante e/ou de seus produtos de degradação, raramente encontrada nos artigos que utilizam esse nanomaterial para remediação de poluentes em águas residuais.

5.2.7. Efeito das espécies de Fe (III) na remoção do corante preto direto

Os ensaios realizados para íons Fe (II) também foram efetuados para Fe (III), sob as mesmas condições. Como era esperado, devido à formação de hidróxidos, resultados semelhantes foram obtidos, comprovando a participação dos produtos da oxidação das NPs Fe no mecanismo de remoção do corante em sistemas aquosos.

Na Figura 19A é possível observar os espectros de soluções de Fe (III) em diferentes concentrações, enquanto que na Figura 19B são mostrados os espectros da solução do corante na presença dos íons Fe (III) nas mesmas concentrações. No último caso, nota-se a diminuição da banda de absorção do corante à medida que a concentração de Fe (III) aumenta, mas nenhum produto é observado.

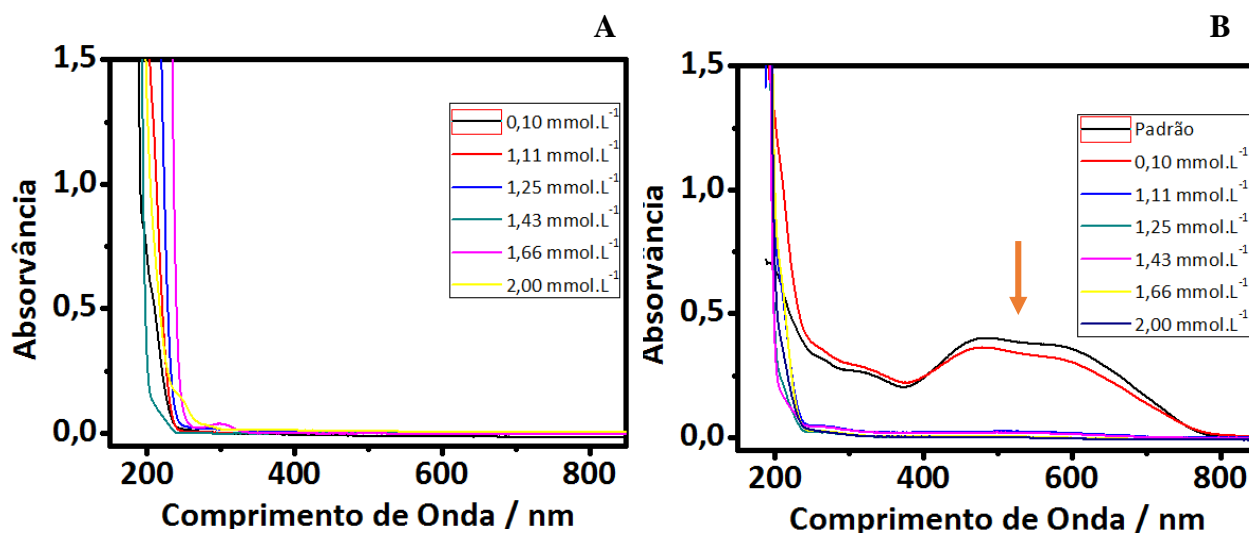


Figura 19. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções de Fe (III) em diferentes concentrações na (A) ausência e na (B) presença de solução do corante preto direto. Condições reacionais: 50 mL corante 20 mg L⁻¹, alíquotas retiradas após 5 min com posterior ajuste de pH para faixa de 8 a 9.

Pelo gráfico de distribuição de espécies do sistema ácido-base do Fe (III) (Figura 3B, pág. 19), observa-se que Fe(OH)₃ predomina na região de pH de 8 a 9, o qual pode sorver o corante ou seus produtos de degradação. Então, trata-se também de um processo físico de remoção, no sentido de que não há alteração na estrutura das espécies químicas removidas da solução. Este resultado corrobora a hipótese que o corante preto direto e/ou seus produtos de degradação

podem ser removidos da solução *via* adsorção. Embora os hidroxocomplexos de ferro (III) absorvam na região do UV/Vis, suas concentrações foram baixas o suficiente para não influenciar no experimento, como pode-se ver na Figura 19A.

5.2.8. Ensaio de dessorção das NPs Fe

Para saber se produto ou corante estava sendo adsorvido na camada de hidróxido, ensaios de dessorção foram realizados com o material sólido obtido após experimentos de degradação. Na Figura 20A, tem-se o espectro do corante em pH 6,5 (valor de pH inicial da solução corante), bem como soluções dessorvidas das NPs com ácido sulfúrico na concentração de 2,0 mol L⁻¹. Em B, tem-se o espectro do padrão bem como soluções dessorvidas das NPs em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Em ambas figuras estão também presentes os espectros referentes à degradação do corante por NPs Fe nas doses de 0,5 e 1,0 g L⁻¹, após dez minutos de reação.

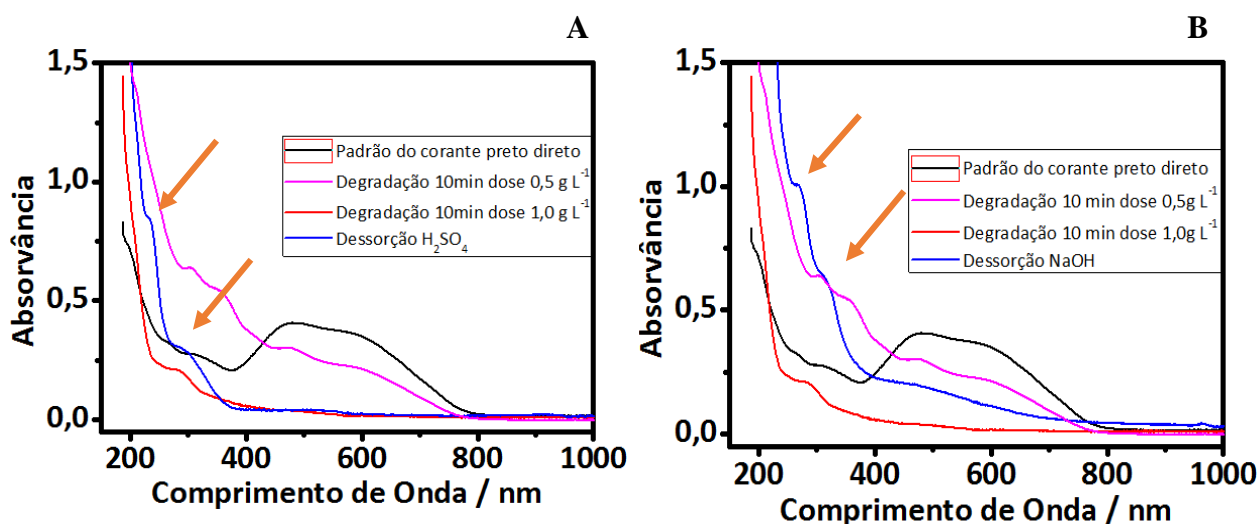


Figura 20. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções dessorvidas das NPs Fe após ensaios de degradação/remoção. (A) em meio ácido, soluções de: H₂SO₄ a 2,0 mol L⁻¹ e (B) em meio básico: NaOH 1,0 mol L⁻¹.

Tanto em meio ácido quanto em meio básico, foram obtidos perfis de absorção bastante distintos daquele do corante. Infere-se desse resultado que a molécula do corante não está sendo removida da solução pelas NPs ou pelos hidróxidos de ferro (II) ou (III) formados.

Na dessorção ácida (H_2SO_4) e na dessorção básica (NaOH), observa-se uma banda intensa abaixo de 400 nm, com dois ombros, um em 230 e outro em 300 nm (indicados por setas). O último é muito semelhante ao ombro observado nos espectros da degradação final do corante pelas NPs Fe nas doses de 0,5 e 1,0 g L⁻¹, e que pode estar associado aos hidroxocomplexos e espécies químicas com menos ligações conjugadas. Então, há um composto absorvente em 300 nm presente tanto na solução degradada do corante quanto no material sólido obtido após a degradação. Se esse composto não tem perfil semelhante ao do corante, na sua forma original, ele deve se referir ao produto de degradação. Dessa forma, é possível confirmar que não o corante, mas sim o produto de degradação está, de fato, adsorvendo-se aos hidróxidos de ferro depositados na superfície da NP.

Resultados análogos relativos à degradação/remoção de azocorantes e/ou seus produtos de degradação foram relatados por Jin *et al.* (2015) e Fan *et al.* (2009). Os autores estudaram a degradação do corante preto direto G e alaranjado de metil, respectivamente, por NPs Fe, e propuseram mecanismos de adsorção (*via* grupo sulfônico) nas camadas de óxi-hidróxido de ferro formadas, e de degradação redutiva pelas NPs [36] [88].

5.2.9. Análise de Infravermelho das NPs Fe antes e após os ensaios de degradação do corante preto direto

Finalmente, para confirmação das hipóteses levantadas no estudo, fez-se análises de Espectroscopia de Infravermelho das NPs Fe antes (Figura 21A) e após os experimentos de degradação (Figura 21C) e comparou-se com o espectro do corante preto direto (Figura 21B). No material sólido obtido após degradação, não é possível observar nenhum pico referente ao do espectro do corante, o que de fato mostra que esse composto não está presente no precipitado. Mas, os espectros das NPs Fe, na região de 2000 a 1000 cm⁻¹, antes e após reação são muito distintos, resultado que pode estar associado à modificação da superfície desse material pelos hidróxidos de ferro, e adsorção dos produtos de degradação nessa camada passivadora.

Pode-se observar também a presença de uma banda larga em aproximadamente 3000 cm⁻¹, semelhante ao espectro do corante, que se refere a estiramentos OH da molécula de água. Outros picos que podem ser identificados são referentes a ligação azo (1440-1519 cm⁻¹), anel

benzênico ($1400-1600\text{ cm}^{-1}$), grupos $-\text{SO}^{3-}$ (vibração de estiramento assimétrica 1197 e 1038 cm^{-1}) e vibrações de estiramentos simétrico e assimétrico de CH_3 ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$).

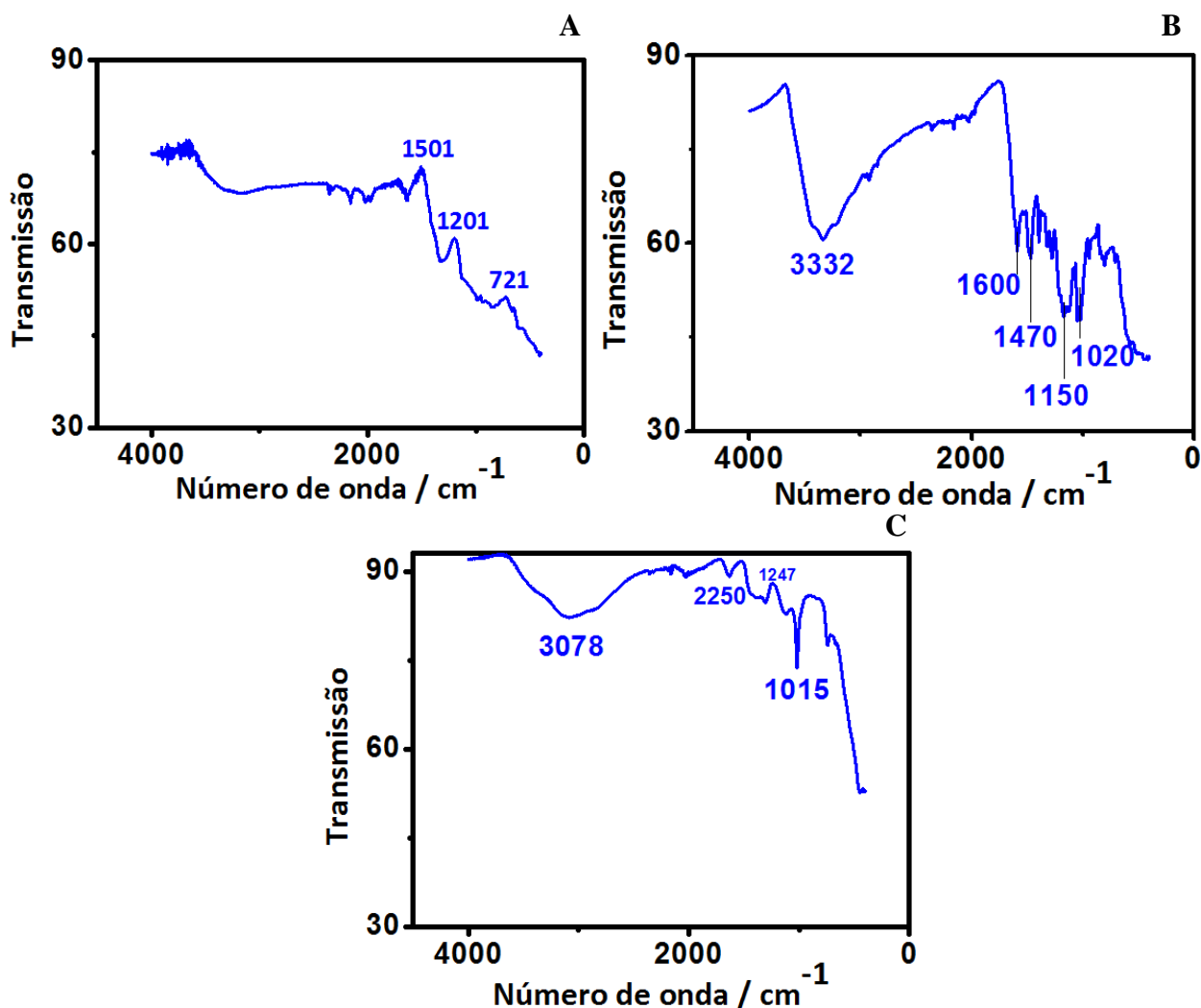


Figura 21. Espectros no Infravermelho (A) das NPs Fe antes da reação; (B) do corante preto direto, (C) das NPs Fe após reação com corante.

5.2.10. Conclusão

Os resultados obtidos permitiram confirmar a hipótese inicial do comportamento das NPs Fe e estabelecer que o corante preto direto é degradado na superfície do nanomaterial, por um processo redutivo e não-radicalar, uma vez que o álcool terc-butílico não alterou a cinética da reação. A sorção dos produtos de degradação do corante em hidróxidos de Fe (II) (e/ou Fe (III)), depositados na superfície das NPs à medida que as mesmas oxidavam, ficou evidente em

experimentos envolvendo EDTA, os próprios íons, em testes de dessorção a análises de IV. Experimentos em condições óxicas serviram para mostrar que a camada passivadora causa, de fato, queda na eficiência e cinética de degradação, mas a reação continua, mesmo na presença da camada, embora mais lenta, mostrando que a mesma não é muito efetiva.

Diante do exposto, pode-se concluir que NPs Fe são, de fato, muito eficientes na degradação de corantes têxteis, uma vez que em menos de dois minutos, toda a cor foi removida da solução. Entretanto, é necessário melhor investigar sua aplicação em escala comercial, uma vez que as mesmas são muito reativas à umidade e ao ar, o que propicia a formação de uma camada passivadora em sua superfície.

5.3. Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Cu

5.3.1. Caracterização das NPs Cu

A Figura 22 mostra duas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para nanopartículas de cobre (NPs Cu) com ampliação de A) 10.000 e B) 500.000 vezes. Nelas, pode-se observar que o diâmetro das nanopartículas obtidas foi inferior a 50 nm, e que as mesmas formam aglomerados.

Raut, Kamble e Kulkarni (2016) [57] encontraram resultados semelhantes referentes à aglomeração das NPs Cu. Zhang e colaboradores (2010) sintetizaram NPs Cu de 100 nm de diâmetro [42], enquanto que Chandra *et al.* (2014) obtiveram materiais de forma esférica com um tamanho médio de 15-20 nm de diâmetro [40].

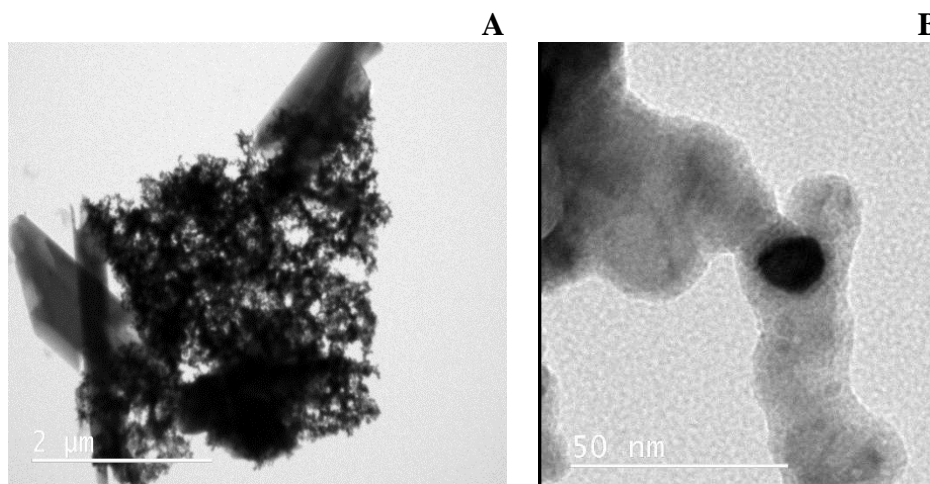


Figura 22. Fotomicrografia das NPs Cu por Microscopia Eletrônica de Varredura aproximada de A) 10.000 e B) 500.000 vezes.

Através do Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NPs Cu (Figura 23) é possível identificar os elementos presentes em sua superfície. Como esperado, o Cu é o composto de maior concentração, e aparece no espectro em três picos, mas também são encontrados O, C e S. A presença do primeiro pode ser advinda da oxidação das NPs Cu, ainda que muito discreta, enquanto que a detecção dos outros pode estar associada à alguma contaminação da grade em que a amostra é inserida na hora da análise.

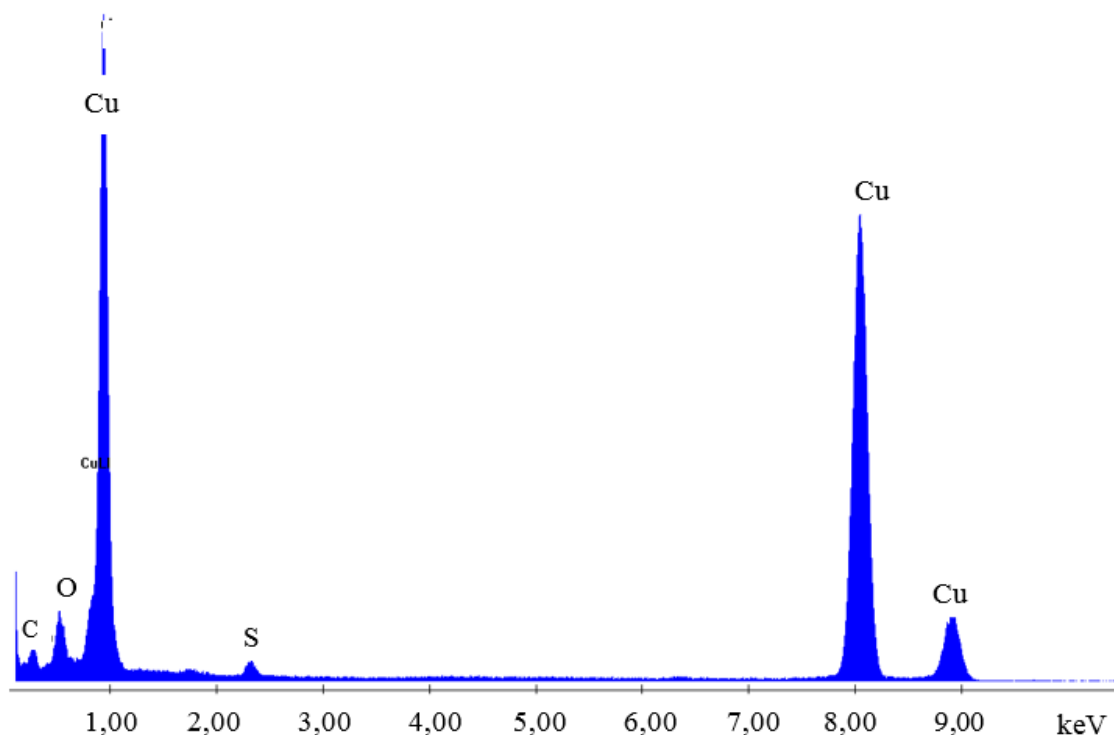


Figura 23. Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NPs Cu.

O teor médio de Cu observado nas NPs Cu pela técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica com chama foi de 114% (111,26 e 117,25%). Tais resultados indicam que essas NPs são muito mais estáveis e, portanto, menos reativas do que as NPs Fe, que pareciam ter oxidados nas mesmas condições.

5.3.2. Efeito da dose de NPs Cu na degradação/remoção do corante preto direto

Diferentes quantidades de NPs Cu (0,250, 0,375, 0,500 e 1,000 g L⁻¹) foram adicionadas à reação, a fim de avaliar o efeito das mesmas na descoloração da solução do corante. Pode-se observar na Figura 24 que cerca de 43% do corante foi removido pela maior dose de NPs Cu em dez minutos, um valor consideravelmente baixo comparado às NPs Fe, que proporcionam 100% de degradação em 2 min, nas mesmas condições de reação. Mesmo após 30 min (dados não mostrados), a porcentagem de remoção de cor, pelas NPs Cu, não ultrapassou 60%.

Esses resultados podem estar associados ao maior potencial padrão de redução de Cu⁰ comparado a Fe⁰, onde a corrosão do primeiro em meio aquoso é menos favorável termodinamicamente do que o segundo. Assim, menos elétrons estão disponíveis para redução

do corante quando este é degradado por NPs Cu, e dessa forma, uma menor eficiência de degradação é alcançada.

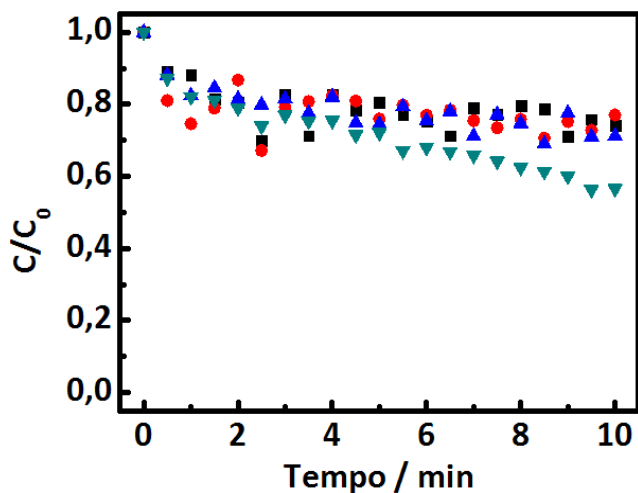


Figura 24. Efeito da dose de NPs Cu na degradação do corante preto direto. Doses: (■) 0,250 g L⁻¹, (●) 0,375 g L⁻¹, (▲) 0,500 g L⁻¹ e (▼) 1,000 g L⁻¹. Condições da reação: 200 mL corante 20 mg L⁻¹, e monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

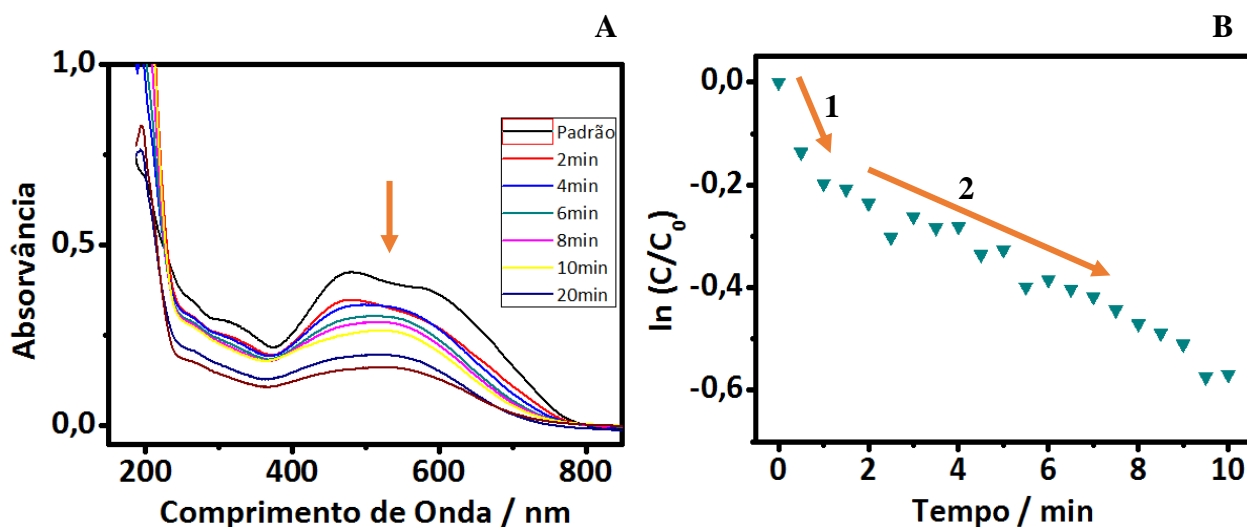


Figura 25. (A) Espectros de absorção molecular na região do UV/Vis da degradação do corante preto direto por NPs Cu na dose de 1,0 g L⁻¹; B) Curva cinética referente à degradação do corante preto direto por NPs Cu na dose de 1,0 g L⁻¹. Condições da reação: 200 mL corante 20 mg L⁻¹, e monitoramento no comprimento de onda de 600 nm. A seta em A mostra a absorvância da solução com o passar do tempo.

A curva cinética de remoção do corante para a dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de NPs Cu é apresentada na Figura 25B. Nessas condições, os dados parecem se ajustar a um modelo de pseudo primeira ordem que ocorre em duas etapas (indicada pelas setas), ou seja, uma mudança de mecanismo está acontecendo, sendo a primeira etapa mais rápida do que a segunda. Para as demais doses (dados não mostrados), não foi possível observar uma tendência de decaimento, uma vez que após adição das NPs Cu, rapidamente o sistema entra em equilíbrio.

Associando o gráfico cinético com o espectro de degradação do corante pela maior dose de NP Cu (Figura 25A), nota-se que na primeira etapa ocorre degradação, uma vez que o perfil da banda de absorção do corante é alterado. Acima de 400 nm , por exemplo, a banda do corante que possui um máximo e um ombro se transforma em uma única banda após adição das NPs Cu, com máximo de absorção em aproximadamente 450 nm . Em seguida, observa-se apenas a diminuição da absorbância da nova banda produzida, ou seja, ocorre remoção de cor sem alteração da estrutura da molécula, explicando a segunda fase do gráfico cinético (Figura 25B).

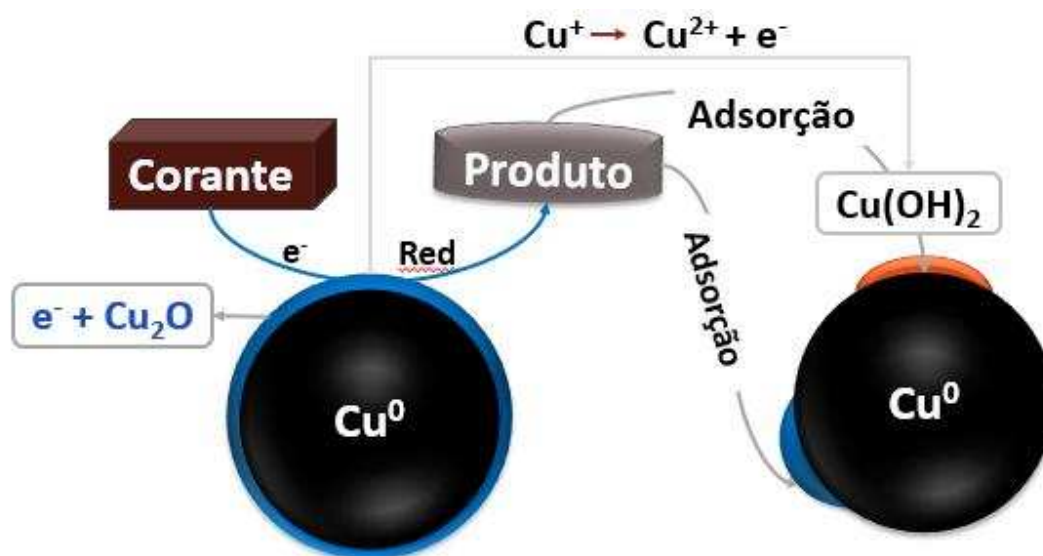


Figura 26. Modelo inicial do comportamento das NPs Cu em solução frente à degradação do corante preto direto.

A partir desses resultados, foi proposto um modelo inicial do comportamento das NPs Cu frente à degradação do corante preto direto, ilustrado na Figura 26. Como o perfil do gráfico é alterado na primeira e mais rápida etapa da reação, acredita-se que ocorre degradação do corante

por Cu (I), que é pouco solúvel e se deposita como uma fina camada de Cu_2O na superfície da NP. A origem dessa camada pode ser devida ou à redução incompleta do íon Cu (II) a Cu^0 ou à oxidação de Cu^0 a Cu (I) com a umidade. Então, o corante é reduzido ao produto, enquanto Cu (I) é oxidado a Cu (II). Cu (I), extremamente reativo, é rapidamente consumido, mas o processo de regeneração, ou seja, a oxidação de Cu^0 a Cu (I) é lenta, causando uma queda na taxa de degradação do corante. Além disso, Cu (II) produzido pode reagir, formar hidroxocomplexos e precipitar na forma de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), passivando a NP. Assim, tanto a lenta regeneração de Cu (I) quanto a passivação da NP contribuem para formar e justificar a segunda fase do gráfico cinético. Mas, os hidróxidos de cobre (II) e/ou o próprio óxido de cobre (I) ainda não consumidos participam do mecanismo, uma vez que adsorvem os produtos e os removem da solução. Dessa forma, pode-se explicar tanto a primeira etapa do gráfico cinético, associada a degradação por Cu (I) quanto a segunda etapa, associada a remoção dos produtos por adsorção na camada passivadora.

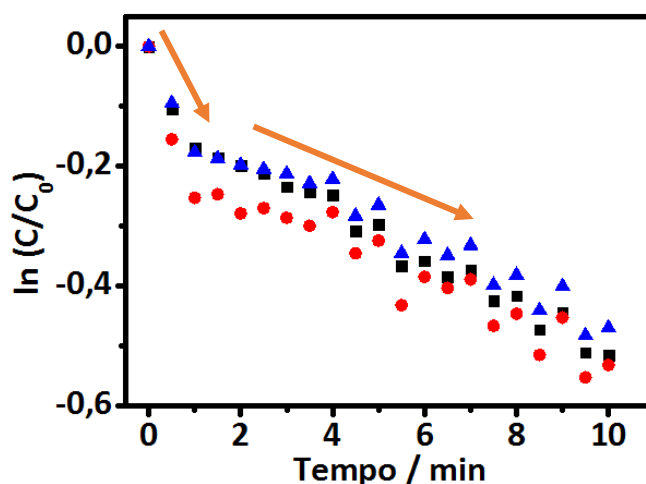


Figura 27. Curvas cinéticas dos picos em (■) 477, (▲) 500 e (●) 587 nm observados no espectro da degradação do corante pelas NPs Cu (Figura 25A). Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L^{-1} , dose $1,0 \text{ g L}^{-1}$ NPs Cu, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

Os valores de absorvância obtidos nos comprimentos de onda de 477 e 587 nm, dois picos do composto original, foram selecionados e as curvas cinéticas referentes a esses valores foram traçadas (Figura 27). O objetivo foi observar se o decaimento para esses dois comprimentos de onda ocorria de maneira semelhante e proporcional. De fato, esse comportamento foi

observado, o que pode indicar a formação de uma mesma espécie com absortividades molares distintas.

Para provar o modelo proposto para NPs Cu, diferentes condições reacionais foram testadas, cujos resultados são apresentados abaixo.

5.3.3. Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Cu sob condições anóxicas e óxicas com e sem borbulhamento de ar atmosférico

Para avaliar as espécies envolvidas no mecanismo de degradação do corante preto direto *via* NPs Cu, foram testadas diferentes condições: óxicas com e sem borbulhamento de ar atmosférico e anóxicas com borbulhamento de nitrogênio. As alíquotas foram retiradas em diferentes tempos, conforme ilustrado na Figura 28. Nesta, pode-se notar que não ocorre uma diferença significativa entre as três reações quanto à porcentagem de degradação, que em dez minutos não ultrapassou 50%. Isso indica que a presença ou ausência de oxigênio não é um fator preponderante nesse caso, o que difere dos resultados obtidos para NPs Fe, em que o sistema anóxico favoreceu a degradação redutiva do corante.

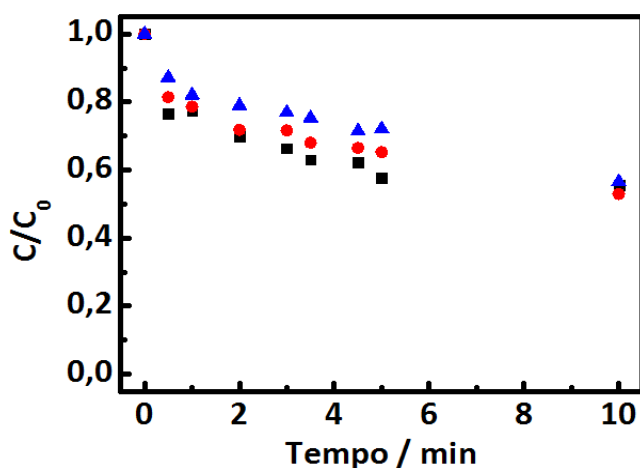


Figura 28. Degradação do corante preto direto por NPs Cu sob (■) condições óxicas com borbulhamento e (▲) sem borbulhamento de ar atmosférico e (●) condições anóxicas com borbulhamento de nitrogênio. Condições reacionais: 50 mL de corante 20 mg L⁻¹, dose 1,0 g L⁻¹ NPs Cu, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

5.3.4. Degradação/remoção do corante preto direto pelas NPs Cu na presença de sequestradores de radicais hidroxila

A fim de comprovar o mecanismo de degradação *via* processo redutivo, álcool terbutílico (TBA), 10 mmol L^{-1} , foi adicionado a um experimento contendo o corante preto direto (200 mL $20,0 \text{ mg L}^{-1}$) na dose de NPs Cu de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Como mencionado anteriormente, TBA é um sequestrador de radicais hidroxila.

Os resultados (Figura 29) revelam que aproximadamente 40% do corante foi degradado/removido tanto na presença quanto na ausência de TBA, em 10 min de reação. Mesmo após 30 min (dados não apresentados), a semelhança entre as reações foi mantida, chegando a $\approx 60\%$ de degradação/remoção. De modo semelhante às NPs Fe, os resultados sugerem que radicais hidroxilas não estão sendo produzidos no sistema, indicando um processo predominantemente redutivo, conforme proposto pelo modelo inicial.

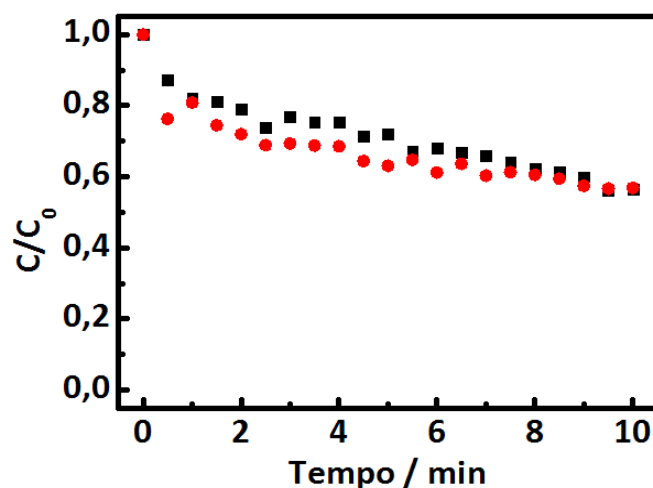


Figura 29. Degradação do corante preto direto por NPs Cu na (●) presença e (■) ausência de TBA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L^{-1} , dose $1,0 \text{ g L}^{-1}$ NPs Cu, concentração de TBA igual a 10 mmol L^{-1} , monitoramento no comprimento de onda de 600 nm .

5.3.5. Degradação/remoção do corante preto direto pelas NPs Cu na presença de EDTA

De maneira análoga à reação quando na presença de NPs de Fe, o efeito do EDTA na degradação/remoção do corante preto direto por NPs Cu foi também avaliado, resultando em diminuição da degradação do corante de 30 para 20% (Figura 30).

Os valores de pH após adição das NPs de Cu estavam na faixa de 6,5 a 7,5, região onde EDTA encontra-se nas predominantemente nas formas ionizadas H_2EDTA^{2-} e $HEDTA^{3-}$. Entretanto, o ligante $EDTA^{4-}$ também está presente na solução. Logo, a complexação do mesmo com cátions, principalmente de metais de transição, é favorecida [86][18][19].

Dessa forma, esperava-se que a adição do ligante melhorasse a degradação do corante, uma vez que o primeiro complexaria íons de cobre produzidos *in situ*, advindos da oxidação das NPs, e evitaria a passivação desses nanomateriais por hidróxidos/óxidos de cobre. Entretanto, a remoção dos íons da solução por EDTA, de alguma maneira, piorou a degradação/remoção do corante. Logo, esses íons devem participar do mecanismo da reação.

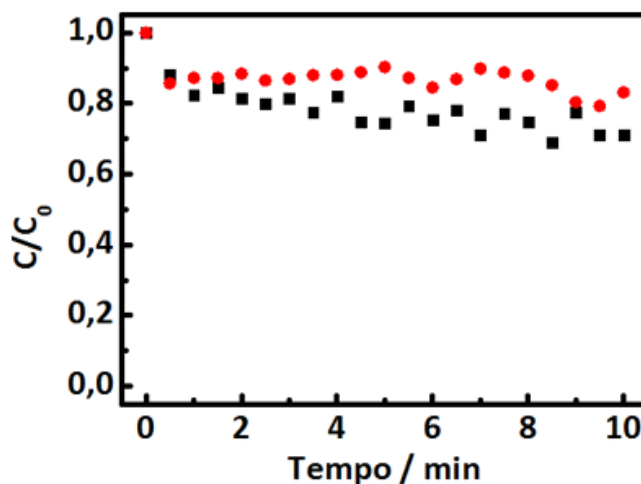


Figura 30. Degradação do corante preto direto por NPs de Cu na (●) presença e (■) ausência de EDTA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L⁻¹, dose 0,5 g L⁻¹ NPs Cu, concentração de EDTA igual a 8,64 10⁻⁴ mol L⁻¹, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

5.3.6. Efeito das espécies de Cu (I) na degradação/remoção do corante preto direto

Para provar que na primeira etapa da reação ocorre degradação via Cu (I), o efeito do mesmo foi avaliado. Para tal, óxido de Cu (I), composto utilizado para explicar a primeira etapa da reação, foi adicionado à solução do corante (20 mg L^{-1}) sob constante agitação. Esta espécie foi selecionada visando manter um sistema que fosse o mais próximo possível das condições obtidas ao se utilizar as NPs Cu, de acordo com o modelo inicial.

A Figura 31 mostra que, na presença de Cu_2O , houve descoloração da solução, sendo que na fase inicial ocorre alteração da banda do corante e, posteriormente, a absorvância dessa nova banda apenas diminuiu. Esse comportamento é muito semelhante ao observado na degradação do corante pelas NPs (Figura 25A) e por comparação entre esses dois espectros, é possível provar a participação de Cu (I) no mecanismo da degradação/remoção do corante pelas NPs Cu.

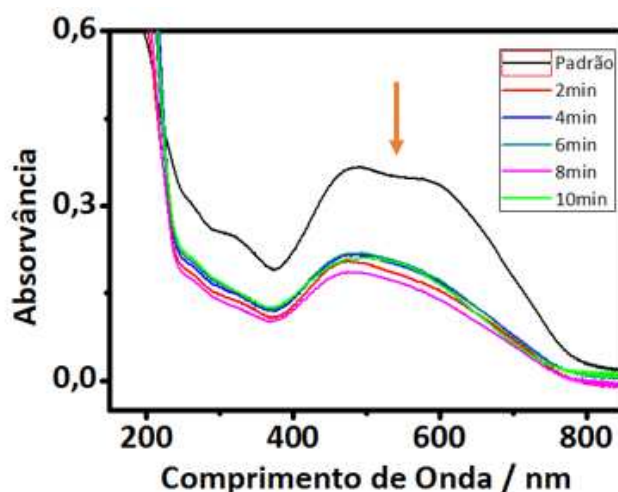


Figura 31. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da solução do corante preto direto na presença de 1,28 g de óxido de cobre (I). Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L^{-1} . A seta indica a diminuição da absorvância da solução com o passar do tempo.

5.3.7. Efeito das espécies de Cu (II) na remoção do corante preto direto

A influência das espécies de Cu (II) na degradação/remoção do corante preto direto também foi avaliada. O pH do sistema foi ajustado entre 6,5 a 7,5 para manter as condições

obtidas quando se utilizou as NPs Cu. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 32, sendo possível visualizar os experimentos controle em A e o espectro do corante após adição das diferentes concentrações de Cu (II) em B.

Em valores de concentração da ordem de 10^{-3} a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ do íon, não ocorre remoção significativa de corante, mas um ponto isobéstico é observado em aproximadamente 550 nm , o que sugere a formação de espécies dentro do próprio sistema. Quando a concentração de Cu (II) aumenta para $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, percebe-se a remoção do corante de forma rápida e eficiente, a qual pode ser atribuída ou à adsorção do mesmo ao hidróxido de Cu (II) formado ou à um complexo cobre-corante, que possui baixa solubilidade e precipita na solução. Com isso, pode-se concluir que, de fato, íons Cu (II) produzidos *in situ* auxiliam de alguma forma na degradação/remoção do corante preto direto por NPs de Cu, provando a participação dessas espécies no mecanismo da reação, como suposto no modelo inicial.

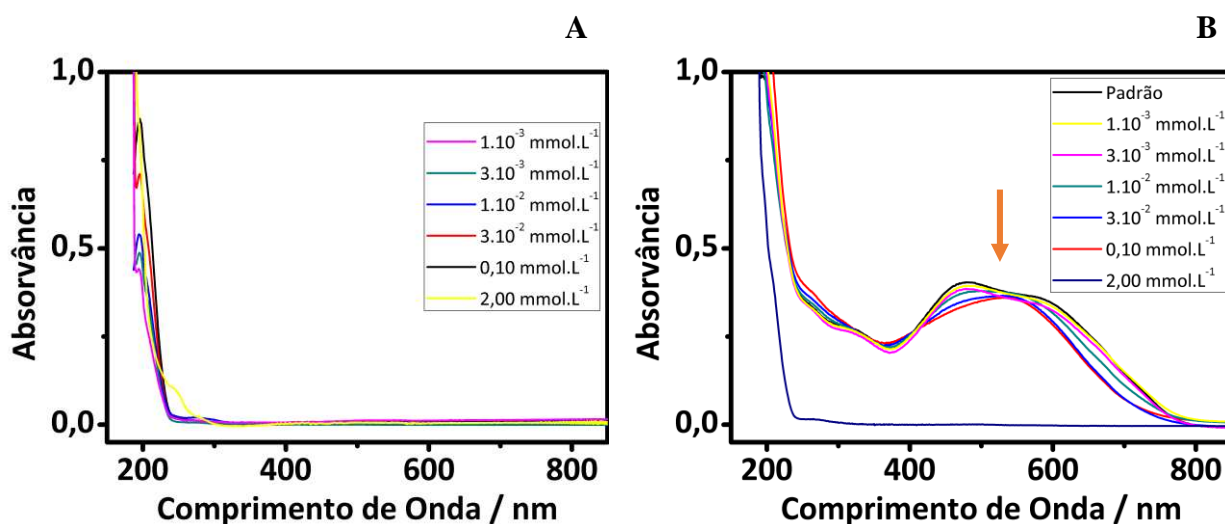


Figura 32. Espectros de absorção molecular na região do UV/Vis de soluções de Cu (II) em diferentes concentrações na (A) ausência e na (B) presença de solução do corante preto direto. Condições reacionais: 50 mL corante 20 mg L^{-1} , alíquotas retiradas após 5 min com posterior ajuste de pH para faixa de $6,5$ a $7,5$.

5.3.8. Ensaio de dessorção das NPs Cu

Ensaio de dessorção foram realizados com as NPs Cu residuais presentes no sistema, após experimentos de degradação, de maneira semelhante ao procedimento efetuado para NPs

Fe. Para tal, foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, ácido nítrico e ácido sulfúrico, ambos a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados são mostrados na Figura 33, que apresenta a dessorção em meio ácido (A) e meio básico (B), com os respectivos solventes. Os espectros do corante em diferentes valores de pH, assim como o espectro de degradação do corante por $1,0 \text{ g L}^{-1}$ NPs Cu após 30 min de reação também foram inclusos.

De acordo com os resultados apresentados, não foi observada a dessorção do corante em condições ácidas ou básicas. Quando na dessorção com NaOH, a solução obtida possuía coloração, porém a banda de absorção na região do visível ($\lambda_{\text{máx}} \approx 500 \text{ nm}$) difere da do composto original. Na dessorção com HNO_3 , também foi observada uma banda com $\lambda_{\text{máx}} \approx 800 \text{ nm}$. Estes dados comprovam que o composto original não é adsorvido nas NPs Cu e/ou hidróxidos de cobre, entretanto, seus produtos de degradação podem ter sido retirados da solução *via* mecanismo físico de remoção, *i.e.*, sem que a molécula seja alterada.

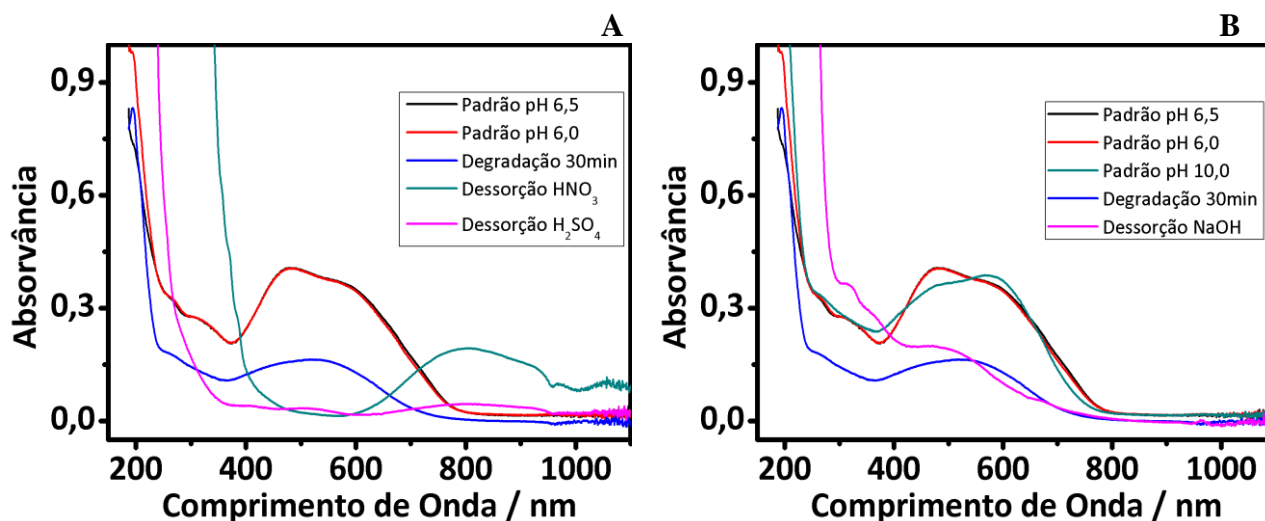


Figura 33. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções dessorvidas das NPs Cu após ensaios de degradação/remoção. (A) em meio ácido, soluções de: H_2SO_4 e HNO_3 a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) em meio básico: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

5.3.9. Análise de Infravermelho das NPs Cu antes e após ensaios de degradação do corante preto direto

Para confirmação das hipóteses levantadas no estudo, fez-se análises de Espectroscopia de Infravermelho das NPs Cu antes (Figura 34A) e após os ensaios de degradação (Figura 34C),

as quais foram comparadas com o espectro do corante preto direto (Figura 34B) e com o espectro das NPs Cu após teste de dessorção (Figura 34D). Como pode ser observado na região entre 2000 e 1000 cm^{-1} , os espectros das NPs Cu antes (A) e após ensaios de degradação (C) são diferentes, o que indica a modificação da superfície da NP Cu após reação e que, além disso, ocorre a possível adsorção dos produtos de degradação no material analisado. Tais produtos foram dessorvidos das NPs Cu, como pode ser visto na Figura 34D.

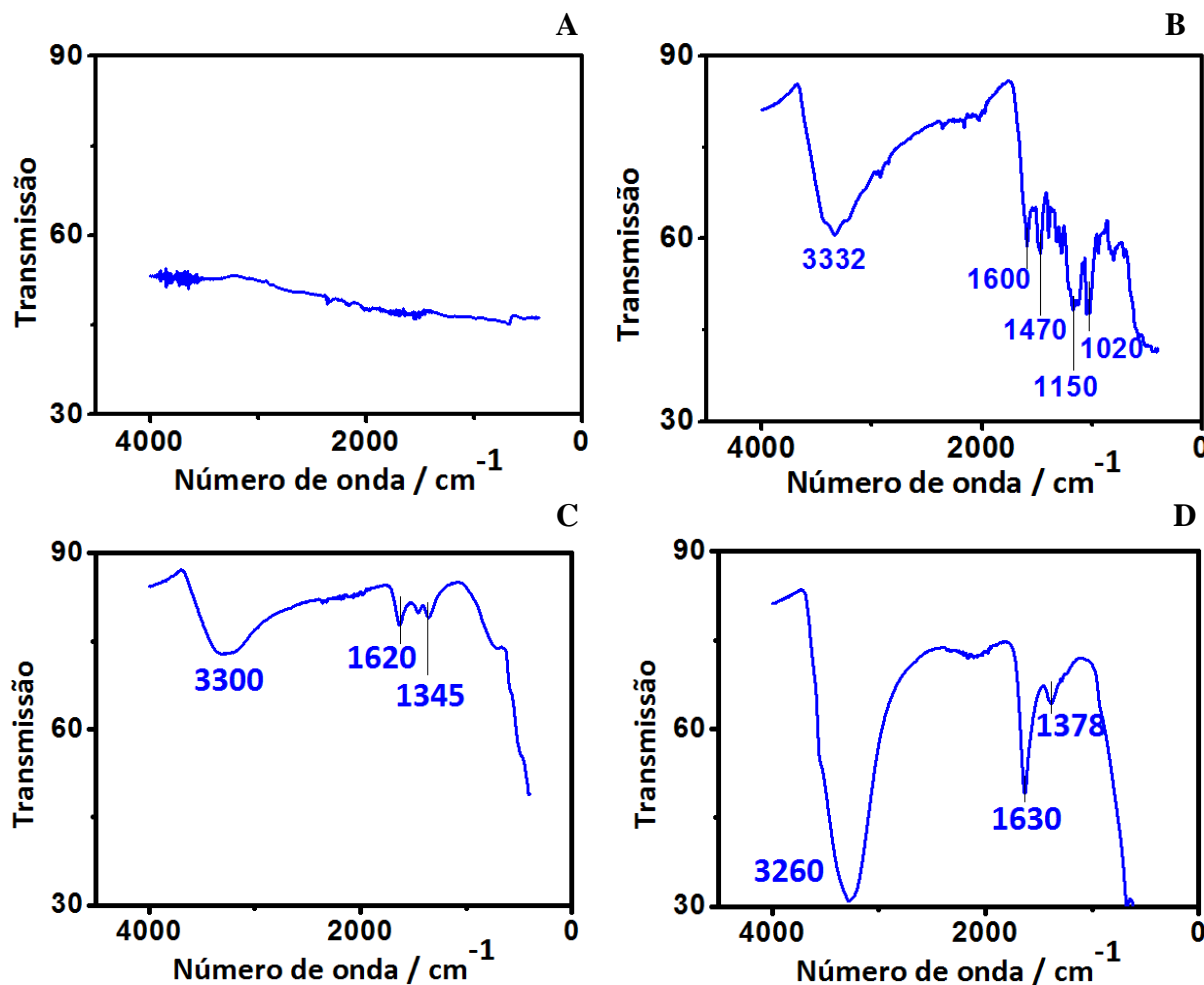


Figura 34. Espectros no Infravermelho (A) das NPs Cu antes da reação; (B) do corante preto direto, (C) das NPs Cu após reação com corante, (D) das NPs Cu dessorvidas com NaOH.

A banda larga, presente tanto no espectro do corante, quanto nos espectros das NPs após experimentos de degradação e dessorção se referem à ligação OH da molécula de água. Outros picos que podem ser identificados são referentes a ligação azo ($1440\text{-}1519\text{ cm}^{-1}$), anel benzênico

(1400-1600 cm^{-1}), grupos $-\text{SO}^{3-}$ (vibração de estiramento assimétrica 1197 e 1038 cm^{-1}) e vibrações de estiramentos simétrico e assimétrico de CH_3 (2800-3000 cm^{-1}).

5.3.10. Conclusão

O modelo proposto para NPs Cu foi baseado na degradação inicial *via* Cu (I), o qual foi confirmado pela semelhança dos espectros UV/Vis (i) do corante na presença das NPs e (ii) do corante na presença do óxido de cobre (I). Na fase inicial, Cu (I) é rapidamente consumido pelo corante, mas a regeneração do primeiro é lenta, o que limita a velocidade da reação e inicia a segunda fase da degradação. Enquanto Cu (I) reage, Cu (II), e conseqüentemente, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ podem ser formados, como visto no experimento na presença de íons Cu (II), o que favorece a sorção dos produtos da degradação do corante ou no hidróxido ou no próprio Cu_2O não consumido. Então, Cu (I) é responsável pela degradação do corante na primeira etapa da reação, enquanto que tanto a passivação da NP quanto a lenta regeneração de Cu (I) contribuem para o surgimento da segunda fase, consideravelmente mais lenta.

Assim, ocorre tanto um processo redutivo, confirmado pelo sequestrante de radicais hidroxilas, quanto um fenômeno de adsorção dos produtos de degradação, uma vez que os mesmos foram desorvidos da superfície do material decantado obtido após degradação do corante pelas NPs Cu. A sorção desses produtos de degradação foi provada nos ensaios de desorção e em análises de infravermelho do material decantado obtido após a reação.

5.4. Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Fe/Cu

5.4.1. Caracterização das NPs Fe/Cu

Sabendo como cada metal atua na degradação do corante, o estudo da composição bimetálica foi realizado.

De acordo com as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 35) com aproximação de A) 5.000 e B) 75.000 vezes, as NPs Fe/Cu sintetizadas possuem formato esférico, diâmetro de aproximadamente 100 nm e se apresentam em estrutura de cadeia, assim como foi observado para NPs Fe e NPs Cu. Essa aglomeração é uma consequência da interação naturalmente magnética apresentada por esses nanomateriais [20]. Resultados semelhantes foram descritos na literatura por Hosseini e colaboradores (2011), que obtiveram NPs Fe/Cu de forma esférica e diâmetro de 70 nm aproximadamente, através da síntese pelo método químico de redução [56].

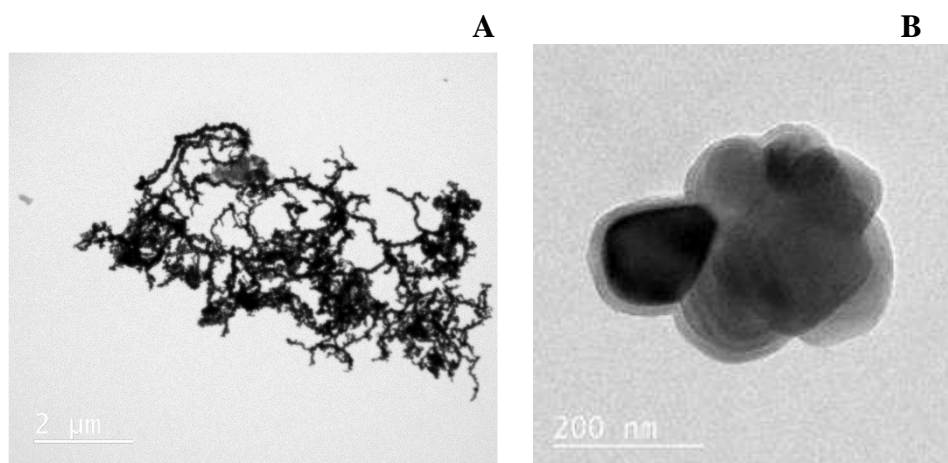


Figura 35. Fotomicrografia das NPs de Fe/Cu por Microscopia Eletrônica de Varredura aproximada de A) 5.000 e B) 75.000 vezes

O Espectro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS) das NPs Fe/Cu (Figura 36) comprova a presença de Fe no material, que, como esperado, é maior do que a de Cu, uma vez que no processo de síntese foi utilizada a proporção de 1,000 g Fe para 0,280 g de Cu. Os elementos O, bem como C, Si e Ti também foram detectados. O primeiro pode ser advindo da formação de óxidos na superfície dos nanomateriais, enquanto que a presença dos últimos pode estar associada à contaminação da grade em que a amostra foi inserida para análise. Resultados

complementares da análise de Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama foram consistentes com a Figura 36, *i.e.*, uma maior porcentagem de Fe em relação à de Cu foi obtida, com teores médios de 33,5% (34,372% e 32,710%) e 9,81% (10,128 e 9,501%) m/m respectivamente.

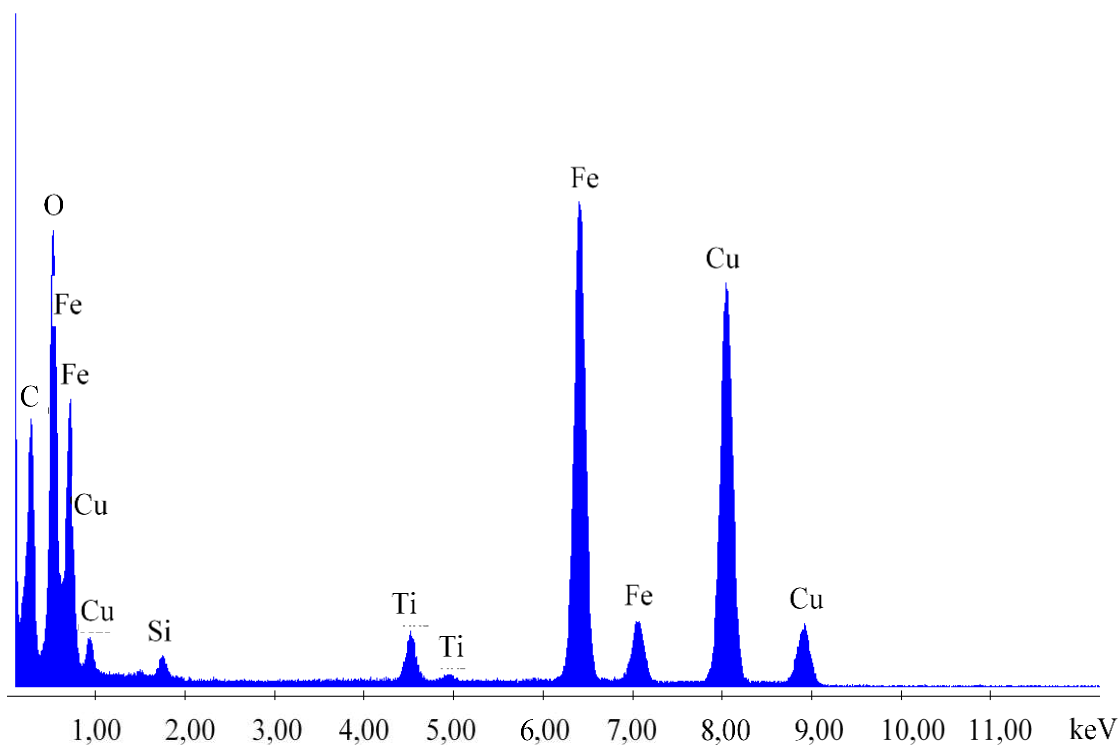


Figura 36. Espectro de Raios X de Energia Dispersiva das NPs Fe/Cu.

5.4.2. Efeito da dose de NPs Fe/Cu na degradação/remoção do corante preto direto

Estudos referentes à influência da dose de NPs Fe/Cu na degradação do corante preto direto foram efetuados, cujos resultados são exibidos na Figura 38A. Para 0,250 g L⁻¹ de NPs Fe/Cu, cerca de 40% do poluente é degradado em dez minutos de reação, alcançando um valor de 80% para doses intermediárias (0,375 e 0,5 g L⁻¹). Já para as NPs Fe, nessas doses e em 10 min, as porcentagens de degradação obtidas foram de 13, 36 e 59%, respectivamente, enquanto que para as NPs Cu, esses valores não ultrapassaram 30% (26, 23 e 29%). Percebe-se, portanto, que a composição bimetálica proporcionou maior eficiência e velocidade de degradação em relação às monometálicas (Tabela 1), ou seja, há um efeito sinérgico entre os dois metais Fe e Cu que, de fato, promove uma degradação mais efetiva do corante. Porém, quando se utilizou

1,0 g L⁻¹ de NPs Fe/Cu, a total degradação/remoção do corante ocorreu em cerca de 4 min, contra apenas 2 min para NPs Fe. No caso das NPs Cu, a degradação foi mantida próxima de 60%, mesmo após 30 min de reação.

Tabela 1. Comparação da porcentagem de degradação/remoção do corante preto direto por NPs Fe, Cu e Fe/Cu, em diferentes doses, e em 10 min de reação.

Dose NPs (g L ⁻¹) / 10 min	0,250	0,375	0,500	1,000
Fe	13	36	59	100
Cu	26	23	29	43
Fe/Cu	43	83	81	100

No espectro de absorção molecular UV/Vis do corante estudado na presença das NPs Fe/Cu na dose de 1,0 g L⁻¹ (Figura 37) percebe-se que, de fato, ocorre degradação, uma vez que a banda original do composto é alterada na presença das mesmas. Além disso, na região do UV, nota-se a formação de uma banda com dois ombros, que parece se referir aos mesmos produtos obtidos na degradação do corante por NPs Fe.

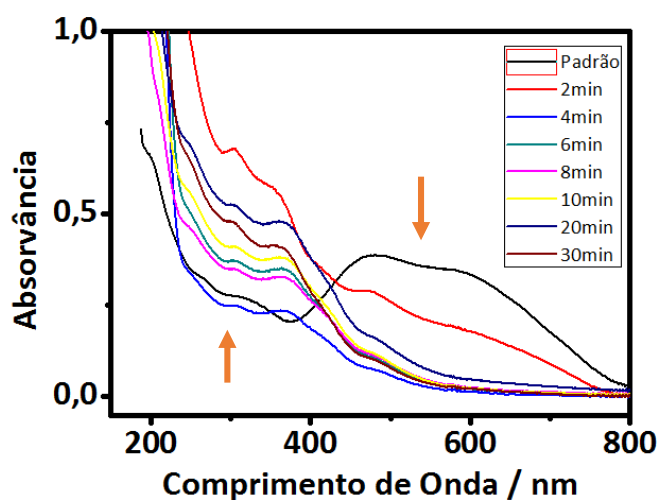


Figura 37. Espectro de absorção molecular UV/Vis da degradação do corante preto direto por NPs de Fe/Cu. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L⁻¹, dose 1,0 g L⁻¹ NPs Fe/Cu. As setas mostram o comportamento das absorbâncias com o passar do tempo.

Para melhor análise da reação, curvas cinéticas (Figura 38B) foram ajustadas aos dados, sendo possível verificar que a degradação do corante pelas NPs Fe/Cu parece envolver um

mecanismo de pseudo-primeira ordem, que ocorre em três etapas (indicadas pelas setas): a primeira e a última mais rápidas e a segunda mais lenta. Essa alteração de mecanismo é mais visível e pronunciada para a dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

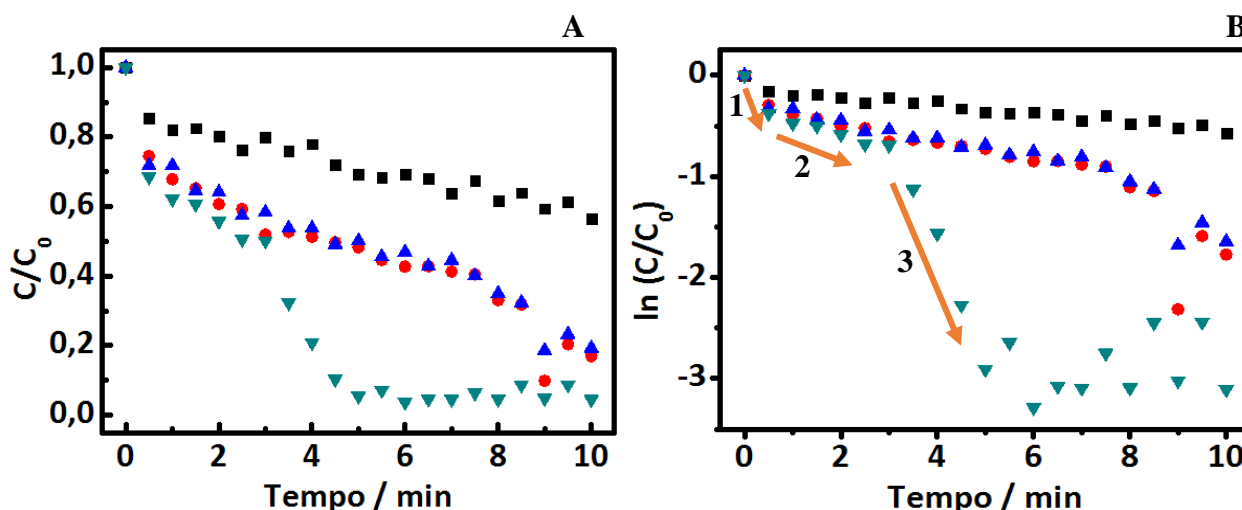


Figura 38. (A) Efeito da dose de NPs Fe/Cu na degradação do corante preto direto; (B) Curvas cinéticas referentes à degradação do corante preto direto por NPs Fe/Cu. Doses: (■) $0,250 \text{ g L}^{-1}$, (●) $0,375 \text{ g L}^{-1}$, (▲) $0,500 \text{ g L}^{-1}$ e (▼) $1,000 \text{ g L}^{-1}$. Condições da reação: 200 mL corante 20 mg L^{-1} , monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

Para explicar esse comportamento, é necessário recorrer à microscopia das NPs Fe/Cu e também no procedimento de síntese das mesmas. No último caso, ocorre redução tanto de Fe (II) quanto de Cu (II) por borohidreto de sódio. Mas, o excesso de Fe (II) ($1 \text{ g Fe} : 0,28 \text{ g Cu}$) favorece a produção das NPs Fe, a qual deve acontecer primeiro do que a redução de Cu (II), fazendo com que uma estrutura *core-shell* seja formada. Logo, é muito provável que a estrutura mais escura e rígida na parte interna da NP esteja associada à Fe^0 , enquanto que a camada fina na superfície deve se referir a Cu^0 ou a Cu_2O (Figura 35B). Dessa forma, as primeiras etapas da degradação devem envolver espécies de cobre, e a última, de ferro. No caso das NPs Fe e de Cu, o núcleo não é tão nítido como aqui observado, devido ao fato dos metais de valência zero estarem mais expostos à oxidação, sendo, portanto, consumidos.

Correlacionando a morfologia da NP bimetálica com os resultados obtidos, é possível propor um modelo para NP Fe/Cu e justificar as três etapas da reação do gráfico cinético. Como Cu (I) está mais exposto segundo o modelo (Figura 39), ele deve ser a espécie responsável pela

degradação do corante na fase inicial. A elevada reatividade de Cu (I) faz com que o mesmo seja consumido rapidamente e devido à (i) lenta regeneração de Cu (I) e (ii) maior exposição de Cu^0 com o consumo de Cu (I), o corante passa a ser reduzido na superfície de Cu^0 . Além disso, existe também a possibilidade da formação de óxidos/hidróxidos nessa etapa, onde os três fatores citados contribuem para formação da segunda etapa da reação, consideravelmente mais lenta. Então, à medida que as NPs Cu^0/Cu (I) são consumidas, o corante passa a ser degradado pelas NPs Fe (etapa 3), que possuem maior poder redutivo e, por isso, promovem uma descoloração mais rápida e eficiente da solução. Mas, à medida que oxida, hidróxidos de ferro podem ser depositados na superfície da NP. Assim, os produtos de degradação podem ser removidos por adsorção nos hidróxidos de Fe ou Cu ou no próprio óxido de Cu (I).

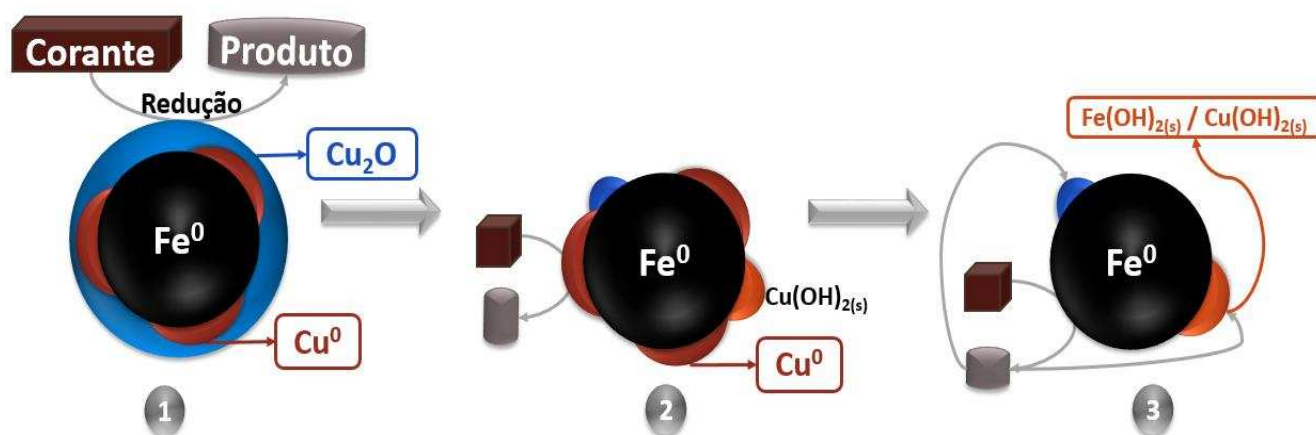


Figura 39. Modelo proposto para NPs Fe/Cu frente à degradação do corante preto direto, indicando as três etapas da reação.

5.4.3. Degradação do corante preto direto por NPs Fe/Cu sob condições anóxicas e óxicas com e sem borbulhamento de ar atmosférico

Experimentos de degradação do corante preto direto pelas NPs Fe/Cu sob condições óxicas, com e sem borbulhamento de ar atmosférico, e anóxicas, com borbulhamento de nitrogênio foram realizados, visando obter mais informações sobre o mecanismo da reação e confirmar o modelo proposto para NPs Fe/Cu.

Os resultados (Figura 40) mostram que, em 10 min de reação, houve uma taxa de degradação de 50, 80 e 90% para as condições óxicas com borbulhamento de ar atmosférico,

sem borbulhamento e anóxicas, respectivamente. Ou seja, ocorreu uma melhora na eficiência da degradação à medida que o oxigênio foi retirado do meio reacional, de maneira semelhante aos resultados obtidos para NPs Fe. Vale lembrar que para as NPs Cu, tais condições não influenciaram na eficiência de degradação.

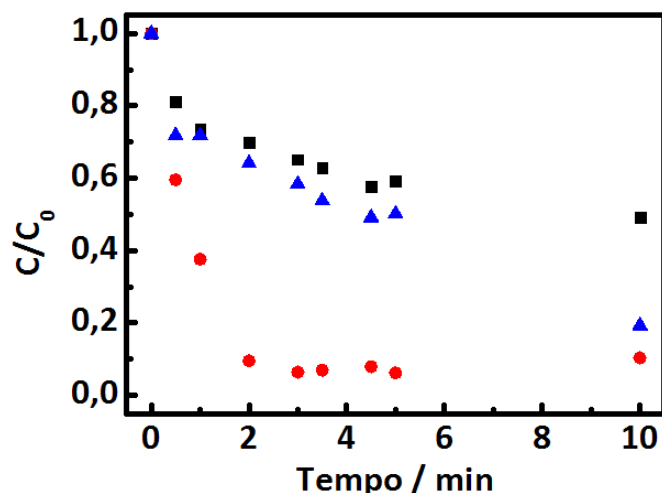


Figura 40. Degradação do corante preto direto por NPs de Fe/Cu sob (■) condições óxicas com borbulhamento e (▲) sem borbulhamento de ar atmosférico e (●) condições anóxicas com borbulhamento de nitrogênio. Condições reacionais: 50 mL de corante 20 mg L⁻¹, dose 0,5 g L⁻¹ NPs Fe/Cu, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

5.4.4. Degradação do corante preto direto por NPs Fe/Cu na presença de sequestradores de radicais hidroxila

A presença de TBA (10 mmol L⁻¹) na degradação do corante preto direto por NPs Fe/Cu na dose de 1,0 g L⁻¹ foi estudada, a fim de investigar a possível geração de radicais hidroxilas e comprovar a degradação redutiva da corante proposta inicialmente. Os resultados, apresentados na Figura 41, foram semelhantes aos obtidos na degradação do corante pelas NPs Fe e Cu, *i.e.*, não houve diferença significativa em relação a cinética e eficiência da degradação na presença e ausência de TBA. De fato, todo o corante é removido em 5 min de reação nos dois casos. Como já foi dito, álcool t-butilico causaria um decréscimo na porcentagem de degradação do corante, se o processo fosse oxidativo. Como esse resultado não foi observado, conclui-se que o mecanismo da reação não ocorre *via* produção de radicais hidroxilas, mas sim por um processo redutivo, o que é consistente com o modelo proposto para NPs Fe/Cu.

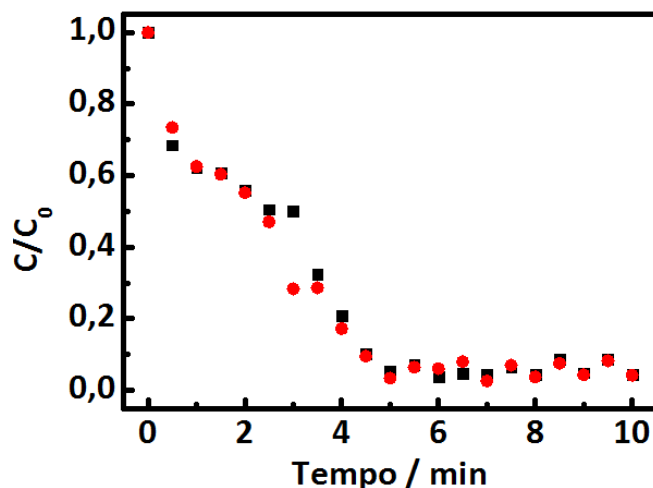


Figura 41. Degradação do corante preto direto por NPs Fe/Cu na (●) presença e (■) ausência de TBA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L⁻¹, dose 1,0 g L⁻¹ NPs Fe/Cu, concentração de TBA igual a 10 mmol L⁻¹, monitoramento no comprimento de onda de 600nm.

5.4.5. Degradação/remoção do corante preto direto por NPs Fe/Cu na presença de EDTA

Estudos de degradação do corante preto direto (20 mg L⁻¹) por NPs Fe/Cu (0,5 g L⁻¹) na presença de EDTA (8,64.10⁻⁴ mol L⁻¹) foram realizados com a finalidade de se obter uma melhora na porcentagem de degradação, uma vez que os íons produzidos da oxidação das NPs seriam complexados, evitando a passivação das mesmas.

Os resultados obtidos foram análogos aos encontrados ao se utilizar NPs Fe e Cu, *i.e.*, a adição de EDTA diminui a degradação/remoção do corante preto direto (Figura 42), obtendo-se, respectivamente, 45 e 80% de remoção na presença e ausência de EDTA. De fato, esse resultado era esperado, uma vez que nos estudos realizados com Fe (II), Fe (III), Cu (I) e Cu (II) juntamente com o corante foi possível comprovar a participação tanto de íons cobre como de íons ferro no mecanismo de degradação. Como nesse caso ambos íons Cu e Fe estão também presentes em solução, aqui também eles têm participação no mecanismo da reação.

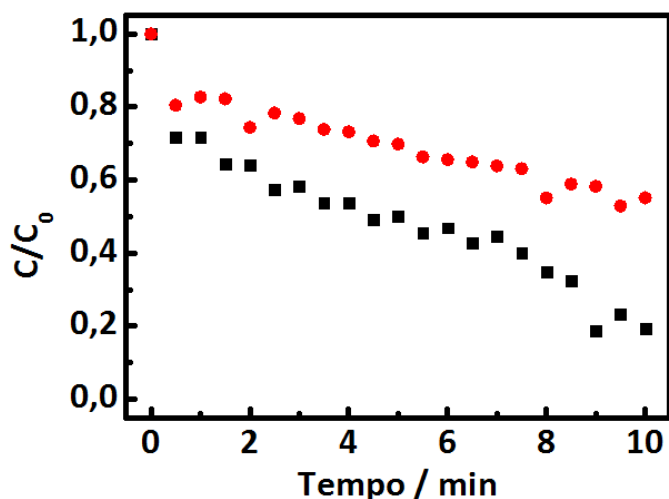


Figura 42. Degradação do corante preto direto por NPs de Fe/Cu na (●) presença e (■) ausência de EDTA. Condições reacionais: 200 mL de corante 20 mg L⁻¹, dose 0,5 g L⁻¹ NPs Fe/Cu, concentração de EDTA igual a 8,64.10⁻⁴ mol L⁻¹, monitoramento no comprimento de onda de 600 nm.

5.4.6. Ensaio de dessorção das NPs Fe/Cu

A fim de avaliar se corante e/ou seus produtos de degradação são adsorvidos nas NPs de Fe/Cu e/ou hidróxidos dos íons presentes em solução, testes foram realizados com as NPs bimetalicas remanescentes após experimentos de degradação/remoção. Como solventes, ácido nítrico 2,0 mol L⁻¹ e hidróxido de sódio 1,0 mol L⁻¹ foram utilizados. A Figura 43 mostra o resultado desses ensaios, dividido em duas partes: (A) dessorção em meio ácido e em (B) meio básico, além dos espectros do corante preto direto nos valores de pH de 6,0, 6,5 e 10 e o espectro da alíquota da reação entre corante e NPs Fe/Cu analisada após 30 min.

Na dessorção básica ou ácida não foram encontrados perfis semelhantes ao do corante preto direto, indicando que esse composto não está presente no precipitado. No entanto, a solução dessorvida das NPs com NaOH resultou em uma coloração parecida com a do corante, indicando, provavelmente, a dessorção de algum produto de degradação. De fato, nota-se a presença de um ombro em 300 e uma banda em 500 nm na dessorção básica, sendo que o primeiro é também observado no espectro da degradação do corante por NPs Fe/Cu (Figura 43A e B, curva em rosa). Assim, ambos ombros analisados em 300 nm parecem se referir ao

mesmo produto, *i.e.*, ocorre remoção dos produtos de degradação pelas NPs Fe/Cu e/ou pelos hidróxidos dos íons formados *via* adsorção, como suposto pelo modelo inicial para NPs Fe/Cu.

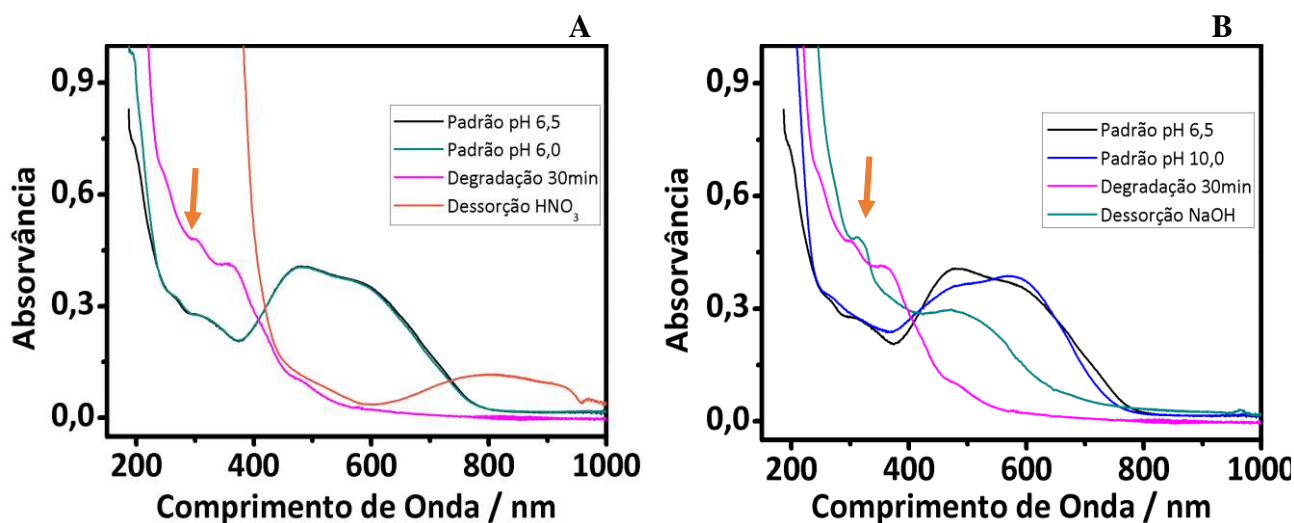


Figura 43. Espectros de absorção molecular na região UV/Vis de soluções desorvidas das NPs de Fe/Cu após ensaios de degradação/remoção (A) em meio ácido, solução de HNO_3 a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) em meio básico: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

5.4.7. Análise de Infravermelho das NPs Fe/Cu antes e após ensaios de degradação do corante preto direto.

Para confirmação das hipóteses levantadas no estudo, fez-se análises de Espectroscopia de Infravermelho das NPs Fe/Cu antes (Figura 44A) e após os ensaios de degradação (Figura 44C) e comparou-se com o espectro do corante preto direto (Figura 44B). Após degradação (C), nenhum pico do corante foi observado no material sólido obtido, comprovando que de fato esse composto não adsorve-se na NP decantada. Entretanto, na região entre 2000 e 1000 cm^{-1} , o espectro das NPs antes e após experimentos de degradação são muito diferentes, o que provavelmente indica modificação da superfície das NPs após reação, a qual pode ser associada aos produtos de corrosão de Fe e de Cu e também à adsorção dos produtos de degradação no material.

Pode-se observar também a presença de uma banda larga em aproximadamente 3250 cm^{-1} , semelhante ao espectro do corante, que se refere a estiramentos OH da molécula de água. Outros picos que podem ser identificados são referentes a ligação azo ($1440\text{-}1519 \text{ cm}^{-1}$), anel

benzênico ($1400-1600\text{ cm}^{-1}$), grupos $-\text{SO}^{3-}$ (vibração de estiramento assimétrica 1197 e 1038 cm^{-1}) e vibrações de estiramentos simétrico e assimétrico de CH_3 ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$).

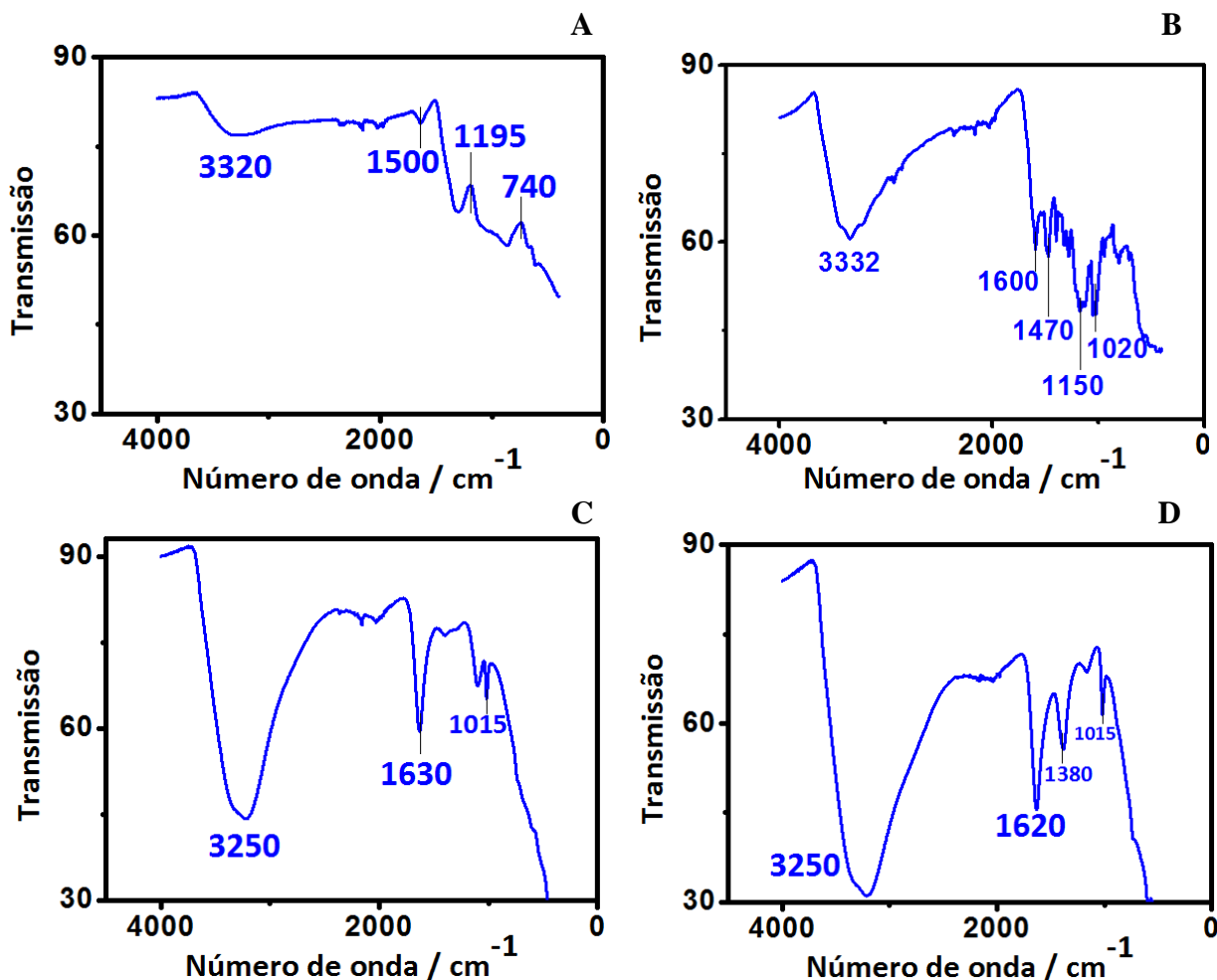


Figura 44. Espectros no Infravermelho (A) das NPs Fe/Cu antes da reação; (B) do corante preto direto, (C) das NPs Fe/Cu após reação com corante; (D) das NPs Fe/Cu após dessorção com NaOH.

5.4.8. Conclusão

A morfologia das NPs Fe/Cu, aliada aos resultados obtidos na degradação do corante por NPs monometálicas de Fe e Cu, proporcionaram informações suficientes para a proposição de um mecanismo de degradação redutivo, confirmado pela indiferença na cinética da reação com a adição de TBA. Na composição bimetálica, as espécies de cobre são responsáveis pelas etapas iniciais da degradação do corante, uma vez que $\text{Cu}^0/\text{Cu}(\text{I})$ se depositam na superfície de Fe^0 ,

conforme morfologia *core-shell* exibida pelas NPs. À medida que Cu^0/Cu (I) são consumidos, Fe^0 vai ficando cada vez mais exposto ao corante, o que provoca uma queda acentuada na coloração da solução e aumento considerável na cinética da reação. Devido ao efeito sinérgico dos dois metais, foi possível obter melhora na eficiência da reação em relação às monometálicas, que foi mais significativa à medida em que se aumentou a dose de NPB no sistema. Assim como no caso das NPs Fe e Cu, os produtos da degradação do corante também se adsorveram em hidróxidos dos íons formados *in situ*, e foram observados tanto em espectros UV/Vis de soluções dessorvidas das NPs quanto em espectros na região do IV.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que nanopartículas bimetálicas constituídas de Fe e Cu configuram materiais eficientes em relação a degradação/remoção de corantes têxteis de soluções aquosas, uma vez que, para pequenas quantidades de material utilizado, alcançaram total descoloração em menos de 5 min de reação. Além disso, a composição bimetálica oferece vantagem adicional em relação às monometálicas, uma vez que, além de aumentar a cinética e eficiência da degradação, também proporcionam maior resistência mecânica, devido à sua morfologia, para aplicações comerciais.

6. CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho, estudou-se os mecanismos envolvidos na degradação do corante preto direto por nanopartículas monometálicas de Fe (NPs Fe) e Cu (NPs Cu) e bimetálicas de Fe/Cu (NPs Fe/Cu). Com as informações obtidas, foi possível propor modelos de como os nanomateriais se comportam em solução aquosa frente à degradação do corante.

As NPs de ferro sintetizadas apresentaram eficiente papel redutor na degradação do corante estudado. Devido à elevada reatividade, a oxidação das NPs propicia a formação de hidróxidos de ferro em suas superfícies à medida que reagem, passivando-as apenas parcialmente. Dessa forma, o processo de degradação é diminuído, mas não cessado, o que causa uma queda significativa na cinética de reação, como observado em experimentos sob condições óxicas, onde a formação da camada foi favorecida. Com o aumento da dose de NPs Fe, a velocidade da degradação do corante parece se sobrepor à taxa de produção dos hidróxidos, onde a total remoção de cor foi alcançada em menos de 2 min. Entretanto, à medida que se forma, a camada passivadora se comporta como um excelente adsorvente dos produtos de degradação do corante, uma vez que os mesmos foram detectados nas soluções dessorvidas das NPs e em espectros na região do IV. Então, nesse estudo, as NPs Fe se comportaram como (i) redutores, onde os elétrons da oxidação de Fe^0/Fe^{2+} promoveram a degradação do corante preto direto e (ii) adsorventes, uma vez que formaram hidróxidos de ferro em meio básico, que agiram como sorventes dos produtos de degradação.

Por outro lado, NPs Cu não se mostraram tão eficientes para remoção/degradação do corante quanto às de Fe, o que pode ser explicado através da observação de duas etapas de reação. Na primeira e mais rápida, Cu (I), advindo ou da redução incompleta de Cu^{2+} durante a síntese das NPs ou da oxidação de Cu^0 , parece ser a espécie responsável pela degradação do corante, hipótese que foi comprovada pela semelhança entre (i) o espectro da degradação do corante por NPs Cu e (ii) o espectro da reação entre Cu_2O e corante. A segunda etapa de degradação foi associada (i) ao envenenamento da superfície da NP por hidróxidos/óxidos de cobre e (ii) à lenta regeneração de Cu (I), fatores que limitaram consideravelmente a cinética da reação. Porém, a camada passivadora, também nesse caso, age como adsorvente dos produtos de degradação, que foram observados em espectros UV/Vis da solução degradada do corante e nas soluções dessorvidas das NPs.

Na composição bimetálica, foi possível observar o efeito sinérgico de ambos metais, uma vez que a degradação do corante foi melhorada na presença das NPBs, em comparação com as monometálicas. Pela morfologia das mesmas e com as informações obtidas dos outros estudos, foi possível propor um modelo, onde a degradação do corante ocorre, inicialmente, pelas espécies de cobre, que se depositaram na superfície de Fe^0 durante a síntese das NPs. Então, à medida que $\text{Cu}^0/\text{Cu (I)}$ são consumidos, Fe^0 fica cada vez mais exposto ao corante, e devido ao elevado poder redutor das NPs Fe, ocorre aumento acentuado na cinética e eficiência da degradação a partir desse ponto. Assim, além do efeito sinérgico entre os dois metais, cobre parece atuar como protetor da oxidação de Fe^0 , evitando a formação de hidróxidos na superfície das mesmas.

Diante do exposto, pode-se observar a importância do estudo segregado das NPs de cada metal, assim como o efeito da combinação dos mesmos no processo de degradação, sendo possível, através da junção de todos resultados obtidos, propor um modelo de como NPB se comportam em solução frente à degradação de corantes.

Assim, NPs aplicadas à remediação de poluentes orgânicos, principalmente azocorantes, constituem uma tecnologia promissora no quesito de remediação de águas residuais. No entanto, seus comportamentos na escala comercial precisam ser mais investigados, uma vez que exibem condições reacionais distintas das experimentadas em laboratório.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Determinação de Carbono Orgânico Total para comprovação dos fenômenos de adsorção dos produtos de degradação da reação envolvendo as NPs;

Realizar um estudo da influência de outras proporções de NPs Fe/Cu na degradação do corante preto direto;

Determinar a toxicidade dos produtos de degradação para verificar o efeito dos mesmo em organismos vivos;

Identificar os produtos de degradação gerados nos processos por Espectrometria de Massas;

Realizar um estudo econômico da possível aplicação dos métodos de tratamento de águas residuais utilizados nesse trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Fioreze, E. P. dos; Santos, and N. Schmachtenberg, “Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental,” *Rev. Eletronica em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient. - REGET*, vol. 18, no. 1, pp. 79–91, 2014.
- [2] R. Pereira, Wellington; Freire, “FERRO ZERO: UMA NOVA ABORDAGEM PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS POLUENTES Wellington S. Pereira e Renato S. Freire*,” *Quim. Nova*, vol. 28, no. 1, pp. 130–136, 2005.
- [3] M. M. Maroneze, L. Q. Zepka, J. G. Vieira, M. I. Queiroz, and E. Jacob-Lopes, “Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais,” *Rev. Ambient. e Agua*, vol. 9, no. 3, pp. 445–458, 2014.
- [4] L. S. Soeira, “Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero : Avaliação de processos redutivos e oxidativos,” Universidade de São Paulo, 2007.
- [5] L. M. S. M. A. F. C. Campos, “Aplicação da Nanotecnologia Como Técnica e Controle, Monitoramento e Remediação da Poluição Química das Águas,” *Artig. apresentado na Pontifícia Univ. Católica Goiás, Programa Pós-Graduação em Biociências Forenses.*, 2012.
- [6] Conama, “Resolução n 357, 18 de março de 2005,” *Diário Of.*, no. 53, pp. 58–63, 2005.
- [7] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, “Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,” *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001.
- [8] A. Kunz and P. Peralta-zamora, “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis,” vol. 25, no. 1, pp. 78–82, 2002.
- [9] S. P. Pavanelli, “Degradação de corantes da industria Alimentícia por processos oxidativos e Redutivos,” *Tese Mestr.*, p. 101, 2010.

- [10] F. H. Quina, “Nanotecnologia E O Meio Ambiente: Perspectivas E Riscos,” *Quim. Nov.*, vol. 27, no. 6, pp. 1028–1029, 2004.
- [11] O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, *Conselho Nacional de Meio Ambiente - Resolução nº 430/2011*. 2011.
- [12] C. C. I. Guaratini and M. V. B. Zanoni, “Corantes têxteis,” *Quim. Nova*, vol. 23, no. 1, pp. 71–78, 2000.
- [13] “Guia técnico ambiental da indústria têxtil.”
- [14] N. V. Avelar, “POTENCIAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL PARA FINS ENERGÉTICOS,” Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- [15] A. B. C. SILVA and R. M. D. F. ANDRADE, “Remoção de cor de uma solução com corante têxtil por adsorção e oxidação por processo fenton,” *Tcc*, p. 65, 2013.
- [16] G. M. da S. e A. R. de A. Sidney de Aquino Neto, Thiago Cavalheiro Magri, “TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE CORANTE POR ELETROFLOCULAÇÃO: UM EXPERIMENTO PARA CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA,” *Quim. Nova*, vol. 34, no. 8, pp. 1468–1471, 2011.
- [17] E. GilPavas, I. Dobrosz-Gómez, and M. Á. Gómez-García, “Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment,” *J. Environ. Manage.*, vol. 191, pp. 189–197, 2017.
- [18] I. Arslan, “Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation , ozonation , and ferrous iron-catalyzed ozonation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 85, pp. 229–241, 2001.
- [19] P. Li, Y. Song, S. Wang, Z. Tao, S. Yu, and Y. Liu, “Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 22, pp. 132–138, 2015.
- [20] X. Liu, Z. Chen, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, “Remediation of Direct Black G

- in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles,” *Chem. Eng. J.*, vol. 223, pp. 764–771, 2013.
- [21] Y. Mu, K. Rabaey, R. A. Rozendal, Z. Yuan, and J. Keller, “Decolorization of azo dyes in bioelectrochemical systems,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 13, pp. 5137–5143, 2009.
- [22] Gabriela Bonfanti Vieira, “USO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS DEGRADAÇÃO REDUTIVA DO AZUL DE METILENO,” Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, 2014.
- [23] W. Balla, A. H. Essadki, B. Gourich, A. Dassaa, H. Chenik, and M. Azzi, “Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1, pp. 710–716, 2010.
- [24] C. Phalakornkule, S. Polgumhang, W. Tongdaung, B. Karakat, and T. Nuyut, “Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent,” *J. Environ. Manage.*, vol. 91, no. 4, pp. 918–926, 2010.
- [25] N. Daneshvar, H. Ashassi-Sorkhabi, and A. Tizpar, “Decolorization of orange II by electrocoagulation method,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 31, no. 2, pp. 153–162, May 2003.
- [26] C. Amor *et al.*, “Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 286, pp. 261–268, 2015.
- [27] M. Chafi, B. Gourich, A. H. Essadki, C. Vial, and A. Fabregat, “Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye,” *Desalination*, vol. 281, no. 1, pp. 285–292, 2011.
- [28] F. M. M. Paschoal and G. Tremiliosi-Filho, “Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais,” *Quim. Nova*, vol.

- 28, no. 5, pp. 766–772, 2005.
- [29] Ricardo Buono Rizzo, “Tratamento oxidativo e redutivo de efluentes industriais visando a destruição de Percloroetileno (PCE) e Metil Isobutil Cetona (MIBK),” Unicamp, 2005.
- [30] W. S. Pereira and R. S. Freire, “Azo Dye Degradation by Recycled Waste Zero-Valent Iron Powder,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 17, no. 5, pp. 832–838, 2006.
- [31] R. F. Pupo Nogueira, A. G. Trovó, M. R. A. Da Silva, R. D. Villa, and M. C. De Oliveira, “Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton,” *Quim. Nova*, vol. 30, no. 2, pp. 400–408, 2007.
- [32] M. A. Nascimento, “ESTUDO DA DEGRADAÇÃO REDUTIVA EM MEIO AQUOSO DO HERBICIDA SULFENTRAZONA POR NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Fe/Ni,” Universidade Federal de Viçosa, 2015.
- [33] B. Karn, T. Kuiken, and M. Otto, “Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks,” *Environmental Health Perspectives*, vol. 117, no. 12, pp. 1823–1831, 2009.
- [34] N. Savage and M. S. Diallo, “Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges,” in *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, vol. 7, no. 4–5, pp. 331–342.
- [35] P. G. Tratnyek and R. L. Johnson, “Nanotechnologies for environmental cleanup,” *Nano Today*, vol. 1, no. 2, pp. 44–48, 2006.
- [36] J. Fan, Y. Guo, J. Wang, and M. Fan, “Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 2–3, pp. 904–910, 2009.
- [37] B. Lai, Y. Zhang, Z. Chen, P. Yang, Y. Zhou, and J. Wang, “Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron-copper (Fe/Cu) bimetallic particles,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 816–830, 2014.
- [38] G. C. C. Yang and H. L. Lee, “Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics

- and pathways,” *Water Res.*, vol. 39, no. 5, pp. 884–894, 2005.
- [39] M. H. C. Ramos, “Remoção de Cor, Ferro e Manganês de Água com Matéria Orgânica Dissolvida por Pré-Oxidação com Dióxido de Cloro, Coagulação e Filtração,” 2010.
- [40] S. Chandra, A. Kumar, and P. K. Tomar, “Synthesis and characterization of copper nanoparticles by reducing agent,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 18, no. 2, pp. 149–153, 2014.
- [41] D. O’Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, and C. Kocur, “Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation,” *Adv. Water Resour.*, vol. 51, pp. 104–122, 2013.
- [42] Q. ZHANG, Z. YANG, B. DING, X. LAN, and Y. GUO, “Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 20, no. 50834003, pp. s240–s244, 2010.
- [43] C. B. Wang and W. X. Zhang, “Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 7, pp. 2154–2156, 1997.
- [44] W. X. Zhang, “Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 5, no. 3–4, pp. 323–332, 2003.
- [45] R. A. Crane and T. B. Scott, “Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 112–125, 2012.
- [46] A. F. OLIVEIRA; A. F. S. SILVA; M. A. TENAN; S. L. OLIVO, “TITGER - UMA PLANILHA ELETRÔNICA PARA SIMULAÇÃO DE TITULAÇÃO DE MISTURA DE COMPOSTOS POLIPRÓTICOS,” *Quim. Nova*, vol. 30, no. 1, pp. 224–228, 2007.
- [47] P. Schmuki, “From Bacon to barriers: A review on the passivity of metals and alloys,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 6, no. 3, pp. 145–164, 2002.
- [48] S. J. Morrison, P. S. Mushovic, and P. L. Niesen, “Early breakthrough of molybdenum

- and uranium in a permeable reactive barrier,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 6, pp. 2018–2024, 2006.
- [49] C. Noubactep, “Processes of Contaminant Removal in ‘Fe⁰-H₂O’ Systems Revisited: The Importance of Co-Precipitation,” *Open Environ. Sci.*, vol. 3330, no. December, pp. 9–13, 2015.
- [50] X. Li, D. W. Elliott, and W. Zhang, “Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 111–122, 2006.
- [51] C. Noubactep, “A CRITICAL REVIEW ON THE PROCESS OF CONTAMINANT REMOVAL IN FE⁰-H₂O SYSTEMS,” *Environ. Technol.*, vol. 29, no. 8, pp. 909–920, 2008.
- [52] M. S. Odziemkowski and R. P. Simpraga, “Distribution of oxides on iron materials used for remediation of organic groundwater contaminants — Implications for hydrogen evolution reactions,” *Can. J. Chem.*, vol. 82, no. 10, pp. 1495–1506, 2004.
- [53] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, H.-H. Yu, and W.-H. Chen, “Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 314, no. 1, pp. 89–97, Oct. 2007.
- [54] S. Nam and P. G. Tratnyek, “Reduction of azo dyes with zero-valent iron,” *Water Res.*, vol. 34, no. 6, pp. 1837–1845, 2000.
- [55] L. . Ma, Z. . Ding, T. . Gao, R. . Zhou, W. . Xu, and J. Liu, “Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system,” *Chemosphere*, vol. 55, no. 9, pp. 1207–1212, Jun. 2004.
- [56] S. Mossa Hosseini, B. Ataie-Ashtiani, and M. Kholghi, “Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column,” *Desalination*, vol. 276, no. 1–3, pp. 214–221, 2011.
- [57] S. S. Raut, S. P. Kamble, and P. S. Kulkarni, “Efficacy of zero-valent copper (Cu⁰) nanoparticles and reducing agents for dechlorination of mono chloroaromatics,”

- Chemosphere*, vol. 159, pp. 359–366, 2016.
- [58] J. Lee *et al.*, “Synthesis of Fe-nano particles obtained by borohydride reduction with solvent,” *Int. Conf. Remediat. Chlorinated Recalcitrant Compd. 6th*, no. May, p. Paper A-068, 2008.
- [59] J. Duan, H. Zhu, F. Xu, and J. Zhao, “A new approach to 4-chlorophenol dechlorination on monometallic copper compared to its Cu / Fe bimetallic system,” *Chem. Eng. J.*, vol. 304, pp. 282–288, 2016.
- [60] G. Dong, Z. Ai, and L. Zhang, “Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals,” *Water Res.*, vol. 66, pp. 22–30, 2014.
- [61] N. Oturan, M. Zhou, and M. A. Oturan, “Metomyl degradation by electro-fenton and electro-fenton-like processes: A kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 39, pp. 10605–10611, 2010.
- [62] Y. F. Sun, X. Fu, W. Qiao, W. Wang, T. L. Zhu, and X. H. Li, “Dechlorination of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl by thermal reaction with activated carbon-supported copper or zinc,” *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 7, no. 6, pp. 827–832, 2013.
- [63] L. Yin, Y. Dai, J. Niu, Y. Bao, and Z. Shen, “Rapid dechlorination of chlorophenols in aqueous solution by [Ni|Cu] microcell,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 209, pp. 414–420, 2012.
- [64] N. Zhu, H. Luan, S. Yuan, J. Chen, X. Wu, and L. Wang, “Effective dechlorination of HCB by nanoscale Cu/Fe particles,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 1101–1105, 2010.
- [65] W. Yan, H.-L. Lien, B. E. Koel, and W. Zhang, “Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook,” *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 15, no. 1, pp. 63–77, 2013.
- [66] H.-L. Lien and W.-X. Zhang, “Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of

- palladium on hydrodechlorination,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 77, no. 1, pp. 110–116, 2007.
- [67] C. J. Lin, S. L. Lo, and Y. H. Liou, “Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 116, no. 3, pp. 219–228, 2004.
- [68] S. J. Bransfield, D. M. Cwiertny, K. Livi, and D. H. Fairbrother, “Influence of transition metal additives and temperature on the rate of organohalide reduction by granular iron: Implications for reaction mechanisms,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 76, no. 3–4, pp. 348–356, 2007.
- [69] W. ying XU and T. yao GAO, “Dechlorination of carbon tetrachloride by the catalyzed Fe-Cu process,” *J. Environ. Sci.*, vol. 19, no. 7, pp. 792–799, 2007.
- [70] A. D. Bokare, R. C. Chikate, C. V. Rode, and K. M. Paknikar, “Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 79, no. 3, pp. 270–278, 2008.
- [71] W. Liu, T. Qian, and H. Jiang, “Bimetallic Fe nanoparticles: recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants,” *Chemical engineering journal*. 2014.
- [72] P. G. Tratnyek, M. M. Scherer, T. L. Johnson, and L. J. Matheson, “Permeable Reactive Barriers of Iron and Other Zero-Valent Metals,” *Chem. Degrad. Methods Wastes Pollut. Environ. Ind. Appl.*, p. 314, 2003.
- [73] H. Tian, J. Li, Z. Mu, L. Li, and Z. Hao, “Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 66, no. 1, pp. 84–89, 2009.
- [74] Y. H. Liou, S. L. Lo, C. J. Lin, C. Y. Hu, W. H. Kuan, and S. C. Weng, “Methods for accelerating nitrate reduction using zerovalent iron at near-neutral pH: Effects of H₂-reducing pretreatment and copper deposition,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 24,

- pp. 9643–9648, 2005.
- [75] D. M. Cwiertny, S. J. Bransfield, K. J. T. Livi, D. H. Fairbrother, and A. L. Roberts, “Exploring the influence of granular iron additives on 1,1,1-trichloroethane reduction,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 21, pp. 6837–6843, 2006.
- [76] J. P. Fennelly and A. L. Roberts, “Reaction of 1,1,1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 13, pp. 1980–1988, 1998.
- [77] S. J. Bransfield, D. M. Cwiertny, A. L. Roberts, and D. H. Fairbrother, “Influence of copper loading and surface coverage on the reactivity of granular iron toward 1,1,1-trichloroethane,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 5, pp. 1485–1490, 2006.
- [78] C. Chang, F. Lian, and L. Zhu, “Simultaneous adsorption and degradation of γ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support,” *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 10, pp. 2507–2514, 2011.
- [79] J. Cao, R. Xu, H. Tang, S. Tang, and M. Cao, “Synthesis of monodispersed CMC-stabilized Fe–Cu bimetal nanoparticles for in situ reductive dechlorination of 1, 2, 4-trichlorobenzene,” *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no. 11, pp. 2336–2341, May 2011.
- [80] C. Noubactep and A. Schöner, “Fe₀-based alloys for environmental remediation: Thinking outside the box,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 1210–1214, 2009.
- [81] Y. H. Liou, C. J. Lin, S. C. Weng, H. H. Ou, and S. L. Lo, “Selective decomposition of aqueous nitrate into nitrogen using iron deposited bimetal,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 7, pp. 2482–2488, 2009.
- [82] S. Agarwal, S. R. Al-Abed, and D. D. Dionysiou, “Enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic systems for dechlorination of PCBs,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 10, pp. 3722–3727, 2007.
- [83] Y. H. Shih, C. Y. Hsu, and Y. F. Su, “Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism,” *Sep. Purif. Technol.*,

- vol. 76, no. 3, pp. 268–274, 2011.
- [84] W. Yan, A. A. Herzing, C. J. Kiely, and W. Zhang, “Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 118, no. 3–4, pp. 96–104, 2010.
- [85] O. B. Gilles Roy.; Phillippe de Donato, Tatiana Gerner, “Study of tropaeolin degradation by iron-proposition of a reaction mechanism,” *Water Res.*, vol. 37, no. 20, pp. 4954–4964, Dec. 2003.
- [86] F. Ju and Y. Hu, “Removal of EDTA-chelated copper from aqueous solution by interior microelectrolysis,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 78, no. 1, pp. 33–41, 2011.
- [87] X. Guan, X. Jiang, J. Qiao, and G. Zhou, “Decomplexation and subsequent reductive removal of EDTA-chelated Cu II by zero-valent iron coupled with a weak magnetic field : Performances and mechanisms,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 300, pp. 688–694, 2015.
- [88] X. Jin, Z. Chen, Z. Chen, and R. Zhou, “Synthesis of kaolin supported nanoscale zero-valent iron and its degradation mechanism of Direct Fast Black G in aqueous solution,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 433–438, 2015.