



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

GABRIELA BONFANTI VIEIRA

**USO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE NA
REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS: DEGRADAÇÃO
REDUTIVA DO AZUL DE METILENO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Michael Peterson

**Florianópolis
2014**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Vieira, Gabriela Bonfanti

Uso de nanopartículas de ferro zero-valente na remediação de solos contaminados: degradação redutiva do azul de metileno / Gabriela Bonfanti Vieira; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientador, Michael Peterson. - Florianópolis, SC, 2014.

111 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Nanopartículas. 3. Ferro zero-valente. 4. Remediação ambiental. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Peterson, Michael. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Gabriela Bonfanti Vieira

**USO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE NA
REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS: DEGRADAÇÃO
REDUTIVA DO AZUL DE METILENO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 19 de maio de 2014.

Prof.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Michael Peterson, Dr.
Coorientador
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Hugo Moreira Soares, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Jeane de Almeida do Rosário, Dr.^a
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Este trabalho é dedicado aos meus amados pais, Claudete e Luiz Carlos, por todo amor, carinho e incentivo nesta caminhada. Ao meu companheiro e amigo, Pablo, pelo carinho e apoio nas horas mais difíceis. Amo muito vocês!

AGRADECIMENTOS

É preciso agradecer o apoio e a paciência que recebi de muita gente durante o período que estive realizando esta tarefa.

Início, agradecendo as pessoas mais importantes de minha vida, pessoas que sempre me apoiaram, compartilhando comigo todos os momentos bons e ruins. Pessoas que são exemplos que quero seguir por toda minha vida, meus pais Luiz Carlos e Claudete. Eu amo vocês!

Agradeço ao meu amado companheiro, Pablo, tão paciente e atencioso, e pelos vários momentos de amor, companheirismo, felicidade e amizade compartilhados. Esta conquista também é sua que sempre está ao meu lado.

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, da sabedoria, da coragem e da determinação. Agradeço pela família que tenho, pelos verdadeiros amigos, pelos bons momentos vividos e pelas lições de vida aprendidas.

Agradeço pelos momentos alegres e inesquecíveis que tive na companhia de minhas melhores amigas, as de faculdade, as de infância e as colegas de laboratório.

Sou grata, ainda, pelos amigos de longos anos e por aqueles de alguns dias, pelos amigos que já se foram e por aqueles que vieram, pelos amigos doidos e falantes, e por aqueles mais contidos, calmos e bons ouvintes; enfim, a todos que foram amigos um dia, mas principalmente àqueles que são amigos hoje.

Um agradecimento especial a todos os doutores, mestres e professores que contribuíram para meu aprendizado, me mostrando os caminhos para a busca do conhecimento, mas principalmente aqueles que também deram alguns ensinamentos para a vida. Aos meus orientadores, Regina de Fátima P. Muniz Moreira e Michael Peterson.

Agradeço as colegas Michele Dutra, Nilséia Feltrin e Maria Virgínia que me auxiliaram na execução deste estudo. Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente da UFSC e a todos que, embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho. As minhas amigas Monise, Júlia e Schaiane, que acompanharam minha jornada nestes dois anos.

Agradeço a CAPES e ao CNPq pela bolsa concedida para elaboração deste estudo.

Finalmente, obrigada a todos que fizeram parte da minha vida e me mostraram como ser uma pessoa melhor a cada dia.

RESUMO

Atualmente, a nanotecnologia tem sido estudada amplamente, podendo se tornar uma das mais importantes tecnologias ambientais. Uma das suas grandes vantagens é a sua aplicação na remediação de uma grande variedade de contaminantes, além de promover a redução nos custos e obter maiores eficiências de remediação. Estudos recentes têm demonstrado a importância potencial das nanopartículas de ferro na remediação ambiental. Contudo, são necessários estudos mais detalhados para quantificar parâmetros que influenciam o processo de síntese das nanopartículas, a degradação dos compostos orgânicos e o comportamento destes nos solos e aquíferos. Este trabalho estuda a produção de nanopartículas de ferro zero-valente, para posterior utilização na remediação de solos contaminados. As nanopartículas de ferro zero-valente (nZVI) foram sintetizadas pelo método de redução do ferro férrico usando boroidreto de sódio como agente redutor em condições atmosféricas. As nanopartículas de ferro são obtidas, principalmente, no estado de valência zero, sem oxidação, e permanecem assim durante mais de 20 dias. A eficiência das nanopartículas de ferro na degradação de compostos orgânicos também foi estudada e o corante azul de metileno foi selecionado como contaminante orgânico, com o objetivo de caracterizar o processo de degradação/adsorção do contaminante, enfatizando a determinação de parâmetros cinéticos. Na caracterização das nanopartículas, tanto comerciais como as sintetizadas em laboratório, foram realizadas análises de DRX e MET. O diâmetro das nanopartículas de ferro, tanto as comerciais quanto as sintetizadas, ficou na faixa de 0-100 nm. No estudo da cinética de degradação do corante pelas nanopartículas, os resultados mostraram que a reação é do tipo pseudo-segunda ordem, com a constante de velocidade específica de $6,76 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. No estudo de adsorção entre o corante e o solo, os resultados mostraram melhor ajuste dos dados pela equação de Langmuir, com uma quantidade máxima de corante adsorvido de $0,855 \text{ mg}_{\text{AM}} \cdot \text{g}_{\text{areia}}^{-1}$ e uma constante de Langmuir no valor de $3,310 \text{ L} \cdot \text{mg}_{\text{AM}}^{-1}$. No estudo em coluna de leito fixo, os resultados mostraram que as nanopartículas de ferro zero-valente influenciam no tempo de saturação da coluna pelo contaminante. O teste de adsorção do corante no solo em coluna obteve um tempo para o início de sua saturação de 12 horas, os teste de degradação do corante com nZVI em coluna resultou em um tempo de 15 horas para o início da saturação para a coluna com 0,64% de nZVI, para a coluna com 0,96% de nZVI o tempo foi de 25 horas e para a coluna com 1,28% de nZVI

um tempo de degradação de 45 horas ainda não havia iniciado a saturação. A degradação do corante foi confirmada pela análise de carbono orgânico total, onde a relação entre quantidade de carbono e a coloração mostra a quebra do composto orgânico. Um modelo de leito fixo foi utilizado para simular o estudo em coluna, o qual não se adequou aos dados experimentais. Os resultados obtidos a partir da caracterização das nanopartículas sintetizadas em laboratório mostram que o método de síntese empregado, além de ser de fácil realização, proporciona bons resultados. A sua semelhança com as nanopartículas comerciais garantem que podem ser utilizadas na remediação de solos e água contaminados. Neste aspecto, os resultados obtidos no estudo em coluna mostraram que o corante foi degradado pelas nanopartículas de ferro e que a quantidade de nZVI influencia diretamente no tempo de degradação. Os resultados também indicam que as interações entre o ferro e o corante com o solo devem ser consideradas nas aplicações ambientais.

Palavras-chave: Nanopartículas. Ferro zero-valente. Remediação ambiental.

ABSTRACT

Currently, the nanotechnology has been studied extensively, becoming one of the most important environmental technologies. One of its great advantages is its application in the remediation of a wide variety of contaminants, promoting the reduction in costs and getting greater efficiencies remediation. Recent studies have demonstrated the potential importance of iron nanoparticles in environmental remediation. However, more detailed studies are needed to quantify parameters that influence the process of nanoparticle synthesis, degradation of organic compounds and their behavior in soils and aquifers. This paper studies the production of nanoparticles of zero valent iron for later use in the remediation of contaminated soil. Nanoparticles zerovalent iron (nZVI) were synthesized by reducing ferric iron method using sodium borohydride as reducing agent at atmospheric conditions. The iron nanoparticles are obtained mainly in the zero valence state, without oxidation, and remain so for more than 20 days. The efficiency of iron nanoparticles in the degradation of organic compounds was also studied and the dye methylene blue was selected as the organic contaminant, in order to characterize the process of degradation / adsorption of the contaminant, emphasizing the determination of kinetic parameters. In the characterization of nanoparticles, both commercial and synthesized in the laboratory, XRD and TEM were performed. The diameter of iron nanoparticles, both the commercial and the synthesized, was in the range of 0-100 nm. In the study of the kinetics of degradation of the dye by the nanoparticles, the results showed that the reaction type is pseudo-second order, with the specific rate constant of $6.76 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. In the study of the adsorption between the dye and the soil, the results showed a better fit of the data to the Langmuir equation with a maximum amount of dye adsorbed $0.855 \text{ mg}_{\text{MB}} \cdot \text{g}_{\text{soil}}^{-1}$ and a Langmuir constant $3.310 \text{ L} \cdot \text{mg}_{\text{MB}}^{-1}$. In this study fixed bed column, the results showed that zerovalent iron nanoparticles affect the time saturation of the column by contaminant. The test of adsorption of dye into the soil column obtained a time for the beginning of saturation of 12 hours, the degradation of the dye test with nZVI in column resulted in a time of 15 hours for the beginning of saturation the column with 0.64% of nZVI, for the column with 0.96% of nZVI the time was 25 hours and for the column with 1.28% of nZVI in a degradation time of 45 hours had not yet started to saturation. The degradation of the dye was confirmed by analysis of total organic carbon, where the relationship between carbon amount and the color shows the breakdown of the organic compound. A fixed bed model was

used to simulate the column study, which didn't adapt to the experimental data..The results obtained from the characterization of nanoparticles synthesized in the laboratory show that the method employed, besides being easy to perform, gives good results. Its resemblance to the commercial nanoparticles insures that can be used in the remediation of soil and water contaminated. In this regard, the results obtained in column showed that the dye was degraded by iron nanoparticles and the amount of nZVI influences directly in the time of degradation. The results also indicate that interactions between iron and dye with the soil should be considered in environmental applications.

Keywords: Nanoparticles. Zero-valent iron.Environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de desalogenação de organoclorados em sistema Fe^0-H_2O : a) mecanismo A; b) mecanismo B; c) mecanismo C.....	33
Figura 2 - Estrutura casca-núcleo de nZVI descrevendo vários mecanismos para a remoção de metais e compostos clorados	35
Figura 3 - (a) Layout para uma ótima injeção de nanopartículas. Direita: utilização da tecnologia de injeção de nanopartículas para tratar organismos contaminantes que são (b) móveis e (c) imóveis.	39
Figura 4 - Tratamento por barreiras permeáveis para remoção da contaminação por metais na água subterrânea.	43
Figura 5 - Efeito do uso de Fe^0 sobre o desempenho da coluna de areia para descoloração do azul de metileno.....	44
Figura 6 – Modelos de isotermas de adsorção.....	47
Figura 7 - Fórmula estrutural do corante azul de metileno.....	53
Figura 8 - Material formado pela reação entre a solução 0,5 M de $FeCl_3$ com a solução 0,8 M de $NaBH_4$, a temperatura de 25 °C e pressão atmosférica.	56
Figura 9 - Material formado pela reação entre a solução 0,5 M de $FeCl_3$ com a solução 0,8 M de $NaBH_4$, após filtração á vácuo.	56
Figura 10 - Espectro de absorbância do corante azul de metileno.	57
Figura 11 - Variação da absorbância em função da concentração do corante azul de metileno em soluções aquosas não tamponadas e a temperatura de 25 °C.....	58
Figura 12 - Fluxograma dos testes de adsorção do corante azul de metileno na areia.	58
Figura 13 - Fluxograma dos testes de degradação do corante azul de metileno pelas nZVI comerciais.....	60
Figura 14 - Fluxograma da metodologia adotada nos experimentos de degradação do corante azul de metileno pelas nZVI em coluna de leito fixo.	63
Figura 15 - Difratoograma de raios-X das nZVI sintetizadas através da reação do $FeCl_3$ e $NaBH_4$	67
Figura 16 – Difratoograma de raios-X das nZVI sintetizadas e armazenadas em acetona.	68
Figura 17 - Histograma da distribuição granulométrica por difração a laser das nZVI sintetizadas.....	68
Figura 18 - Análise de estrutura e tamanho de partícula por microscopia eletrônica por transmissão das nZVI sintetizadas.	69
Figura 19 – Difratoograma de raios-X das nZVI comerciais.	71

Figura 20 – Análise de estrutura e tamanho de partícula por microscopia eletrônica por transmissão das nZVI comerciais.....	72
Figura 21 - Análise de estrutura e tamanho de partícula por microscopia eletrônica por varredura das nZVI comerciais	72
Figura 22 - Curva granulométrica da areia	75
Figura 23 – Análise de estrutura da areia por estereoscópio: aproximação de 35x.....	77
Figura 24 – Análise de estrutura da areia por microscopia ótica: aproximação de a)10000x e b)20000x.....	77
Figura 25 - Análise de estrutura da areia por microscopia eletrônica por varredura: aproximação de a)25x e b)1000x.....	78
Figura 26 - Cinética de descoloração do azul de metileno utilizando nZVI comercial(concentração inicial de azul de metileno = 100 mg*L ⁻¹ ; dosagem de nZVI = 12 mL; temperatura inicial = 25 °C): os pontos são referentes ao dados experimentais e a linha contínua representa os dados ajustados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	79
Figura 27 – Linearização dos dados experimentais referentes a cinética de degradação do azul de metileno pelas nZVI comerciais.	80
Figura 28 - Curva de adsorção do azul de metileno na areia: quantidades de corante adsorvido de acordo com a concentração de corante no equilíbrio.....	81
Figura 29 - Linearização dos dados experimentais, segundo modelo proposto por Langmuir.	81
Figura 30 - Linearização dos dados experimentais, segundo modelo proposto por Freundlich.	82
Figura 31 – Fotografia do experimento de adsorção do corante na areia em coluna de leito fixo.....	83
Figura 32 - Curva de adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo: concentração de corante por espectroscopia de UV-Visível de acordo com o tempo.	84
Figura 33 - Concentração de carbono orgânico total em função do tempo na eluição da solução de azul de metileno (100 mg*L ⁻¹) no teste de adsorção do corante na areia em coluna de leito fixo.	85
Figura 34 – Concentração de ferro total em função do tempo na eluição da solução de azul de metileno (100 mg*L ⁻¹) no teste de adsorção do corante na areia em coluna de leito fixo.....	86
Figura 35 - Fotografia do experimento de degradação do corante pelas nZVI comerciais em coluna de leito fixo.....	87
Figura 36 - Curva de degradação do azul de metileno pelas nZVI comerciais em coluna de leito fixo contendo areia inoculada com as	

nanopartículas: concentração de corante por espectroscopia de UV-Visível de acordo com o tempo.....	88
Figura 37 - Efeito da concentração de nZVI no tempo de contaminação da coluna.	89
Figura 38 - Análise de carbono orgânico total na saída das colunas de degradação do corante pelas nZVI: concentração de COT de acordo com o tempo.....	91
Figura 39 - Comparação entre as concentrações de corante por espectro de UV-Visível e de carbono orgânico total na saída das quatro colunas.	92
Figura 40 – Fotografia do interior da coluna com 0,64 % de nZVI comerciais, após teste de degradação.	95
Figura 41– Curvas de descontaminação das colunas contento areia previamente contaminada com o azul de metileno: utilizando água destilada e solução de $4,11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de nZVI. Concentração de corante por espectroscopia de UV-Visível de acordo com o tempo.....	96
Figura 42 - Diferença de concentração na saída da coluna referente ao teste de adsorção do corante na areia de acordo com o tempo: cálculo do tempo de residência.	98
Figura 43 - Validação do modelo pelos dados experimentais para o teste de adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo.	100
Figura 44– Validação do modelo pelos dados experimentais para os testes de degradação do azul de metileno pelas nZVI em coluna de leito fixo.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos parâmetros utilizados no modelo para simulação das curvas de adsorção e degradação do corante azul de metileno em coluna de leito fixo.	64
Tabela 2 - Resultado da análise granulométrica por difração a laser das nZVI sintetizadas.	69
Tabela 3 - Composição das nZVI comerciais, segundo fornecedor.	71
Tabela 4 - Análise de composição através de MEV.EDS das nZVI comerciais.	73
Tabela 5 - Diâmetros do conjunto de peneiras (mm), massa de areia retida (Pr), massa de areia retida acumulada (Pac) e areia retida acumulada (% retida).	74
Tabela 6 - Diâmetros efetivos (mm) correspondentes a 10 e 60 % da areia que passou pela peneira e coeficiente de uniformidade das amostras de areia.	75
Tabela 7 - Análises físico-químicas da areia.	76
Tabela 8 - Análise de composição através de MEV.EDS da areia.	78
Tabela 9 - Parâmetros de adsorção do azul de metileno na areia, segundo modelo da isoterma de Langmuir.	82
Tabela 10 - Análise de ferro total na saída das colunas de degradação do corante pelas nZVI comerciais.	93
Tabela 11 - Análise de carbono e ferro no interior da coluna contendo 0,96 % de nZVI após teste de degradação.	94
Tabela 12 - Valores dos parâmetros utilizados no modelo para simulação das curvas de adsorção e degradação do corante azul de metileno.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Absorbância da solução
ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil
AM- Azul de metileno
b - Constante da isoterma de Langmuir
BET - Área superficial por Brunauer, Emmett e Teller
C - Concentração da Solução
CCC- Cristalina cúbica de corpo centrado
CNI - Confederação Nacional da Indústria
CU - Coeficiente de uniformidade
 $D_{10\%}$ - Diâmetro da peneira que permite passar 10% da areia
 $D_{60\%}$ - Diâmetro da peneira que permite passar 60% da areia
 D_{ab} - Difusividade
 D_H - Dispersão hidrodinâmica
DRX- Difração de Raios-X
 D_x - Coeficiente de dispersão axial
ED - Difração de elétrons
EDS - Espectroscopia de energia dispersiva
k - Coeficiente de perda de massa
 K_{Att} - Taxa de deposição de nZVI
 K_F - Capacidade de adsorção segundo Freudlich
MET- Microscopia eletrônica por transmissão
MEV - Microscopia eletrônica por varredura
n - Intensidade de adsorção segundo Freudlich
nZVI- Nanopartículas de ferro zero-valente
pH - Potencial hidrogeniônico
PRB - Barreiras reativas permeáveis
PVC - Cloreto de polivinila
 q_{eq} - Concentração da fase sólida no equilíbrio
 q_m - Concentração máxima da fase sólida no fluido
Re - Número de Reynolds
 Sc - Número de Schmidt
t - Tempo
UV - Ultravioleta
 u_x - Velocidade intersticial do soluto
 v_p - Velocidade da água nos poros
ZTM - Zona de transferência de massa
ZVI - Ferro zero-valente
 ε - Porosidade do leito
 ρ_s - Densidade das partículas de solo

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	25
1.1 OBJETIVOS	27
1.1.1 Objetivo Geral.....	27
1.1.2 Objetivos Específicos	27
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	29
2.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE	29
2.2 REAÇÕES REDOX CATALISADAS POR FERRO ZERO-VALENTE: MECANISMOS E INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS	32
2.3 TRANSPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE (nZVI) EM MEIOS POROSOS.....	37
2.3.1 Modelagem do escoamento de nZVI	40
2.4 USO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE NA REMEDIAÇÃO	42
2.5 DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM SISTEMAS Fe ⁰ /AREIA.....	44
2.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	46
2.6.1 Isoterma de Langmuir	48
2.6.2 Isoterma de Freundlich	49
2.7 DINÂMICA DE ADSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA SIMULTÂNEA EM LEITO FIXO	49
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	53
3.1 MATERIAIS.....	53
3.1.1 Adsorbato	53
3.1.2 Adsorvente comercial NZVI	53
3.1.3 Solo	54
3.1.4 Reagentes	54
3.2 EQUIPAMENTOS PARA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS.....	54

3.3 EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS nZVI, AREIA E AMOSTRAS DOS TESTES EM COLUNA	54
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	55
3.4.1 Síntese de nanopartículas de ferro zero-valente	55
3.4.2 Curva de calibração do azul de metileno.....	57
3.4.3 Experimentos de adsorção do corante na areia	58
3.4.3.1 Teste de adsorção do azul de metileno na areia em batelada: determinação da isoterma.....	59
3.4.3.2 Teste de adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo	59
3.4.4 Experimentos de degradação do corante pelas nZVI.....	60
3.4.4.1 Teste de degradação do corante pelas nZVI comerciais: determinação da cinética de reação	60
3.4.4.2 Teste de degradação do azul de metileno pelas nZVI em coluna de leito fixo	61
3.4.5 Modelagem e simulação para experimentos em coluna de leito fixo	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTE	67
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS nZVI COMERCIAIS.....	70
4.2.1 Caracterização por difração de raios-X.....	70
4.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica por varredura e transmissão: análise de estrutura e tamanho de partícula...	71
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA AREIA	73
4.3.1 Determinação do diâmetro efetivo e coeficiente de uniformidade da areia	74
4.3.2 Análises físico-químicas da areia.....	75
4.3.3 Análise de estrutura por microscopia ótica, estereoscopia e microscopia eletrônica por varredura.....	76
4.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO COM NANOPARTÍCULAS	79
4.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO NA AREIA 80	

4.6 ESTUDOS EM COLUNA DE LEITO FIXO	83
4.6.1 Teste de adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo.....	83
4.6.1.1 Análises de carbono orgânico total e ferro total das amostras coletadas na saída da coluna.....	85
4.6.2 Teste de degradação do azul de metileno com nZVI comerciais em coluna de leito fixo: com areia inoculada com nZVI	86
4.6.2.1 Análises de carbono orgânico total e ferro total nas amostras coletadas na saída das colunas.....	90
4.6.2.2 Análises de carbono e ferro no interior da coluna após teste de degradação do corante pelas nZVI, por microscopia eletrônica por varredura acoplado com EDS.	94
4.6.3 Teste de degradação do azul de metileno com nZVI em coluna de leito fixo: com areia previamente contaminada com azul de metileno.....	95
4.7 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	96
4.7.1 Simulação da adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo	96
4.7.2 Simulação da degradação do azul de metileno com nZVI em coluna de leito fixo	100
5. CONCLUSÕES.....	103
5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

INTRODUÇÃO

O atual nível de desenvolvimento da sociedade, juntamente com o constante aumento populacional, propicia uma série de efeitos benéficos, contribuindo para o aumento das atividades produtivas. Estas atividades causam alterações ambientais em níveis extremamente preocupantes como, por exemplo, a redução significativa na qualidade do solo, do ar e da água, quando não realizado o tratamento corretamente.

A poluição do solo a partir dos rejeitos das diversas atividades indústrias, afeta particularmente a camada superficial da crosta terrestre, causando efeitos nocivos diretos ou indiretos à vida humana, à natureza e ao meio ambiente em geral. Consiste na presença indevida, no solo, de elementos químicos estranhos, como os resíduos sólidos ou efluentes líquidos produzidos, que prejudiquem as formas de vida e seu desenvolvimento (CARVALHO, 2009).

Com estas alterações, surge um novo desafio: a preservação do nosso precioso meio ambiente. Diante desta situação, há uma necessidade urgente de técnicas alternativas para a remediação de ampla gama de resíduos, que sejam rápidas, eficientes e de baixo custo.

Dentre as técnicas utilizadas, as nanotecnologias têm vantagens promissoras, uma vez que requerem menor quantidade de matéria prima, empregam materiais com elevada reatividade, devido a maior superfície de contato com os reagentes e, portanto, apresentam maior eficiência para alcance e tratamento dos poluentes químicos em recursos hídricos (MAGALHÃES e CAMPOS, 2012).

Neste contexto, a conscientização da sociedade e a rigidez das leis ambientais estão causando interesses, por parte dos pesquisadores, para o desenvolvimento de métodos adequados para o tratamento dos efluentes tóxicos aos pesquisadores. Além dos diversos tipos de tratamentos utilizados pelas indústrias, como a adsorção, precipitação, degradação química, separação por flotação e/ou sedimentação, o uso das nanopartículas de ferro zero-valente traz as vantagens de ser um método mais efetivo, rápido e econômico.

Assim, estudos sobre o emprego do ferro de valência zero têm demonstrado grandes perspectivas na degradação de compostos poluentes, principalmente os organoclorados e nitrogenados, duas classes de compostos orgânicos que, normalmente, não são eficazmente remediadas pelos processos tradicionais de tratamento de efluentes.

A degradação de compostos orgânicos usando nanopartículas de ferro zero valente representa uma tecnologia promissora para a remediação ambiental, porém, as suas propriedades físicas e químicas, além da sua reatividade ainda não são inteiramente conhecidas, justificando a necessidade de novos e mais aprofundados estudos(CARVALHO, 2009).

A obtenção do ferro zero-valente na nanoparticulado ocorre em meio aquoso, por intermédio de processo químico, envolvendo reações de oxidação e redução. O produto da reação é constituído de nanopartículas de ferro em suspensão acompanhado da formação de aglomerados de ferro metálico (LI; ELLIOT; ZHANG, 2006).

Neste contexto, a proposta deste trabalho é fazer uma abordagem dos aspectos necessários para sintetizar nanopartículas de ferro zero-valente e avaliar o processo de degradação do corante azul de metileno pelas nZVI, utilizando quantidade baixas do material. A ênfase é dada na determinação de parâmetros cinéticos e de adsorção e no estudo de degradação em leito fixo contendo areia.

O trabalho está estruturado da seguinte maneira:

- Capítulo 1: introduz os objetivos que justificam a realização do trabalho.
- Capítulo 2: apresenta a revisão bibliográfica dos aspectos mais relevantes abordados no trabalho. Inicialmente é realizada uma revisão bibliográfica sobre a preparação e caracterização de nanopartículas de ferro zero valente. Em seguida é feita uma revisão das reações redox e aplicações das nZVI. Após, é feita uma abordagem sobre o uso de nZVI para degradação do corante azul de metileno em testes de coluna em leito fixo. E, finalmente, é feito um levantamento das características dos processos de adsorção, conceitos e aplicações de modelos cinéticos necessários para caracterizar, modelar e simular o sistema.
- Capítulo 3: mostra a parte experimental do trabalho, explicitando os materiais, equipamentos e métodos utilizados nos experimentos.
- Capítulo 4: apresenta e discute os resultados obtidos.

- Capítulo 5: apresenta as conclusões tiradas a partir dos resultados e estudos bibliográficos realizados neste trabalho.

A parte final é feita com a apresentação das referências bibliográficas utilizadas durante a elaboração deste trabalho.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste estudo é a síntese de nanopartículas de ferro zero-valente e avaliar a degradação reductiva do corante azul de metileno em dispersão aquosa e em coluna de leito fixo contendo solo arenoso.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) caracterização das nanopartículas de ferro zero-valente comerciais e sintetizadas através de medidas do tamanho de partícula e características estruturais;
- b) caracterização do solo antes e depois da contaminação através de medidas de estrutura, características físicas e químicas;
- c) determinação da cinética do processo de degradação do corante pelas nZVI;
- d) estabelecimento da isoterma de adsorção do corante pelo solo;
- e) determinação dos parâmetros do processo de adsorção e cinéticos;
- f) avaliação da degradação reductiva do azul de metileno pelas nZVI em processo de leito fixo;
- g) modelagem e simulação do processo em leito fixo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os aspectos fundamentais envolvidos na síntese de nanopartículas de ferro zero-valente e seu uso na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos. Serão abordadas as propriedades e características desses nanomateriais, além de uma revisão do uso de nZVI na degradação do corante azul de metileno em colunas contendo areia. Será realizada uma breve abordagem sobre as características dos processos de adsorção, conceitos e aplicações de modelos cinéticos necessários para caracterizar, modelar e simular o sistema.

2.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE

A nanotecnologia tem sido incorporada às tecnologias ambientais atualmente disponíveis, podendo ser aplicada na remediação de uma grande variedade de contaminantes, promovendo redução nos custos e com maiores eficiências de remediação (KARN; KUIKEN; OTTO, 2009).

Embora as vantagens e possíveis aplicações da nanotecnologia tenham sido demonstradas em escala de laboratório, existem poucos estudos e aplicações em larga escala. O desenvolvimento de métodos robustos para a produção em larga escala e de baixo custo dos nanomateriais são essenciais para o crescimento da nanotecnologia (LI; ELLIOT; ZHANG, 2006). A remediação de grandes volumes de água contaminada e solo requerem o uso de considerável quantidade de reagentes no tratamento e este tem sido o principal fator para a lenta adaptação de algumas nanotecnologias ambientais.

Em geral, a síntese de nanopartículas pode ser feita através de duas estratégias diferentes: as abordagens *top-down* e as *bottom-up*. A primeira trata a produção de nanopartículas começando com tamanho grande de materiais e gerando nanopartículas por métodos mecânicos ou químicos. A segunda abordagem trata a produção de forma contrária, partindo de nanoestruturas e gerando estruturas maiores, através de síntese química, por exemplo (LI; ELLIOT; ZHANG, 2006).

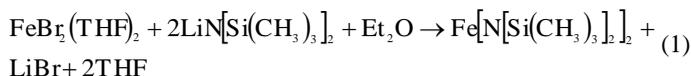
Ambas as abordagens têm sido aplicadas com sucesso na preparação de nanopartículas de ferro zero-valente. Estes podem ser fabricados por diversas formas como, por exemplo, pela redução da goetita ou partículas de hematita utilizando gás hidrogênio em altas temperaturas (200-600°C), pela decomposição de ferro

pentacarbonil($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em solvente orgânico ou argônio, pela eletrodeposição de sais ferrosos, entre outros (LI; ELLIOT; ZHANG, 2006). O mecanismo mais utilizado é a redução de Fe^{+3} e Fe^{+2} , como cloreto férrico (FeCl_3) ou sulfato ferroso (FeSO_4) utilizando como redutor o boroidreto de sódio (NaBH_4).

Após a síntese das nanopartículas de ferro zero-valente, várias técnicas de caracterização podem ser utilizadas para avaliar a reatividade, tamanhos de partículas, distribuição dos tamanhos de partículas, área superficial, composição de superfície, entre outras.

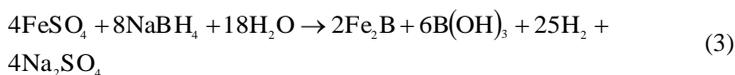
As técnicas mais utilizadas são o difração de raios-X (DRX), determinação da área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Existem vários trabalhos relatando a síntese e caracterização de nanopartículas de ferro zero valente. Oropeza et al. (2012) utilizaram como reagentes o bis(trimetilsilil) amidolítio ($\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$) e o brometo de ferro (II) (FeBr_2), utilizando o éter dietil para formar o precursor orgânico metálico $\text{Fe}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ que, ao sofrer hidrogenação com o penteno como catalisador, gera o ferro zero-valente (Fe^0). As reações que ocorrem são mostradas a seguir:



Os autores utilizaram, dentro de outras técnicas, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para detectar o tamanho das partículas de Fe^0 formadas, as quais tiveram sua existência garantida pela técnica de difração de elétrons (ED). O tamanho das partículas formadas variou de 5-900nm, tendo uma maior concentração no tamanho de 20nm (OROPEZA et al, 2012).

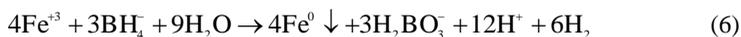
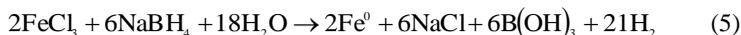
Lin et al. (2012), Crane et al. (2011) e Coussens (2011) prepararam nanopartículas de ferro zero valente de acordo com a reação do sulfato ferroso (FeSO_4) com o boroidreto de sódio (NaBH_4), conforme reação a seguir:



Crane et al. (2011) produziram nanopartículas de ferro zero-valente de 0-50nm, tendo sido identificada a presença de ferro, oxigênio, carbono e boro, além do α -Fe e Fe_3O_4 , utilizando a Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (EDS). A área superficial dessas nanopartículas era de $14,8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Fe_3O_4) e $52,5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (α -Fe).

Lin et al. (2012) encontraram partículas com diâmetro de 12nm e confirmaram a presença de ferro zero-valente e óxido de ferro com a técnica de difração de raios-X de forma semelhante àquelas encontradas por Coussens (2011).

O método de preparação mais comum das nanopartículas de ferro zero-valente é a redução de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} usando como precursor o cloreto férrico (FeCl_3) e como redutor o boroidreto de sódio (NaBH_4). As reações que ocorrem são:



Sun et al. (2006 e 2007) utilizaram este método na síntese de nanopartículas de ferro zero-valente, obtendo partículas de 60-70nm e 7,9-15,5nm, com área BET de 12 - $17\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, encontrando Fe^0 , FeO , carbono e boro pela Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (EDS).

Li, Elliot e Zhang (2006) obtiveram íons Fe^{+3} e Fe^0 como produtos, com 80% de Fe^0 com diâmetro menor de 100nm e 50% com diâmetro menor de 60nm, além de uma área superficial de 30 - $35\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Lee et al. (2008) conseguiram nanopartículas de ferro zero-valente (α -Fe) com diâmetro de 60-80nm, além de obter magnetita (Fe_2O_3) como produto também.

Yuvakkumaret al. (2011) obtiveram, pela caracterização por DRX, além do Fe^0 , uma fase amorfa. As nanopartículas de ferro zero-valente foram obtidas com diâmetro que varia de 50-100nm, com uma maior distribuição na região de 80nm e com área superficial de $26\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Avaliando todas as técnicas de síntese e caracterização utilizadas pelos autores referenciados anteriormente, as nanopartículas de ferro zero-valente (nZVI) obtidas possuem as seguintes características: tamanho de partícula aproximadas, na faixa de 10-100nm e área superficial na faixa de 14 - $35\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, além de nunca estarem presentes como único produto. Estes pequenos tamanhos de partículas e grandes

áreas superficiais são as características mais importantes que proporcionam grande vantagem na sua utilização para remediação de águas e solos poluídos.

Para a produção de nanopartículas de ferro zero-valente, os custos foram reduzidos drasticamente durante a última década, passando de US\$500/kg para US\$50-100/kg. O alto custo em 2001 foi devido a falta de fornecedores comerciais de nanopartículas de ferro. Atualmente, as opções de fornecedores são múltiplas. (LI;ELLIOT; ZHANG, 2006)

Segundo Craneet al. (2011), “embora o ferro é barato a granel, as nanopartículas reativas são muito mais caras por causa dos materiais e processos necessário para fazê-los”. Apesar da diminuição do preço da produção de nZVI, ainda existem muitas investigações sobre o desenvolvimento de métodos para a produção de quantidades de nZVI, mantendo reatividade e a funcionalidade, porém com custos reduzidos.

2.2 REAÇÕES REDOX CATALISADAS POR FERRO ZERO-VALENTE: MECANISMOS E INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS

A formação do ferro metálico em seu estado elementar, Fe^0 , e a forma aquosa dissolvida, Fe^{+2} , tem um potencial padrão de redução de $-0,440\text{V}$.



Este valor mostra que o Fe^0 é um forte agente redutor quando comparado ao hidrogênio, aos carbonatos, aos sulfatos, aos nitratos e ao oxigênio e muitos compostos orgânicos (principalmente organoclorados e nitroaromáticos). Assim, a corrosão do ferro zero é um processo eletroquímico no qual a oxidação do Fe^0 a Fe^{+2} é a semi-reação anódica, sendo que a reação catódica associada varia de acordo com a reatividade das espéciesceptoras de elétrons presentes no meio.

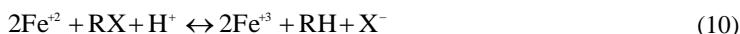
Diversos compostos orgânicos como, por exemplo, os halogenados – RX, também podem ser reduzidos por ferro zero valente. A Equação (8) mostra a reação que ocorre entre um doador de elétrons, o Fe^0 , e os haletos de alquila. Esta reação é chamada de desalogenação redutiva:



A reação de vários haletos de alquila apresenta potenciais padrão de redução na faixa de +0,5 e +1,5 V (em pH 7). Assim, a reação global entre as Equações (7) e (8) costuma ocorrer em condições termodinâmicas muito favoráveis, como mostra a Equação (9).

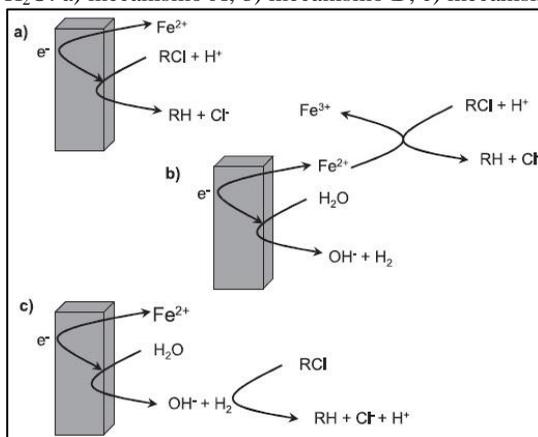


Na presença de ferro de valência zero em sistema aquoso, o Fe^{+2} também pode atuar como espécie redutiva, conforme Equação (10). Os íons ferrosos são agentes redutores capazes de promover a desalogenação de alguns haletos de alquila, mas estas reações costumam apresentar uma cinética muito lenta.



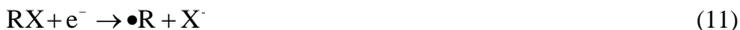
Com estas reações envolvendo as nanopartículas de ferro zero-valente na remediação de solos ou aquíferos contaminados com compostos orgânicos foi proposto, em 1992, um modelo heurístico para representar a corrosão do ferro e sua relação com a redução de compostos orgânicos. Este modelo se resume em três mecanismos básicos (Figura 1).

Figura 1 - Mecanismos de desalogenação de organoclorados em sistema Fe^0 - H_2O : a) mecanismo A; b) mecanismo B; c) mecanismo C.



Fonte: PEREIRA; FREIRE, 2005.

O primeiro mecanismo (mecanismo A) representa uma transferência direta de elétrons do Fe^0 para o halocarboneto (RX) adsorvido na interface metal-água, resultando na descloração e na produção de Fe^{+2} . As Equações (11) e (12) representam este processo.



Fazendo uma analogia com o mecanismo de corrosão aquosa do ferro, a semi-reação que acompanha a primeira transferência de elétron para o halocarboneto é provavelmente a oxidação de Fe^0 a Fe^{+1} . Consequentemente, a segunda transferência de elétron é a formação e dissolução de Fe^{+2} .

O mecanismo B mostra que o Fe^{+2} resultante da corrosão do Fe^0 pode também retirar o cloro pertencente ao RX, produzindo Fe^{+3} , embora essa reação seja bastante lenta (Equação 13):

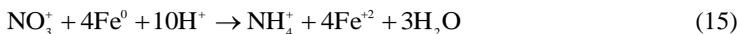


O mecanismo C tem o H_2 , produzido como um produto da corrosão do Fe^0 pela água, como agente redutor (Equação 14). A reação do H_2 com os compostos poluentes não é efetiva na ausência de catalisadores. O acúmulo excessivo de H_2 sobre a superfície do metal costuma inibir o processo de corrosão e dificultar as reações de redução dos compostos alvos. Porém, a própria superfície do ferro metálico ou outras partículas sólidas presentes no meio podem atuar como catalisadores deste processo.



Um resumo das reações com ferro zero-valente é mostrado na Figura 2.

Vários estudos recentes também mostram o uso de nZVI na remoção/redução de metais pesados, como Cd, Ni, Zn, As, Cr, Ag e Pb e compostos inorgânicos, como perclorato e nitrato. As reações que ocorrem são as seguintes:



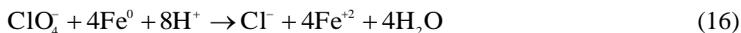


Figura 2- Estrutura casca-núcleo de nZVI descrevendo vários mecanismos para a remoção de metais e compostos clorados



Fonte: O'CARROLL et al., 2012.

Segundo O'Carroll et al. (2012), as interações de nZVI com vários metais podem ser classificadas como:

- a. Redução: Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, As, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag.
- b. Adsorção: Cr, As, U, Pb, Ni, As, Se, Co, Cd, Zn, Ba.
- c. Oxidação / reoxidação: As, U, Se, Pb.
- d. Co-precipitação: Cr, As, Ni, As, Se.
- e. Precipitação: Cu, Pb, Cd, Co, Zn.

Uma observação válida nestas reações é que alguns metais podem reagir com nZVI por mais de um mecanismo.

Para definir qual rota é seguida preferencialmente durante a degradação dos compostos alvos pelo processo com nanopartículas de ferro zero-valente, alguns fatores importantes devem ser observados, os quais afetam a reatividade das nZVI. Estes fatores são: o grau de cristalinidade do núcleo Fe⁰, a área superficial e a idade das nanopartículas, o pH da fase aquosa, os estabilizadores de nZVI, as concentrações dos contaminantes e outros constituintes da água

subterrânea/solo a ser tratado, além da utilização ou não de nanopartículas bimetálicas.

Liu et al. (2005) examinaram as taxas de descloração reductiva de FeBH quando o núcleo Fe⁰ é amorfo e cristalino. Os resultados indicaram que o Fe⁰ amorfo pode catalisar a reação de H₂ com solventes clorados, enquanto a sua forma cristalina não teria o mesmo efeito catalítico. A cristalização das partículas resultou em menor ativação da reação e descloração mais lenta, sendo que sua eficiência também foi bastante baixa quando comparada a sua forma amorfa (52-92%, respectivamente).

Gillham e O'Hannesin (1994) foram os primeiros a relatar que uma maior superfície de nZVI resulta em maiores taxas de desalogenação de compostos clorados, uma vez que as partículas mais pequenas têm uma área de superfície muito mais elevada para relação de massa, o que aumenta sua reatividade.

O envelhecimento/oxidação das nZVI resulta em uma perda de Fe⁰, o que diminui a sua quantidade disponíveis para a reação com o contaminante alvo. Devido ao tempo entre a síntese de nZVI e a sua chegada na zona de destino, há esta perda que deve ser contabilizada na determinação da quantidade necessária para a transformação do contaminante.

Em relação ao valor de pH, o seu aumento favorece a formação de precipitados de hidróxido de ferro, os quais podem eventualmente formar uma camada sobre a superfície do metal e inibir sua reatividade (PEREIRA ; FREIRE, 2005).

Os estabilizadores são revestimentos que agregam maior área de superfície para a reação. Alguns destes revestimentos são a goma guar e a carboximetilcelulose, que são adicionados às nZVI por meio de absorção de revestimentos de polímero em partículas já existentes nZVI em um processo de pós-síntese, ou por síntese de nZVI na presença de polímero que simultaneamente estabiliza as partículas. (O'CARROLL et al., 2012)

Quando se observa as concentrações dos contaminantes e outros constituintes da água subterrânea ou solo a ser tratado surgem diferentes modos de influência na reatividade das nZVI, isso devido a complexidade da interação entre as nanopartículas e os constituintes do local a ser tratado. Um grande número de estudos examinaram os efeitos destes contaminantes em várias concentrações nas taxas de reação com nZVI, o que resultou na determinação de que quanto maior a concentração inicial de contaminante, maiores são os valores de meia-vida das nZVI. Porém, maiores estudos devem ser realizados já que os

contaminantes como metais, compostos orgânicos e inorgânicos reagem de forma diferenciada com as nanopartículas de ferro zero-valente.

Segundo O'Carroll et al. (2012), partículas bimetálicas são compostas de um metal corrosivo, tal como ferro ou zinco em conjunto com um metal nobre, tal como o paládio, platina, níquel, prata ou cobre. O metal nobre serve com catalisador, diminuindo a energia de ativação da reação, aumentando a velocidade de reação e permitindo maiores interações entre o contaminante e as nZVI. Porém, a utilização destas nanopartículas também possuem desvantagens, como tempo de vida no subsolo potencialmente curto devido a passivação de superfície, apresentam significativas mudanças estruturais que levam à diminuição da reatividade e outra desvantagem é o crescente risco ambiental associado a injeção de um outro metal na subsuperfície. As nanopartículas bimetálicas têm sido usadas para catalisar a descloração de compostos que normalmente têm taxas de reação muito lenta com nZVI.

Estes fatores são de extrema importância para se obter sucesso em remediações de aquíferos e solos contaminados.

2.3 TRANSPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE (nZVI) EM MEIOS POROSOS

Sabendo que as nanopartículas de ferro zero-valente são cada vez mais utilizadas na remediação de solos e aquíferos contaminados, um tópico importante é levantado: o desenvolvimento de tecnologia envolvendo transporte, dispersão e destino das nZVI no ambiente de subsuperfície. Até hoje existem poucas informações sobre este assunto.

Segundo Li, Elliot e Zhang (2006), dados recentes de alguns testes realizados em campo indicam que as nanopartículas de ferro podem migrar apenas alguns centímetros a alguns metros a partir do ponto de injeção. Há inúmeros fatores que influenciam a mobilidade das nanopartículas no ambiente de subsuperfície, incluindo o tamanho das partículas, o pH da solução, força iônica, composição do solo, velocidade do fluxo de água do solo, entre outros. Um exemplo desta dependência é o fato de a água subterrânea ter geralmente valores de força iônica relativamente elevados, o que resultaria numa diminuição da repulsão eletrostática entre as partículas de ZVI e um aumento na agregação das partículas.

Para Crane e Scott (2012), “a injeção de nanopartículas é conceitualmente possível a quase qualquer localização e profundidade em um sistema de águas subterrâneas terrestre”. O método a ser

utilizado, a distribuição e a quantidade de poços de injeção dependem da geologia e geoquímica do local contaminado. Heterogeneidades em subsuperfície, como camadas consolidadas, paralelepípedos, rachaduras e fissuras podem também afetar o local de injeção proposto. Porém, a maior parte dos fornecedores utilizam um método de injeção agressiva, envolvendo fraturação hidráulica ou pneumática do meio para facilitar o movimento das nZVI nos poros do solo.

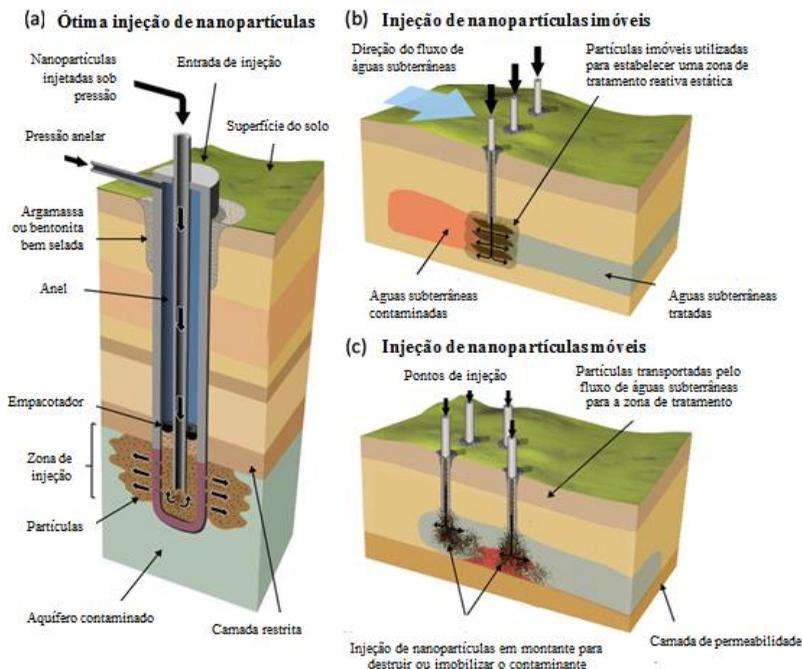
Para se utilizar as nZVI na remediação de locais contaminados deve-se seguir algumas etapas importantes: (i) avaliação eficaz do local, envolvendo dados geológicos, heterogeneidades da pluma e parâmetros hidráulicos e químicos; (ii) determinação da composição das nZVI; (iii) determinação da estratégia de implantação; e (iv) realização de um teste piloto, realizado em uma pequena área do local para determinar qualquer imprevisto. Nesta última etapa, recolhem-se dados e evidências, como composição, quantidade, concentração da suspensão de nZVI e profundidade, orientação, pressão e duração da reação, para determinar uma estratégia de remediação sob medida (CRANE; SCOTT, 2012).

Alguns fatores logísticos também devem ser considerados, incluindo a segurança dos trabalhadores, o potencial para a liberação acidental de nZVI, o impacto que o projeto pode ter na flora e fauna e nas populações e a estratégia de monitoramento.

Tratnyek e Johnson (2006) sugeriram um método de injeção de nZVI adaptadas para o tratamento de contaminação móvel ou imóvel (Figura 4), a localização e o número de partículas utilizadas na injeção é específico para cada tipo de local contaminado, afim de alcançar a melhor remediação possível.

Devido à suas fortes atrações magnéticas entre partícula-partícula e sua sedimentação gravitacional, coloides de ferro dispersos em água pura não são estáveis (TOSCO; SETHI, 2011). Com isso, soluções de biopolímeros verdes, como goma de amido, guar e gomaxantana, caracterizadas por sua viscosidade, afinamento e propriedades, foram recentemente estudadas como dispersantes e estabilizadores para lamas de ferro, reforçando a estabilidade contra a sedimentação e aumentando a mobilidade das partículas em meios porosos saturados.

Figura 3 - (a) Layout para uma ótima injeção de nanopartículas. Direita: utilização da tecnologia de injeção de nanopartículas para tratar organismos contaminantes que são (b) móveis e (c) imóveis.



Fonte: TRATNYEK; JOHNSON, 2006.

A degradação de contaminantes é primeiramente alcançada através de uma rápida redução química (fornecida pelas partículas de ferro) e, em seguida, por uma exposição prolongada a processos biológicos, reforçados pela degradação dos biopolímeros usados para estabilizar a suspensão. O transporte de coloides em meios porosos saturados é controlado por interações partícula-partícula e partícula-coletor. No caso de suspensões concentradas com partículas de ferro, os parâmetros hidrodinâmicos (porosidade, hidráulica e condutividade) e propriedades do fluido (por exemplo, viscosidade) não podem ser considerados independentes à concentração de coloides suspensos (TOSCO; SETHI, 2011).

2.3.1 Modelagem do escoamento de nZVI

Entre muitos estudos, um projeto da União Europeia, chamado **AQUAREHAB** (FP7 - Acordo de Subvenção Número 226.565), aborda o transporte de nZVI em meios porosos, descrevendo um modelo e simulando este transporte. Este modelo numérico, chamado **E-MNM1D** (Modelo aprimorado de transporte micro e nanopartículas em meios porosos na geometria 1D), foi desenvolvido para simular o transporte de biolamas de ferro.

Nesta modelagem, propriedades reológicas não-newtonianas das suspensões são contabilizadas através de uma viscosidade aparente variável, função do polímero e das concentrações de partículas de ferro na suspensão. O transporte de partículas de ferro é modelado usando uma abordagem de sítio duplo e físico-química de deposição/fenômenos de liberação. (TOSCO; SETHI, 2010).

Tosco e Sethi (2010) ainda explicam que “o entupimento progressivo do meio poroso, devido à deposição e filtração de uma massa importante de partículas e agregados, é modelado incluindo alterações na velocidade do poro, na viscosidade, na densidade e na porosidade”. Já o entupimento do meio poroso devido à deposição de partículas de ferro é modelada por subordinação da porosidade e permeabilidade ao depositado de partículas de ferro.

As equações utilizadas incluem equações de transporte em meio poroso, Lei de Darcy, coeficiente de permeabilidade, cálculo da porosidade média, viscosidade do fluido e taxa de cisalhamento. O conjunto de equações do modelo foi implementado em um código de diferenças finitas. O sistema é resolvido iterativamente utilizando a iteração por Esquema de Picard.

Outro trabalho sobre transporte de nZVI em meios porosos, desenvolvido por O’Carroll et al. (2012), tem sido aplicado a experiências em lotes pequenos ou experimentos de coluna unidimensional e também utilizado para descrever filtração física em meios porosos. O processo de filtração de coloide é incorporada na equação de advecção-dispersão como um termo de primeira ordem:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial C}{\partial x} - K_{A_H} C, \quad (19)$$

onde C é a concentração da solução em nZVI ($M \cdot L^{-3}$), D_H é a dispersão hidrodinâmica ($L^2 \cdot T^{-1}$), v_p é a velocidade da água nos poros

($L \cdot T^{-1}$), t é o tempo (T), K_{Att} é a taxa de deposição das nZVI nos coletores disponíveis (T^{-1}):

$$K_{Att} = \frac{3(1-\theta_w)}{2d_{50}} \alpha n_0 v_p, \quad (20)$$

onde d_{50} é o tamanho de grão médio do coletor (L), θ_w é o teor volumétrico de água e n_0 é a eficiência de colisão teórica. n_0 é definida como a proporção de partículas que atingem o coletor em relação aqueles que se aproximam do mesmo coletor. É calculado considerando os efeitos de difusão (ou seja, o movimento Browniano), a interceptação e a gravidade sobre a partícula à medida que ela passa através de um coletor ideal. O parâmetro adimensional α é a eficiência de aderência, que é a proporção dos colóides mantidos no coletor em relação aqueles que atingem o coletor. n_0 pode ser estimada utilizando uma variedade de abordagens, sendo que α é um parâmetro. Muitos investigadores utilizaram a solução analítica no estado estacionário descrito na Equação (20), quantificando a eficiência de aderência em estudos de mobilidade de nanopartículas:

$$\alpha = -\frac{2}{3} \frac{d_{50}}{(1-\theta)Ln_0} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right), \quad (21)$$

sendo L o comprimento do meio poroso (L) e C/C_0 a máxima concentração de efluente normalizado. Um método comum para comparar os resultados experimentais tem sido a de comparar o coeficiente de aderência usando a Equação (21). Esta correlação foi calibrada para uma gama razoavelmente pequena de parâmetros, sendo este modelo válido somente nesta faixa de calibração (O'CARROLL et al., 2012).

Phenratet al. (2010) desenvolveram uma correlação empírica para mudanças de tamanhos de nZVI durante o transporte em meios porosos. No entanto, esta correlação requer a especificação de um número grande de parâmetros do sistema (geológicos, hidrológicos e geoquímicos), além de um certo número de parâmetros de pequena escala, que podem variar amplamente, dependendo das condições do subsolo.

Embora muitos estudos têm simulado o transporte de nZVI em experimentos de laboratório controlados, não existem atualmente estudos publicados de modelagem de transporte de nZVI em escala de campo. Devido às complexas reações redox envolvidas na remediação

com nZVI, é provável que haja uma necessidade de desenvolvimento de modelos que vão além da simples aplicação de transporte de filtração de coloides e que incluem interações partícula-partícula, interações partículas-solo e reações com contaminantes e outros constituintes subterrâneos.

2.4 USO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

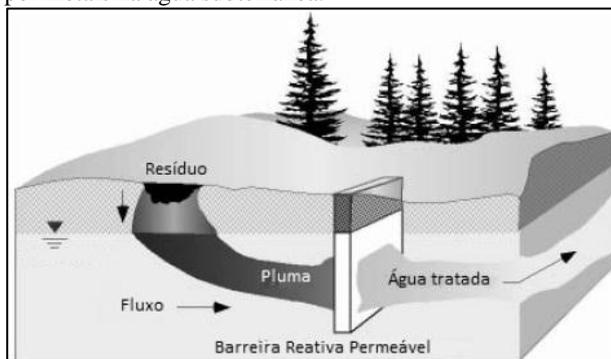
A primeira aplicação ambiental deste tipo de processo foi documentada em 1972. Contudo, o volume de trabalho sobre a remediação de compostos poluentes via degradação reductiva com metais elementares só tornou-se expressivo na década de 90. Vários metais (tais como Zn, Sn, Pt, etc.) podem ser utilizados neste tipo de degradação, mas o emprego de ferro tem merecido grande destaque (PERREIRA; FREIRE, 2005).

Segundo Magalhães e Campos (2012), “a crescente demanda de água tem gerado grandes conflitos e uma necessidade cada vez maior de utilização de tecnologias mais baratas e eficazes para o tratamento e a disponibilização de água para o consumo”. Dentre as técnicas mais utilizadas, as nanotecnologias têm grandes vantagens, já que requerem menor quantidade de matéria-prima, empregam materiais com elevada reatividade, pela maior superfície de contato com os reagentes, apresentando maior eficiência para alcance e tratamento dos poluentes químicos em recursos hídricos.

A principal aplicação para nZVI tem sido a instalação de barreiras reativas permeáveis (PRBs) para o tratamento de plumas de águas subterrâneas. A aplicação de partículas de ferro em barreiras verticais construídas transversalmente ao sentido do fluxo das águas subterrâneas contaminadas, as chamadas barreiras reativas, é uma técnica bastante difundida e utilizada nos países desenvolvidos. A Figura 4 apresenta um corte esquemático de um processo de tratamento por barreiras reativas.

Segundo Faisal, Husain e Hejazi (2004) a utilização desta técnica evita a necessidade de bombeamento do líquido contaminado para a superfície e sua posterior reinjeção através de poços, característica do tratamento *ex situ*. Uma das limitações do uso de barreiras, entretanto, está no longo período necessário para a redução dos níveis de contaminação e também em seu custo de implantação.

Figura 4 - Tratamento por barreiras permeáveis para remoção da contaminação por metais na água subterrânea.



Fonte: SACCOCCIO; ZEITUNE; MORAES, 2010.

A aplicação direta de partículas de ferro no solo tem sido relatada em alguns artigos publicados nos últimos cinco anos. Elliott e Zhang (2001) relataram seus experimentos de degradação do tricloroeteno utilizando partículas nanométricas de ferro. Kumpiene et al. (2006) e Cao e Zhang (2006) relataram também a utilização de ferro nanométrico para a estabilização de metais e do cromo hexavalente, respectivamente.

Também no mesmo período de publicação dos artigos anteriores, Hwanget al. (2002) descreveram suas experiências de utilização de Fe^{+2} em processo de redução de cromo hexavalente, similarmente ao que foi estudado por Cao e Zhang (2006).

Entre as muitas aplicações da nanotecnologia que têm implicações ambientais, a remediação de águas subterrâneas contaminadas por nanopartículas contendo nZVI é um dos mais proeminentes exemplos de uma rápida tecnologia emergente, com consideráveis benefícios potenciais (TRATNYEK; JOHNSON, 2006).

Naquele trabalho foram abordadas três características fundamentais que comumente contribuem para um mal-entendido do uso desta tecnologia, mostrando que: (i) o nZVI usado em remediação de águas subterrâneas é maior do que partículas que efetivamente apresentam efeitos de tamanho nano, devido a sua aglomeração; (ii) a maior reatividade deste nZVI é essencialmente o resultado de sua elevada área de superfície específica; e (iii) a mobilidade de nZVI será inferior a poucos metros em quase todas as condições relevantes.

No entanto, a utilização de nanomateriais como técnica de remediação, controle e monitoramento da qualidade de água ainda é

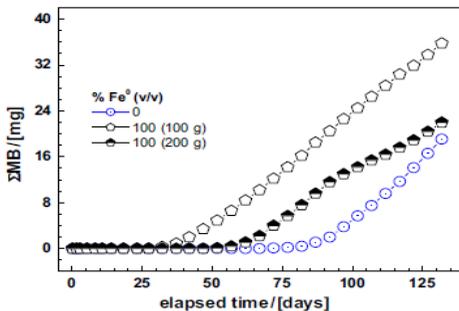
pouco conhecida. Assim, o seu uso pode acarretar riscos a saúde humana e/ou ao meio ambiente.

2.5 DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM SISTEMAS Fe^0 /AREIA

Reunindo a problemática da contaminação ambiental causada pelas indústrias têxteis e o crescente estudo sobre nanotecnologia, alguns trabalhos da literatura estudam o uso de nanopartículas de ferro zero-valente na remediação de solos e água contaminadas com azul de metileno, corante utilizado como composto padrão.

Miyajima e Noubactep (2013) estudaram o impacto do ferro zero-valente na degradação do azul de metileno em colunas de areia. O objetivo do trabalho foi investigar a influência do ferro metálico (Fe^0) na eficiência de descoloração de uma solução de azul de metileno $2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em colunas de areia. As colunas continham 0, 100 ou 200 gramas de ferro metálico. Os resultados mostraram que o uso de Fe^0 prejudicou significativamente a descoloração do corante pela areia nos experimentos com duração de até 132 dias. O baixo ponto de ruptura do azul de metileno em colunas de Fe^0 e areia delineou um parâmetro importante na cimentação das partículas, o que causou um fluxo preferencial com um impacto negativo na eficiência da descoloração.

Figura 5 - Efeito do uso de Fe^0 sobre o desempenho da coluna de areia para descoloração do azul de metileno.



Fonte: MIYAJIMA; NOUBACTEP, 2013.

Outro trabalho encontrado na literatura estuda o efeito da mistura de ferro granular com areia na eficiência de descoloração de solução de azul de metileno. A concentração inicial do corante foi de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Os testes foram realizados tanto em amostras únicas de areia e ferro, quanto

em misturas dos dois componentes. Os resultados forneceram uma clara evidência de que tanto o Fe^0 como a areia foram independentemente eficazes na descoloração da solução do corante. No entanto, os resultados indicaram que o teste de descoloração utilizando uma mistura de ferro metálico e areia (com $45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada material) foi significativamente menos eficaz, registrando 54% em relação aos 82% registrados para o Fe^0 após 45 dias de experimento. Do mesmo modo, a mistura de $90 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de areia com $45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^0 mostrou uma descoloração de 72%, demonstrando que a capacidade de descoloração do Fe^0 foi significativamente "mascarada" pela presença da areia. Esta observação fornece evidência clara que questiona a utilização de adsorventes a fim de facilitar a redução química por Fe^0 . (MIYAJIMA e NOUBACTEP, 2012)

Btatkeuet al. (2013) testaram a adequação do ferro metálico para a descoloração do azul de metileno em colunas de areia. Eles estudaram um novo método para correlacionar a reatividade intrínseca e a eficiência na tratabilidade do ferro zero-valente. Uma solução de $2,0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de azul de metileno foi utilizada em experimentos de coluna alimentada por gravidade. Três tipos de ferro zero-valente foram testados: ZVI1 (0,40-0,80 mm), ZVI9 (0,50 mm) e ZVI10 (0,45-0,55 mm), os quais foram misturados a areia. As colunas filtraram solução do corante diariamente durante 1 mês. Os resultados mostraram que teve uma remoção quantitativa do corante ($>88\%$) e uma baixa liberação de Fe para todos as três colunas. Os autores concluíram que o método utilizado é viável para avaliar a eficácia de materiais de ferro zero-valente em experiências de coluna a curta duração.

Noubactep (2009) também caracterizou a descoloração do azul de metileno em sistemas de $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}$. Os resultados evidenciaram que apesar de uma baixa adsorvidade do corante por Fe^0 , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , nas condições experimentais, houveram uma descoloração quantitativa. A descoloração foi insignificante em experimentos em que os produtos de corrosão das nanopartículas foram reduzidos pela adição de MnO_2 .

Nenhum dos estudos encontrados na literatura realizou análises de carbono orgânico total, somente analisou a coloração por espectrofotometria, o que apesar de mostrar algumas características da degradação do corante pelas nZVI, não mostra efetivamente o que acontece na reação entre o contaminante e o ferro zero-valente.

Os estudos demonstram claramente que a comparação dos resultados de várias fontes é difícil, mesmo quando os resultados são obtidos em condições aparentemente semelhantes. Mais pesquisas com compostos exibindo diferentes afinidades de Fe^0 /areia e sobre a

degradação do corante azul de metileno por nZVI em coluna de areia são necessárias.

2.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno que ocorre na interface entre duas substâncias, podendo ser entre um sólido e um líquido, um sólido e um gás, um líquido e um gás ou um líquido e um líquido. É caracterizada pelo aumento da concentração da substância líquida, gasosa ou em solução na superfície da fase condensada (sólida ou líquida). A fase condensada é chamada de adsorvente e adsorve partículas da segunda substância ou solução em seus poros, a substância ou solução que tem suas partículas adsorvidas na superfície da fase condensada é chamada de adsorbato (CASTELAN, 1986).

Segundo Barros e Arroyo (2004), o fenômeno de adsorção é classificado em dois tipos: a adsorção química (quimissorção) e a adsorção física (fisissorção). A adsorção química apresenta interações fortes entre as partículas do adsorbato e a superfície do adsorvente, com energias de ligação muito próximas de energias características de ligações efetivamente químicas. Essas interações são específicas e, normalmente, alteram as características iniciais do adsorvente e do adsorbato. Já a adsorção física apresenta interações fracas, do tipo forças de Wan der Waals, apresentando baixos valores de energia de ligação.

- Adsorção física: as moléculas adsorvidas mantêm-se fixas a superfície do adsorvente por intermédio do mesmo tipo de forças que existem entre as moléculas de um gás, sob pressão elevada.
- Adsorção química: envolve uma reação entre as moléculas adsorvidas e as moléculas ou átomos superficiais do adsorvente. Diferentemente da adsorção física, ocorre completa saturação da superfície por uma camada monomolecular.

Alguns fatores podem influenciar na adsorção, como a temperatura, a natureza da substância adsorvida (adsorbato), a natureza e estado de agregação do adsorvente e a extensão da superfície de contato do sólido.

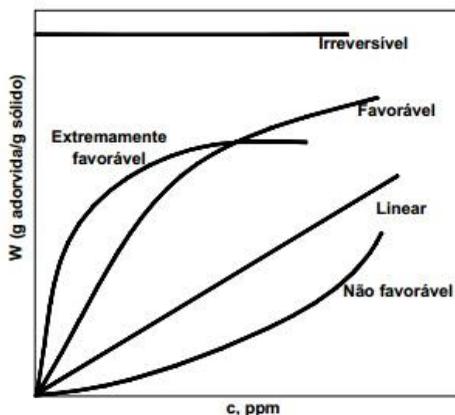
A expressão matemática que relaciona a concentração do adsorbato na interface do adsorvente e a sua concentração de equilíbrio na fase líquida é chamada de isotermas de adsorção. Este auxilia na interpretação molecular do processo e com os parâmetros obtidos a

partir dessa análise, é possível comparar o comportamento de adsorção. Experimentalmente, a obtenção de uma curva desse tipo que determina o grau de adsorção pode ser feita de maneira bastante simples, através da agitação de uma massa conhecida de material sólido (adsorvente) em uma solução (adsorbato) de concentração conhecida. A concentração do sobrenadante é, então, determinada através de métodos químicos ou físicos até se observar que não há mais nenhuma mudança na concentração do sobrenadante, isto é, quando atingida a condição de equilíbrio (BRAGA, 2001).

Nos processos de adsorção o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de soluto adsorvida sobre o adsorvente é igual à quantidade dessorvida. Quando o equilíbrio for atingido, a concentração do soluto na fase líquida e na fase sólida permanece constante (ALLEN et al., 2003).

Algumas formas mais comuns de isotermas são apresentadas na Figura 6. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

Figura 6—Modelos de isotermas de adsorção.



Fonte: BARROS, 2004.

Entre as isotermas mais frequentemente utilizadas, destaca-se as desenvolvidas por Langmuir e Freundlich, descritas nos próximos tópicos deste trabalho.

2.6.1 Isoterma de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que (RUTHVEN, 1984):

- O sistema é ideal;
- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma e somente uma entidade adsorvida;
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Esta forma de isoterma é a mais frequentemente utilizada e pode ser expressa como:

$$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}, \quad (22)$$

onde q_{eq} é a concentração do soluto no sólido por massa do sólido, q_m é a concentração máxima do soluto na fase sólida, b é a constante de equilíbrio de Langmuir e C_{eq} a concentração do soluto na fase fluida.

Os parâmetros q_m e b são determinados por análises experimentais a partir da curva de C_{eq}/q_{eq} versus C_{eq} .

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_{eq}. \quad (23)$$

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Alguns casos possuem um limite das isotermas, se configurando como irreversível, ou seja, a quantidade adsorvida é independente da concentração. Em todos os sistemas um aumento da temperatura implica uma diminuição da quantidade adsorvida.

2.6.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (RUPP, 1996).

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo pode ser expresso por:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}}, \quad (24)$$

onde q_{eq} representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio, C_{eq} é a concentração da fase líquida no equilíbrio, n reflete a intensidade de adsorção de acordo com a teoria de Freudlich e K_F é um indicador da capacidade de adsorção. São constantes características obtidas a partir de dados experimentais, para um determinado par adsorbato-adsorvente, pela curva $\ln(q_{eq})$ versus $\ln(C_{eq})$.

$$\ln(q_{eq}) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_{eq}) \quad (25)$$

Esse modelo é empregado em diversos processos de adsorção, além de ser altamente utilizado para superfícies heterogêneas, indicando uma adsorção em multicamadas (Llet al., 2005).

2.7 DINÂMICA DE ADSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA SIMULTÂNEA EM LEITO FIXO

A modelagem utilizada para o sistema sólido-fluido vertical é baseada em equações de conservação da massa e espécie química, para o fluido e para as partículas sólidas, e permite obter os perfis longitudinais de concentração e velocidade ao longo da coluna.

Algumas hipóteses podem ser prescritas antes de iniciar o processo:

- pressão total constante durante o processo;
- fluxo mássico descrito por um modelo de dispersão axial;
- equilíbrio instantâneo;

- isoterma de equilíbrio de adsorção linear;
- temperatura constante e uniforme ao longo da coluna.

Segundo Nikolaidis, Dobbs e Lackovic (2003), a equação de balanço de massa com isoterma de adsorção linear e uma reação irreversível de primeira ordem que descreve o processo de reação em um leito fixo com dispersão axial é descrita como segue:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \frac{\rho_s (1-\xi)}{\xi} - kC, \quad (26)$$

onde C é a concentração do soluto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q é quantidade adsorvida em meio poroso ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), ρ_s é a densidade das partículas sólidas ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), ε é a porosidade do leito (adimensional), k é a constante de velocidade referente a cinética (s^{-1}), D_x é coeficiente de dispersão na direção axial ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e u_x é a velocidade intersticial do líquido ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

A equação do balanço de massa descrita por Nikolaidis, Dobbs e Lackovic (2003) pode ser adaptada dependendo do tipo de adsorção e reação que se quer modelar, podendo ser utilizada a isoterma linear ou de Langmuir e a reação podendo ser de primeira ou segunda ordem.

A velocidade intersticial do líquido é calculada pela seguinte equação:

$$u_x = \frac{u_x}{\xi}, \quad (27)$$

onde U_x é a velocidade superficial ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) do líquido na entrada da coluna (leito fixo).

O coeficiente de dispersão axial é calculado pela seguinte equação:

$$D_x = 2u_x r_p \left(\frac{20}{\text{ReSc}} + \frac{1}{2} \right), \quad (28)$$

onde r_p é o raio médio da partícula (cm), Re é o número de Reynolds e Sc é o Schmidt (adimensionais). Para isto, calcula-se a difusividade D_{ab} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), o número de Reynolds e Schmidt pelas equações:

$$\text{Re} = \left(\frac{2\rho_a U_x d_p}{3(1-\xi)\mu} \right), \quad (29)$$

$$\text{Sc} = \left(\frac{\mu}{\rho_a D_{ab}} \right), \quad (30)$$

$$D_{ab} = 7,4 * 10^{-8} \left(\frac{(\phi_b M_b)^{0,5} T}{\mu V_a^{0,6}} \right), \quad (31)$$

onde ρ_a é a densidade da solução de azul de metileno ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), U_x é a velocidade superficial do fluido ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), d_p é o diâmetro médio das partículas de areia (m), ξ é a porosidade do leito (adimensional), μ é a viscosidade do fluido (cP), ϕ_b é o parâmetro de associação para o solvente, (adimensional), M_b é a massa molecular do solvente ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), V_a é o volume molar do soluto ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

Quando o equilíbrio de adsorção é descrito por uma isoterma linear, então:

$$q = bC \quad (32)$$

Sabendo que a quantidade de adsorbato adsorvido no sólido (q) é proporcional a concentração do corante na solução (C) e este é dependente do tempo, pode-se substituir o termo referente à adsorção ($\frac{\partial q}{\partial t}$) do balanço de massa por:

$$\frac{\partial q}{\partial C} = b \quad (33)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = b \frac{\partial C}{\partial t} \quad (34)$$

Após as adequações necessárias, de acordo com os parâmetros obtidos neste trabalho, o modelo proposto por Nikolaidis, Dobbs e Lackovic (2003) pode ser utilizado.

A partir de todo estudo realizado sobre síntese de nanopartículas de ferro zero-valente, uso de nZVI na degradação de compostos orgânicos, como o corante azul de metileno, e as equações de conservação de massa e espécie química que regem sistemas de leito

fixo, os objetivos deste trabalho podem ser alcançados com os procedimentos experimentais descritos a seguir.

3. PARTE EXPERIMENTAL

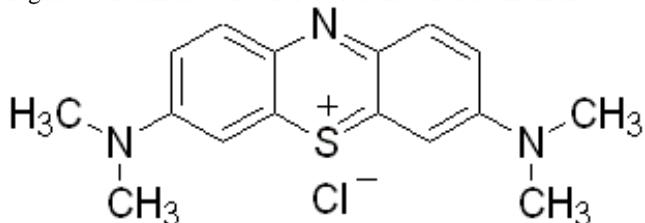
Neste capítulo serão descritos os equipamentos, métodos, bem como os principais procedimentos empregados no desenvolvimento dos experimentos laboratoriais realizados durante este trabalho. Os ensaios experimentais e as análises foram realizados nos laboratórios do Instituto de Engenharia e Tecnologia e Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas do Parque Científico e Tecnológico - UNESC, no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais - SENAI/SC, no Laboratório de Energia e Meio Ambiente – UFSC, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – UFSC, no Laboratório de Materiais - UFSC e no Laboratório de Controle de Processos - UFSC.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Adsorbato

O corante utilizado nos experimentos de adsorção, azul de metileno, é um corante orgânico (Figura 7) solúvel em água ou em álcool, de fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O corante foi fornecido pela Vetec e usado sem purificação prévia.

Figura 7 - Fórmula estrutural do corante azul de metileno.



Fonte: POGGERE et al., 2011.

3.1.2 Adsorvente comercial NZVI

Como adsorvente, utilizou-se nanopartículas de ferro zero-valente (nZVI) em dispersão aquosa com modificação especial da superfície, sendo composto por 20% de nanopartículas sólidas e 80% de água com estabilizante, fornecido pela NANO IRON (República Tcheca). As nanopartículas tem tamanho médio de 50 nm, com uma distribuição entre 10-100 nm, e possui área superficial de $20\text{-}25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. De acordo com a ficha técnica do material, o nZVI tem uma estreita faixa de

tamanho de nanopartículas e são comercializadas dispersas em um estabilizante.

3.1.3 Solo

O material escolhido para simular o solo nos experimentos foi a areia utilizada em construção civil, obtida pela empresa Augusto Colombo Comércio de Materiais de Construção, localizada em Criciúma – SC

3.1.4 Reagentes

Para o processo de síntese de nanopartículas foram utilizados cloreto férrico (FeCl_3), boroidreto de sódio (NaBH_4) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), todos fornecidos pela Vetec.

3.2 EQUIPAMENTOS PARA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

No experimento de síntese de nanopartículas foi utilizada uma balança analítica AG 200 – Gehaka e outros utensílios de laboratório. Nos experimentos em colunas foram utilizados balança analítica AG 200 – Gehaka e Espectrofotômetro de UV Visível UV-1800 - Shimadzu.

3.3 EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS nZVI, AREIA E AMOSTRAS DOS TESTES EM COLUNA

Na caracterização das nanopartículas fornecidas pela empresa NANO IRON, foram realizadas análises de composição e tamanho de partícula através de Difração de Raios-X XDR-6000 – Shimadzu e Microscopia Eletrônica por Varredura JEOL JSM-6390LV. Na caracterização das nanopartículas sintetizadas neste trabalho foram utilizados Microscópio Eletrônico por Transmissão JEM-1011 TEM, Difratorômetro a laser PR-CC-062 e Difração de Raios-X XDR-6000 – Shimadzu para analisar composição e tamanho de partícula. Na caracterização da areia foram realizadas análises em Microscópio Óptico BX60M - Olympus, Microscópio Eletrônico por Varredura, Estereoscópio XTB-1B - Taimin e Espectroscópio de Absorção Atômica por Chama para determinação dos parâmetros físicos e químicos. Nos experimentos em coluna, foram realizadas análises de carbono orgânico total por Analisador de Carbono Orgânico Total TOC-V CPH – Shimadzu; análises de ferro total por Espectroscópio de Absorção

Atômica por Chama AA240FS - Varian e; análises de composição da areia da coluna por Microscópio Eletrônico por Varredura.

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.4.1 Síntese de nanopartículas de ferro zero-valente

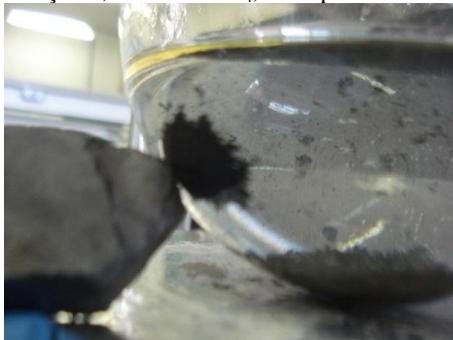
As metodologias propostas por Yuvakkumara et al (2011) e Mancilha (2006) foram utilizadas na preparação das nZVI. O método consiste em utilizar quantidades estequiométricas dos reagentes FeCl_3 e NaBH_4 , segundo a Equação (5). Foi utilizada a solução contendo 6,75825 g de cloreto férrico em 50 ml de água destilada para obter concentração de 0,5 M e 2,83725 g de boroidreto de sódio em 94ml de água destilada para formar uma solução 0,8 M.

Após a preparação das soluções, o cloreto férrico foi adicionado a um balão de três bocas devidamente tampado e isolado com agitação magnética. Utilizando uma bureta, titulou-se a solução de boro hidreto de sódio a uma vazão constante de aproximadamente 1 gota a cada 2 segundos. Assim que iniciada a reação, a formação das nanopartículas (precipitado de ferro) foi observada. Durante a reação, a coloração do cloreto variou de laranja à transparente, passando por amarelo, verde limão e verde claro. A reação ocorreu com baixa agitação, à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. Observou-se que a reação é exotérmica (há liberação de calor). A titulação completa ocorreu em um tempo de reação total de 55 minutos. Após este tempo, deixou-se sob agitação por mais 10 minutos.

A solução de cloreto férrico possuía um pH inicial na faixa de 2,0-3,0 e, após a titulação completa do boroidreto de sódio, a mistura alcançou o pH final na faixa de 6,0-7,0. Nestas condições, os íons férricos (Fe^{+3}) precipitam com pH igual a 3 e é neste valor de pH que ocorreu a precipitação do material nanométrico. Desta forma, não houve necessidade de ajustado pH.

A Figura 8 mostra o resultado final da reação, destacando o precipitado formado, com um bom indício de formação de um produto metálico, pois o mesmo sofreu atração magnética quando há aproximação de um ímã.

Figura 8 - Material formado pela reação entre a solução 0,5M de FeCl_3 com a solução 0,8M de NaBH_4 , a temperatura de 25°C e pressão atmosférica.



Fonte: Próprio autor.

Para separar o material obtido na reação entre o cloreto férrico e o boroidreto de sódio, utilizou-se filtração a vácuo com papel filtro qualitativo de gramatura de $85\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ e porosidade de 2 micras. Após a filtração completa, o precipitado foi lavado com aproximadamente 10 ml de acetona para auxiliar na proteção das nanopartículas contra a oxidação imediata. A Figura 9 mostra o produto obtido após a filtração.

Figura 9- Material formado pela reação entre a solução 0,5M de FeCl_3 com a solução 0,8M de NaBH_4 após filtração á vácuo.



Fonte: Próprio autor.

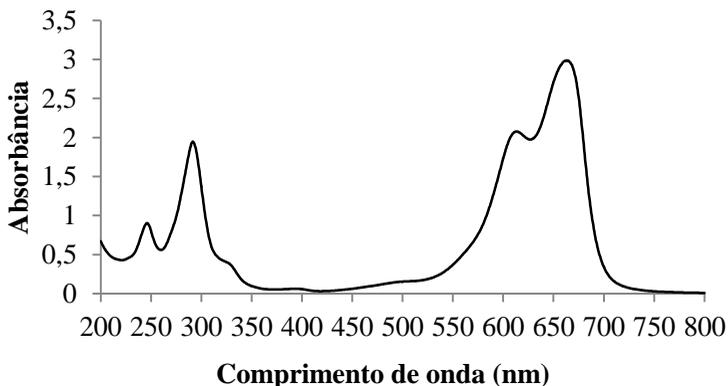
As nanopartículas de ferro zero-valente foram armazenadas imersas em acetona, pois o solvente protege o material contra a oxidação, já que este pode passar para a forma oxidada ao primeiro contato com o ar.

Para caracterização do material foram realizadas análises de Difração de Raios-X, Difração a Laser e Microscopia Eletrônica de Transmissão, para determinação de composição, estrutura e tamanho de partícula.

3.4.2 Curva de calibração do azul de metileno

Partindo de uma solução estoque de 100 ppm de concentração, foi realizada uma varredura de comprimento de onda para escolha da absorção máxima do corante que, neste caso, foi de 665nm, conforme Figura 10. A partir desta solução estoque foram preparadas amostras de 1; 1,5; 2; 2,5 e 3 ppm para determinação da curva de calibração.

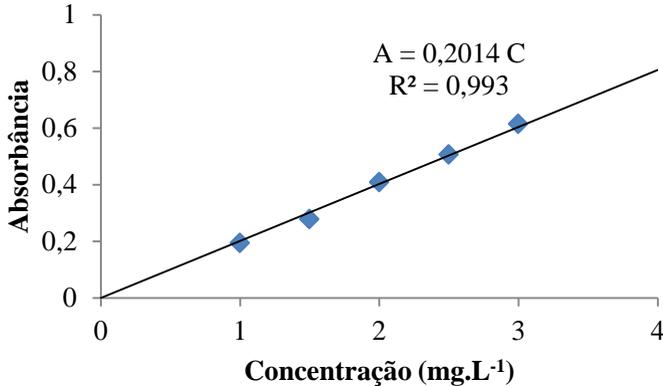
Figura 10- Espectro de absorbância do corante azul de metileno.



Fonte: Próprio autor.

A regressão linear dos dados obtidos de concentração de corante versus absorbância resultou na curva de calibração de equação $A = 0,2014 * C$, onde A é a absorbância da solução, 0,2014 é o coeficiente linear da reta ($L * mg^{-1} * cm^{-1}$) e C é a concentração ($mg * L^{-1}$) da solução. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,993.

Figura 11 - Variação da absorbância em função da concentração do corante azul de metileno em soluções aquosas não tamponadas e a temperatura de 25 °C.

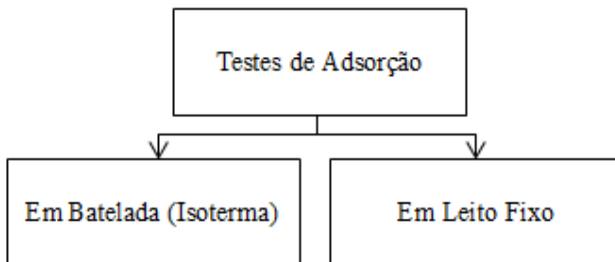


Fonte: Próprio autor.

3.4.3 Experimentos de adsorção do corante na areia

Os testes de adsorção do corante na areia foram realizados seguindo o fluxograma mostrado na Figura 12 e são descritos nos itens seguintes.

Figura 12 - Fluxograma dos testes de adsorção do corante azul de metileno na areia.



Fonte: Próprio autor.

Nos testes de adsorção do corante pela areia em coluna de leito fixo, as colunas foram construídas com material de PVC possuindo 20 cm de comprimento e 3,6 cm de diâmetro, recheada com 280 g de areia, além de ter suas extremidades fechadas e lacradas deixando somente duas pequenas cavidades que serviriam de entrada (parte superior) e saída (parte inferior).

3.4.3.1 Teste de adsorção do azul de metileno na areia em batelada: determinação da isoterma

Para obtenção de dados referente ao processo de adsorção do corante azul de metileno na areia, foram preparadas 11 amostras: cada uma recebeu um volume de 250 ml da solução de azul de metileno a $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Em cada amostra foram adicionadas quantidades diferentes de areia: 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 125, 150 e 200 gramas, respectivamente. As amostras, sob agitação, ficaram em contato durante 2,5 horas. Após o tempo de reação, foram coletadas alíquotas de cada uma das amostras e realizada a leitura de absorbância em UV-Visível para posterior determinação da concentração de equilíbrio do corante.

3.4.3.2 Teste de adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo

O teste de adsorção do corante na areia foi estudado em coluna de leito fixo para posterior comparação com dados de testes em coluna com nZVI. O objetivo foi estudar o comportamento da coluna de areia ao ser contaminada com o corante.

Primeiramente foram preparadas soluções do corante a uma concentração de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A coluna foi conectada a um controlador de vazão na entrada para que a solução de corante permanecesse com a uma vazão constante durante todo o experimento. A vazão utilizada foi determinada para que o experimento acontecesse o mais lento possível, aproximadamente 1 gota a cada 3 segundos ($0,04453 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$).

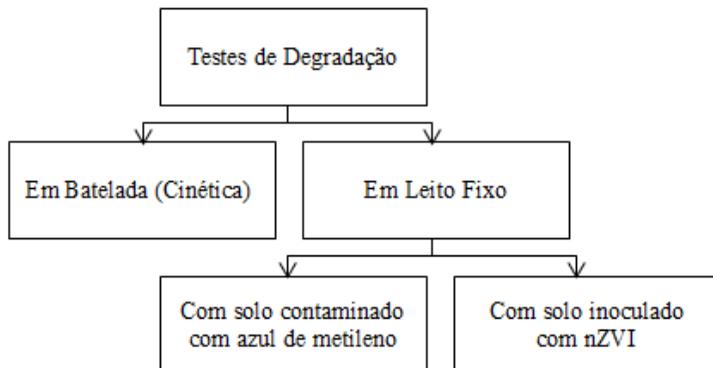
Após a abertura da válvula, a solução de azul de metileno percolava a coluna recheada com areia e coletavam-se amostras na saída de tempos em tempos, de acordo com a mudança na coloração da amostra (em intervalos aproximados de 20 min). Essas amostras serviram para determinar a concentração de azul de metileno na saída da coluna. Cada amostra foi diluída na proporção de 1:50 ml e realizada a leitura de absorbância no espectrofotômetro de UV-Visível. Com os valores de absorbância foi possível determinar a concentração do corante a partir da curva de calibração descrita no item 3.4.2.

A coluna foi contaminada com o corante até que a concentração de azul de metileno na saída se igualasse a de entrada ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), ou seja, quando ela chegasse a total saturação. Posteriormente a válvula na entrada da coluna foi fechada e realizado o estudo dos dados obtidos.

3.4.4 Experimentos de degradação do corante pelas nZVI

Os testes de degradação do corante azul de metileno pelas nZVI foram realizados seguindo o fluxograma mostrado na Figura 13 e são descritos nos itens seguintes.

Figura 13 - Fluxograma dos testes de degradação do corante azul de metileno pelas nZVI comerciais.



Fonte: Próprio autor.

As colunas utilizadas nos testes de degradação do corante por nZVI em coluna de leito fixo também foram construídas com material PVC possuindo 20 cm de comprimento e 3,6 cm de diâmetro, recheada com 280 g de areia cada, além de ter suas extremidades fechadas e lacradas deixando somente duas pequenas cavidades que serviriam de entrada (parte superior) e saída (parte inferior).

3.4.4.1 Teste de degradação do corante pelas nZVI comerciais: determinação da cinética de reação

Para determinação da cinética de reação entre as nanopartículas de ferro zero-valente comerciais e o corante azul de metileno a um volume de 90 ml e concentração de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, foi adicionado um volume de 12 ml das nanopartículas comerciais, correspondendo a 2,7 g de Fe^0 . A mistura foi acondicionada em um Erlenmeyer devidamente fechado e isolado. Num tempo total de reação de 70 dias, foram coletadas 9 amostras, sendo a absorbância lida em UV-Visível para posterior determinação da concentração de corante.

3.4.4.2 Teste de degradação do azul de metileno pelas nZVI em coluna de leito fixo

a) Testes com areia previamente contaminada com azul de metileno

Estes testes foram realizados com o objetivo de estudar o uso das nanopartículas de ferro zero-valente na degradação do corante em coluna de areia já contaminada. Para realização destes testes foram preparadas duas colunas saturadas com o contaminante seguindo o mesmo procedimento realizado no teste de adsorção do azul de metileno no solo em coluna de leito fixo.

Inicialmente, foram preparadas soluções do corante a uma concentração de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A coluna foi conectada a um controlador de vazão na entrada para que a solução de corante permanecesse com a mesma vazão durante todo o experimento. A vazão utilizada foi determinada para que o experimento acontecesse o mais lento possível, aproximadamente 1 gota a cada 3 segundos ($0,04453 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$).

Após a abertura da válvula, a solução de azul de metileno percolava a coluna recheada com areia e coletavam-se amostras na saída de tempos em tempos, de acordo com a mudança na coloração da amostra (em intervalos aproximados de 20 min). Cada amostra foi diluída na proporção de 1:50 ml e realizada a leitura de absorbância no espectrofotômetro de UV-Visível. Com os valores de absorbância foi possível determinar a concentração do corante a partir da curva de calibração descrita no item 3.4.2. As colunas foram contaminadas com o corante até que a concentração de azul de metileno na saída fosse se igualasse a de entrada ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Com as colunas já saturadas de contaminante, realizou-se o processo de degradação do corante em coluna de leito fixo. Para isso, cada coluna sofreu um processo diferente de degradação: em uma delas foi utilizado somente água destilada e na outra utilizou-se solução das nZVI comerciais para possível remediação do solo, a qual foi preparada a uma concentração de $4,11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

O teste foi realizado desta forma para poder comparar os resultados das duas colunas e possivelmente concluir se as nZVI apresentavam um bom desempenho na degradação do contaminante em questão.

As soluções para degradação do corante foram adicionadas em vasilhames separadamente, onde cada um estava conectado a sua respectiva coluna por um controlador de vazão, mantida a uma vazão de $5,8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ durante todo o experimento.

O teste de descontaminação das colunas previamente contaminadas ocorreu durante um tempo aproximado de 4,5 horas. Tempo este necessário para que a coloração na saída da coluna atingisse um valor próximo a zero, ou seja, até quando as nZVI não apresentassem efeito de degradação. Posteriormente, a válvula na entrada da coluna foi fechada e realizado o estudo dos dados obtidos.

b) Testes com areia inoculada com nZVI

Para estes testes foram preparadas 3 colunas de leito fixo, cada uma com uma porcentagem de nZVI comercial: 0,64%, 0,96% e 1,28%, com o objetivo de estudar o efeito da concentração de nZVI na degradação do azul de metileno em coluna de leito fixo.

Os testes de permeação em coluna foram feitos de acordo com o protocolo mostrado na Figura 14.

Soluções do corante a uma concentração de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ foram preparadas e estocadas para posterior utilização nos testes.

As colunas de leito fixo também receberam porcentagens de nZVI comerciais, as quais foram calculadas com base na massa de areia de cada coluna (280 g) e a partir da quantidade de nanopartículas de ferro zero-valente existente no material adquirido pela empresa NANOIRON (18%). Na primeira coluna foram adicionados 8 ml de nZVI comercial, correspondendo a 1,8 g de Fe^0 e 0,64% do recheio da coluna; na segunda foram adicionados 12 ml, que correspondeu a 2,7 g de Fe^0 e 0,96% do recheio da coluna; e na terceira coluna foram adicionados 16 ml de nZVI, correspondendo a 3,6 g de Fe^0 e a 1,28% do recheio da coluna.

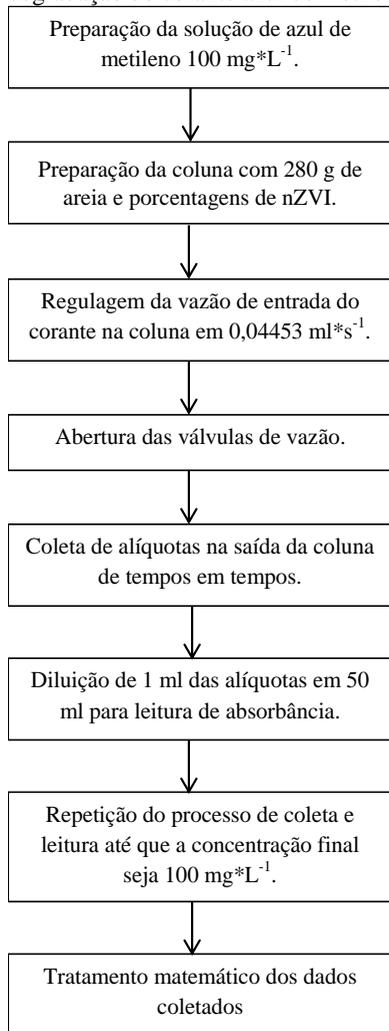
As colunas foram conectadas a um controlador de vazão na entrada para que a solução de corante permanecesse com a mesma vazão durante todo o experimento. A vazão da solução de corante na entrada de cada coluna foi de aproximadamente 1 gota a cada 3 segundos ($0,04453 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$).

Após a abertura da válvula, a solução de azul de metileno percolava a coluna recheada com areia e nanopartículas, coletando amostras na saída de tempos em tempos, de acordo com a mudança na coloração das amostras (em intervalos aproximados de 20 min). Cada amostra foi diluída na proporção de 1:50 ml e realizada a leitura de absorbância no espectrofotômetro de UV-Visível. Com os valores de absorbância foi possível determinar a concentração do corante a partir da curva de calibração descrita no item 3.4.2. O processo de degradação do azul de metileno em coluna de leito fixo continuou até que a

concentração do corante na saída da coluna se igualasse a de entrada ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Posteriormente, a válvula na entrada da coluna foi fechada e realizado o estudo dos dados obtidos.

Figura 14- Fluxograma da metodologia adotada nos experimentos de degradação do corante azul de metileno pelas nZVI em coluna de leito fixo.



Fonte: Próprio autor.

3.4.5 Modelagem e simulação para experimentos em coluna de leito fixo

A metodologia proposta por Nikolaidis, Dobbs e Lackovic (2003) descrita no item 2.7 deste trabalho foi utilizada para modelar os testes em coluna de leito fixo. O modelo foi simulado utilizando o software MatLab R20120b a partir de uma equação diferencial parcial, função pdepe, com os parâmetros mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição dos parâmetros utilizados no modelo para simulação das curvas de adsorção e degradação do corante azul de metileno.

Parâmetro	Descrição
C_0	Concentração da solução de azul de metileno na entrada da coluna.
U_x	Velocidade superficial da solução de azul de metileno na coluna.
X	Comprimento total da coluna de leito fixo.
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial do corante pela coluna.
b	Parâmetro referente a adsorção do corante na areia (isoterma linear).
ρ_a	Densidade da solução de azul de metileno.
ε	Porosidade do leito.
u_x	Velocidade intersticial da solução de azul de metileno na coluna.
k	Constante da cinética de degradação do corante pelas nZVI (velocidade específica).
D_{ab}	Coefficiente de difusividade do corante nas partículas sólidas (areia).
Re	Número de Reynolds.
Sc	Número de Schmidt.
T	Temperatura.
d_p	Diâmetro médio das partículas sólidas (areia).

Fonte: Próprio autor.

Para as equações diferenciais que descrevem o modelo podem-se associar as seguintes condições iniciais e de contorno:

- velocidade intersticial do líquido na entrada da coluna ($Z = 0$), correspondendo a $2,77 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- velocidade do líquido na saída ($Z=0,2 \text{ m}$) da coluna igual a da entrada;
- concentração do soluto na entrada da coluna ($Z=0$) de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- fração mássica do soluto na fase sólida na entrada da coluna é obtida a partir da isoterma de adsorção;
- na saída da coluna é prescrita a condição de saída (derivada nula) para a fração mássica de soluto em ambas as fases.
- no início da operação a fração mássica de soluto é nula para ambas as fases.

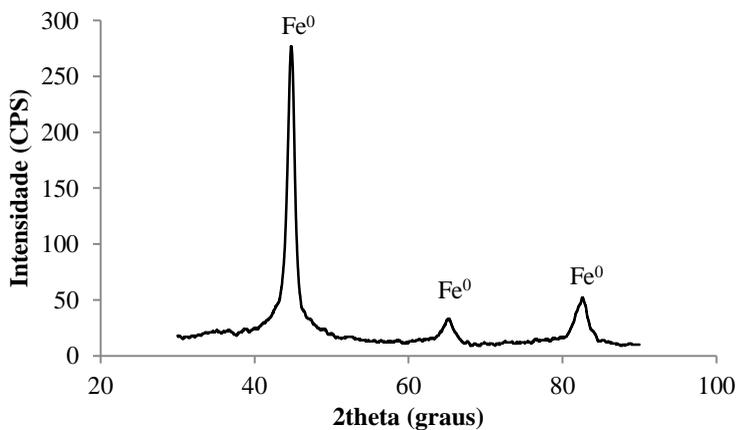
A partir dos parâmetros, das condições iniciais e de contorno, e utilizando a fórmula pdepe do software para modelos unidimensionais, foi criado um algoritmo para simular as curvas de ruptura dos testes de adsorção do corante azul de metileno na areia e dos testes de degradação do corante azul de metileno pelas nZVI, todos em coluna de leito fixo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTESINTETIZADAS

Os resultados da difração de raios-X das nZVI sintetizadas é mostrada na Figura 15, onde aparecem os três picos característicos do material. Os picos $2\theta = 44,8^\circ$, $65,32^\circ$ e $82,60^\circ$ representam a estrutura CCC (cristalina cúbica de corpo centrado) Fe^0 (110), cco Fe^0 (200) e cco Fe^0 (211), respectivamente. (LIN et al., 2012)

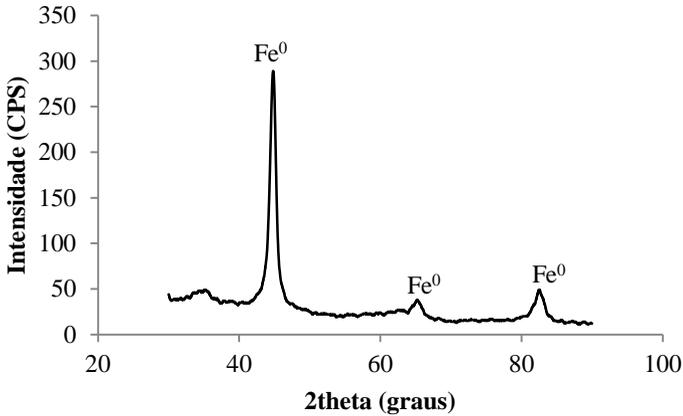
Figura 15 - Difratograma de raios-X das nZVI sintetizadas através da reação do FeCl_3 e NaBH_4



Fonte: Próprio autor.

Para confirmar que a acetona proporciona proteção das nanopartículas contra a oxidação, foi realizada uma nova análise após 20 dias (Figura 16), o que provou a permanência do material em valência zero.

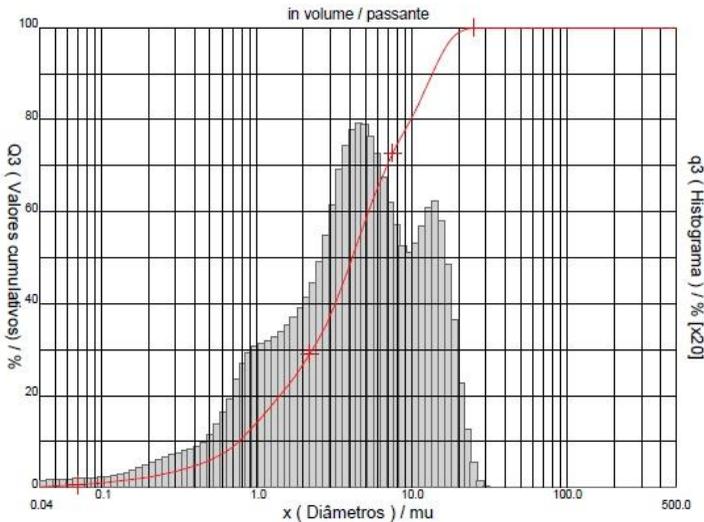
Figura 16—Difratograma de raios-X das nZVI sintetizadas e armazenadas em acetona.



Fonte: Próprio autor.

Para a determinação do tamanho das partículas, foi realizada análise de granulometria por difração a laser, conforme Figura 17 e seus valores de distribuição do diâmetro das partículas apresentadas na Tabela 2.

Figura 17—Histograma da distribuição granulométrica por difração a laser das nZVI sintetizadas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 2- Resultado da análise granulométrica por difração a laser das nZVI sintetizadas.

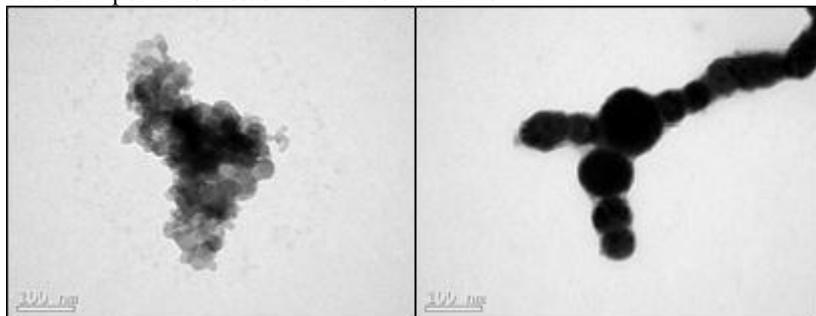
Distribuição de tamanho de partículas		
10% de partículas abaixo de	0,76 um	760 nm
50% de partículas abaixo de	4,12 um	4120 nm
90% de partículas abaixo de	13,54 um	13540 nm
100% de partículas abaixo de	28 um	28000 nm

Fonte: Próprio autor.

Os dados da Tabela 2 mostram que através da técnica de análise de granulometria por difração a laser não foi possível detectar a presença de nanopartículas.

Entretanto, nos resultados da microscopia eletrônica por transmissão (MET), mostrados na Figura 18, nota-se que as partículas são grandes aglomerados de nanopartículas. Assim, conclui-se que a técnica de análise de granulometria por difração a laser não é adequada para a determinação da dimensão das nanopartículas, uma vez que este tamanho de partícula são aglomerados formados devido às fortes atrações magnéticas entre partícula-partícula. Como o método de síntese aplicado neste trabalho não utilizou nenhum tipo de dispersante e estabilizante para reforçar a estabilidade das partículas contra sedimentação durante a síntese, a formação desses aglomerados era uma possibilidade, de acordo com Tosco e Sethi (2011).

Figura 18 - Análise de estrutura e tamanho de partícula por microscopia eletrônica por transmissão das nZVI sintetizadas.



Fonte: Próprio autor.

Com a análise de microscopia pode-se observar a presença de vários tamanhos de aglomerados de partículas, porém as partículas de ferro zero-valente em sua maioria possuem tamanho nano menor do que 100 nm e formato esférico (Figura 18). Com uma inspeção mais próxima, as imagens do MET mostram regiões mais claras e outras mais escuras. As regiões mais claras estão localizadas, principalmente, na superfície da partícula e as regiões escuras estão concentradas no centro do aglomerado. Sabe-se que um instrumento de MET é projetado de modo que os elementos com números atômicos mais altos apareçam mais escuras do que aquelas com números atômicos mais baixos. Pode-se concluir, então, que as partes mais escuras (núcleo) são formadas de ferro metálico e as partes claras (superfície) são formadas de óxidos de ferro. A oxidação do material presente neste resultado é devido ao tempo em que a amostra ficou exposta durante a preparação e realização da análise.

Com todas as informações obtidas a partir da caracterização das nanopartículas sintetizadas em laboratório, pode-se dizer que o método empregado, além de ser de fácil realização, proporciona bons resultados. As nanopartículas obtidas podem ser assim utilizadas na remediação de solos e água contaminados, entre outros fins, como mostrado a seguir.

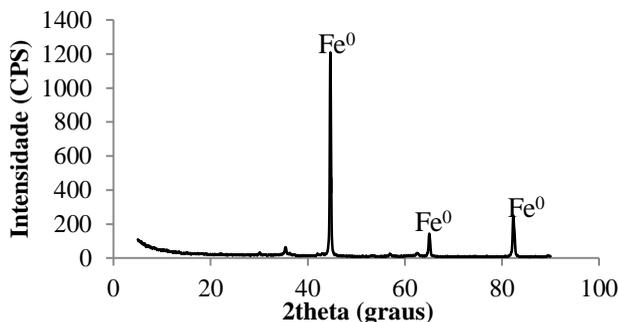
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS nZVI COMERCIAIS

Para caracterização das nanopartículas de ferro zero-valente comerciais foram realizadas análises de difração de raio-X, estrutura e tamanho de partícula. Os resultados obtidos são descritos a seguir.

4.2.1 Caracterização por difração de raios-X

Do mesmo modo que a caracterização das nanopartículas sintetizadas em laboratório, as nZVI adquiridas pela empresa NANOIRON foram também submetidas a análise de difração de raios-X (Figura 19).

Figura 19 – Difratoograma de raios-X das nZVI comerciais.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 19 mostra que o material é composto por partículas de ferro zero-valente, confirmado pelos 3 picos respectivos característicos, $2\theta = 44,8^\circ$, $65,32^\circ$ e $82,60^\circ$. Porém, as informações contidas no material e encaminhadas pela empresa constam também poder haver a presença de óxido de ferro (Tabela 3).

Tabela 3- Composição das nZVI comerciais, segundo fornecedor.

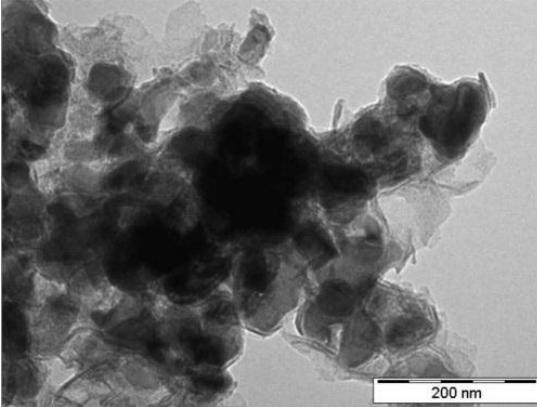
Ingrediente	Composição
Fe	14 – 18%
Fe ₃ O ₄	6 – 2%
C	0 – 1%
H ₂ O	77%
Surfactante	3%

Fonte: Empresa NANOIRON.

4.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica por varredura e transmissão: análise de estrutura e tamanho de partícula

A empresa forneceu também uma imagem de microscopia eletrônica por transmissão das nanopartículas comerciais.

Figura 20 – Análise de estrutura e tamanho de partícula por microscopia eletrônica por transmissão das nZVI comerciais

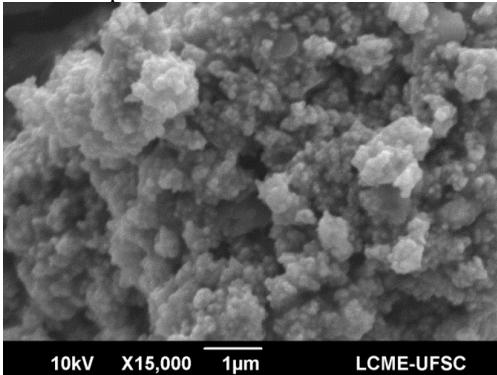


Fonte: Empresa NANOIRON.

A Figura 20 mostra a estrutura nas nZVI, onde também pode-se observar a presença de aglomerados, porém, menores do que as sintetizadas neste trabalho devido a presença de um estabilizante na composição, além das regiões claras e escuras, ou seja, núcleo composto por ferro zero e superfície composta por óxidos de ferro.

Para confirmar estas informações foi realizada uma análise de microscopia eletrônica por varredura, mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Análise de estrutura e tamanho de partícula por microscopia eletrônica por varredura das nZVI comerciais



Fonte: Próprio autor.

A Figura 21 confirma as informações da Figura 20: presença de aglomerados de ferro zero-valente e óxido de ferro e o tamanho das nZVI na faixa nanométrica.

As imagens feitas das nZVI comerciais podem ser facilmente comparadas com as nZVI sintetizadas em laboratório, confirmando as equivalências de tamanho e estrutura, diferenciando somente pela presença de aglomerados maiores nas sintetizadas em laboratório devido a não utilização de estabilizante e dispersante.

Além do MEV, foi também realizada uma análise de EDS para caracterizar as nZVI comerciais, onde o resultado obtido é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de composição através de MEV.EDS das nZVI comerciais.

Elemento	Contagem	% Peso	% Átomos
C	381	6,86	20,06
O	3328	21,29	46,75
Fe	1603	28,35	17,83
Pd	2648	16,69	5,51
Au	4442	22,24	3,97
Total		100,00	100,00

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 4 confirma as informações de composição fornecidas pela empresa NANOIRON s.r.o mostradas na Tabela 3. A presença de carbono provém possivelmente do estabilizante orgânico utilizado pela empresa, o oxigênio da água e de partículas de ferro já oxidadas, o paládio e o ouro provenientes do recobrimento da amostra para realização da análise.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA AREIA

Para caracterização da areia foram realizadas análises de estrutura, matéria orgânica, ferro total e solúvel, teor de argila, além de experimentos para determinar o diâmetro efetivo e o coeficiente de uniformidade. Os resultados obtidos são descritos abaixo.

4.3.1 Determinação do diâmetro efetivo e coeficiente de uniformidade da areia

Para determinar o diâmetro efetivo e o coeficiente de uniformidade utilizou-se como base o trabalho realizado por Junior e Silva (2010). Pesou-se 500g da areia, passando-as, após, em peneiras de diferentes malhas. O resultado obtido é mostrado na Tabela 5. O diâmetro efetivo da areia é a abertura da peneira que deixa passar apenas 10% da areia, ou seja, abertura que retém 90% da areia,. O coeficiente de uniformidade é adquirido pela relação entre as aberturas da peneira que permitem a passagem de 60% e as que permitem a passagem de 10% da areia, conforme Equação (35).

$$CU = \frac{D_{60\%}}{D_{10\%}}, \quad (35)$$

em que,

CU: Coeficiente de uniformidade (adimensional).

$D_{60\%}$: Diâmetro das peneiras que permitem passar 60% da areia (mm).

$D_{10\%}$: Diâmetro das peneiras que permitem passar 10% da areia (mm).

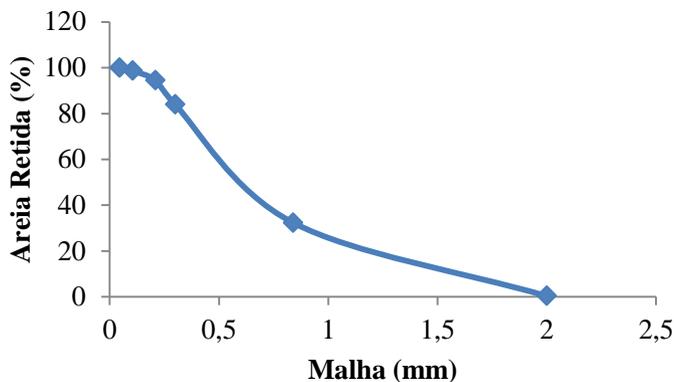
Com a utilização da curva granulométrica (Figura 22), calculou-se o coeficiente de uniformidade (Tabela 6).

Tabela 5 - Diâmetros do conjunto de peneiras (mm), massa de areia retida (Pr), massa de areia retida acumulada (Pac) e areia retida acumulada (% retida).

Malha (mm)	Pr (g)	Pac (g)	% Retido
2	1,75	1,75	0,38548
0,84	145,01	146,76	32,3274
0,3	234,01	380,77	83,8737
0,21	48,01	428,78	94,4491
0,105	19,05	447,83	98,6453
0,045	5,97	453,8	99,9604
Prato	0,18	453,98	100

Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - Curva granulométrica da areia



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 - Diâmetros efetivos (mm) correspondentes a 10 e 60 % da areia que passou pela peneira e coeficiente de uniformidade das amostras de areia.

$D_{10\%}$	0,2479
$D_{60\%}$	0,7596
CU	3,0641

Fonte: Próprio autor.

O diâmetro efetivo é de 0,2479 mm e é o ponto característico da curva granulométrica que indica a finura da areia. O coeficiente de uniformidade de 3,0641 mm é um indicativo da distribuição do tamanho das partículas da areia, mostrando que a areia tem um largo intervalo de variação dos diâmetros.

4.3.2 Análises físico-químicas da areia

Para caracterizar a areia utilizada no experimento de coluna e conhecer melhor as suas características para posterior estudo em coluna, foram realizadas análises físico-químicas para determinar o teor de matéria orgânica, de ferro total e solúvel, de argila, de umidade e a densidade. Essas informações são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7- Análises físico-químicas da areia.

Parâmetro	Resultado
Matéria Orgânica (MO) (%m/m)	0,50
Ferro (Fe) Total (%m/m)	0,21
Ferro (Fe) Solúvel (0,21mm)(%m/m)	0,05
Ferro (Fe) Solúvel (2,00mm)(%m/m)	0,03
Teor de Argila (Textura) (%m/v)	21
Umidade (%)	7,30
Densidade ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1135,49
Diâmetro máximo (mm)	2

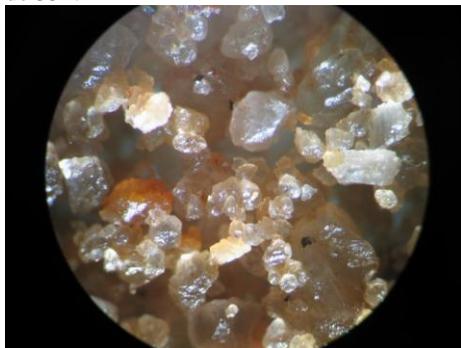
Fonte: Próprio autor.

Toda a areia utilizada nos experimentos possui diâmetro máximo de 2mm. Este tamanho foi escolhido arbitrariamente e não tem objetivo ou função específica. Além das características citadas anteriormente, ainda há a parte biológica presente na areia e que não foi caracterizada neste trabalho, por não ter importância significativa quando relacionada às características físico-químicas.

4.3.3 Análise de estrutura por microscopia ótica, estereoscopia e microscopia eletrônica por varredura

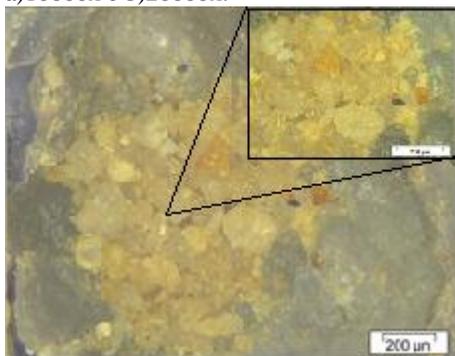
Para um melhor conhecimento da estrutura e da superfície da areia, foram realizadas imagens via estereoscópio (Figura 23), microscópio óptico (Figura 24) e MEV (Figura 25).

Figura 23–Análise de estrutura da areia por estereoscópio da areia: aproximação de 35x.



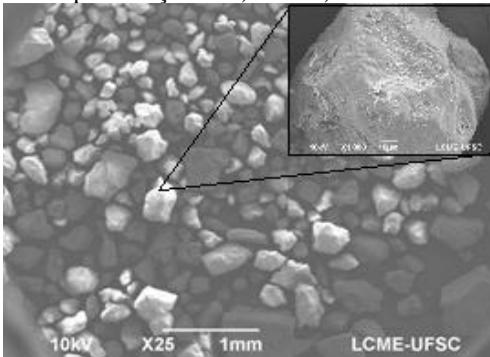
Fonte: Próprio autor.

Figura 24–Análise de estrutura por microscopia ótica da areia: aproximação de a)10000x e b)20000x.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25 - Análise de estrutura por microscopia eletrônica por varredura da areia: aproximação de a)25x e b)1000x.



Fonte: Próprio autor.

As Figuras 23, 24 e 25 mostram que a areia utilizada tem formato de cristais de quartzo e superfície irregular. O quartzo é um mineral de natureza dura, inerte e insolúvel. Suporta processos de ação de agentes atmosféricos e é encontrado desde traço até grandes quantidades em várias rochas sedimentares. Ele é o componente principal dos solos, variando de 90 a 95% das frações arenosas e siltosas de um solo. A areia é composta predominantemente de quartzo(SAMPAIO, 2006).

Uma análise EDS mostra a composição da areia (Tabela 8).

Tabela 8- Análise de composição através de MEV.EDS da areia.

Elemento	Contagem	% Peso	% Átomos
C	99	1,86	4,58
O	6092	23,78	44,02
Al	6699	7,35	8,07
Si	27897	32,73	34,51
K	751	2,10	1,59
Fe	153	1,52	0,81
Pd	3945	14,24	3,96
Au	5483	16,41	2,47
Total		100,00	100,00

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 8 mostra que a areia é composta por silício e oxigênio (dióxido de silício), além de possuir alguns traços de carbono, alumínio, potássio e ferro, elementos que possivelmente são provenientes

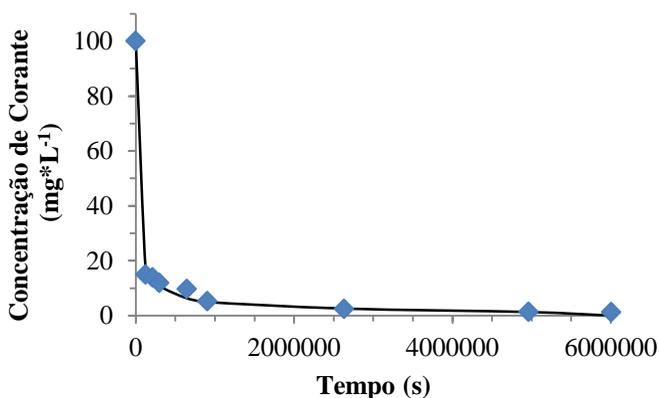
da exposição do material às intempéries do tempo, uma vez que este foi adquirido em uma loja de materiais de construção. O paládio e o ouro são provenientes do recobrimento da amostra para realização da análise.

4.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO COM NANOPARTÍCULAS nZVI COMERCIAIS

A cinética de descoloração do azul de metileno na presença de nZVI comercial é mostrada na Figura 26, sendo que a concentração do azul de metileno foi determinada pelo método espectrofotométrico, após centrifugação e separação das nZVI.

A partir da Figura 26, observasse que as nZVI comerciais necessitam de um tempo aproximado de 70 dias (6000000 s) para degradar totalmente a solução de azul de metileno com concentração inicial de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, mostrando que o processo é bastante lento.

Figura 26 - Cinética de descoloração do azul de metileno utilizando nZVI (concentração inicial de azul de metileno = $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; dosagem de nZVI = 12 mL; temperatura inicial = $25 \text{ }^\circ\text{C}$): os pontos são referentes aos dados experimentais e a linha contínua representa os dados ajustados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

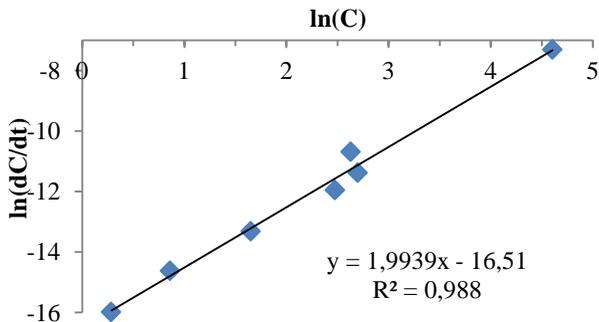


Fonte: Próprio autor.

Com os dados experimentais da Figura 26, linearizou-se a curva pelos dados de $\ln(dC/dt)$ versus $\ln(C)$, chegando a uma equação de $Y = 1,9939 \cdot X - 16,51$. A partir do coeficiente linear da reta descobre-se o

valor de da constante de velocidade específica (k) e o coeficiente angular da reta corresponde a ordem de reação.

Figura 27 – Linearização dos dados experimentais referentes a cinética de degradação do azul de metileno pelas nZVI comerciais.



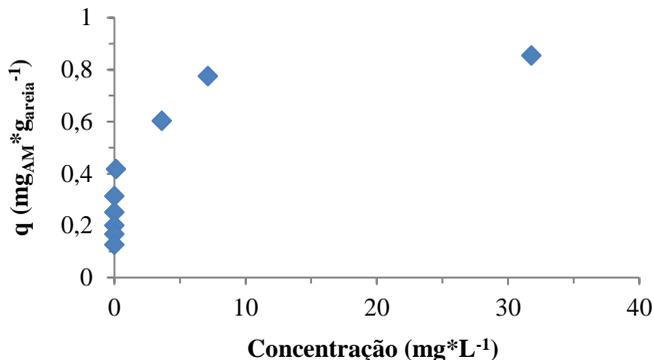
Fonte: próprio autor.

Como mostrado na Figura 27, os pontos experimentais representam o modelo cinético de pseudo-segunda ordem em relação à concentração de azul de metileno, sendo a constante de velocidade k igual a $6,7577 \cdot 10^{-8} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO NA AREIA

A isoterma de equilíbrio de adsorção (a 25 °C) foi determinada de acordo com o método estático como previamente descrito. Os resultados são mostrados na Figura 28.

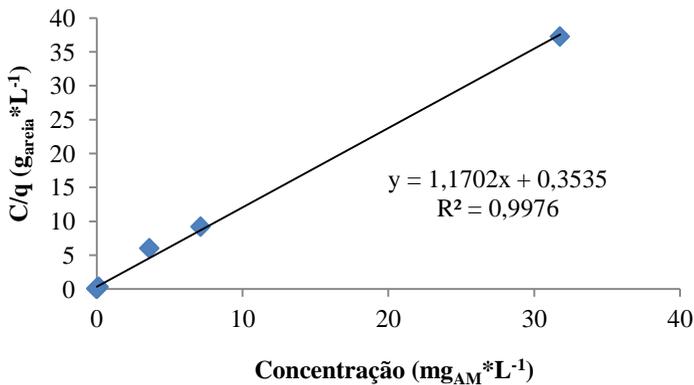
Figura 28 - Curva de adsorção do azul de metileno na areia: quantidades de corante adsorvido de acordo com a concentração de corante no equilíbrio.



Fonte: Próprio autor.

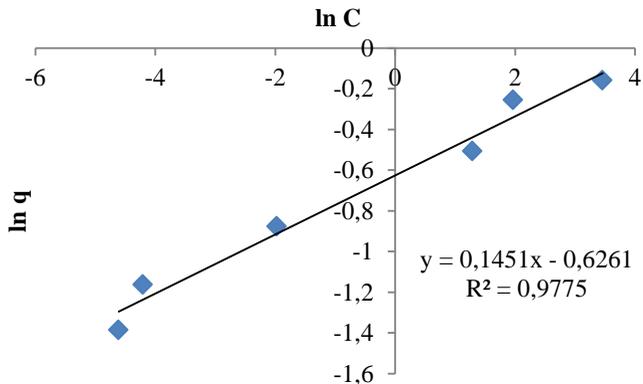
Com os pontos experimentais da Figura 28 foram construídos os modelos propostos por Langmuir e Freundlich. Porém, como se observa nas Figuras 29 e 30, a linearização dos dados experimentais se melhor ajustou ao modelo proposto por Langmuir.

Figura 29 - Linearização dos dados experimentais, segundo modelo proposto por Langmuir.



Fonte: Próprio autor.

Figura 30 - Linearização dos dados experimentais, segundo modelo proposto por Freundlich.



Fonte: Próprio autor.

Como o modelo de Freundlich resultou em um valor de correlação (R^2) menor que o do modelo de Langmuir, os dados obtidos pela linearização através do modelo de Langmuir foram utilizados para determinar os parâmetros da isoterma de adsorção do corante na areia. (Tabela 9).

$$q = \frac{q_m bC}{1 + bC} \quad (36)$$

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C \quad (37)$$

$$\frac{C}{q} = 0,3535 + 1,1702.C \quad (38)$$

Tabela 9- Parâmetros de adsorção do azul de metileno na areia, segundo modelo da isoterma de Langmuir.

Langmuir	
$q_m(\text{mg}_{AM} \cdot \text{g}_{areia}^{-1})$	0,855
$b (\text{L} \cdot \text{mg}_{AM}^{-1})$	3,3102

Fonte: Próprio autor.

Conforme as hipóteses do modelo de Langmuir, a adsorção do azul de metileno na areia ocorre em um sistema ideal, onde as moléculas do corante são adsorvidas e aderem à superfície da areia em sítios definidos, criando uma adsorção em monocamada. A energia do azul de metileno adsorvido na superfície da areia apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A constante q_m corresponde a quantidade máxima de corante adsorvido na areia e a constante b está relacionada com a adsorvidade do adsorbato que expressa a afinidade entre o adsorvente e adsorbato. Assim, nota-se que a areia adsorve quase 100% do corante e que há uma alta energia de ligação entre as partículas sólidas e o soluto, determinando a isoterma de adsorção como favorável.

4.6 ESTUDOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

4.6.1 Teste de adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo

O procedimento realizado, conforme descrito no capítulo referente ao procedimento experimental deste trabalho (item 3.4.3.1), tem sua estrutura ilustrada na Figura 31.

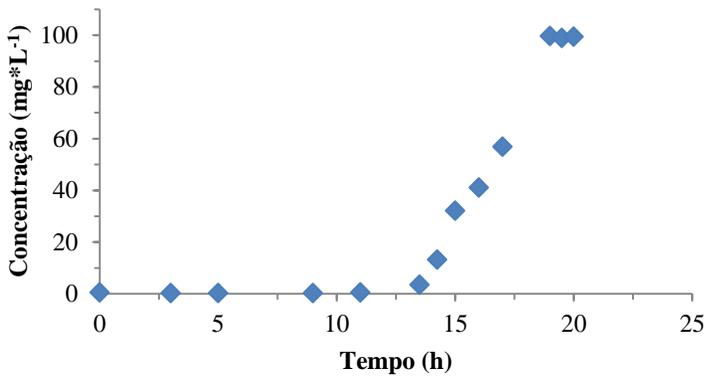
Figura 31–Fotografia do experimento de adsorção do corante na areia em coluna de leito fixo.



Fonte: Próprio autor.

A partir das amostras coletadas na saída da coluna durante a realização deste procedimento, obteve-se as concentrações de corante na saída do leito, determinadas a partir da absorvidade de cada amostra. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Curva de adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo: concentração de corante por espectroscopia de UV-Visível de acordo com o tempo.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 32 tem-se a curva de saturação da coluna, ou seja, o tempo que leva para que a concentração de corante na saída da coluna seja iguala do início da coluna ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). A curva mostra que até um tempo aproximado de 12 horas a coluna de areia ainda adsorve o corante em todo seu comprimento. Porém, a partir deste tempo, inicia o processo de saturação, fazendo com que uma baixa concentração de corante comece a aparecer na saída da coluna. Assim, a concentração de corante na saída da coluna aumenta conforme a capacidade de adsorção da areia diminui, até alcançar a saturação completa da coluna.

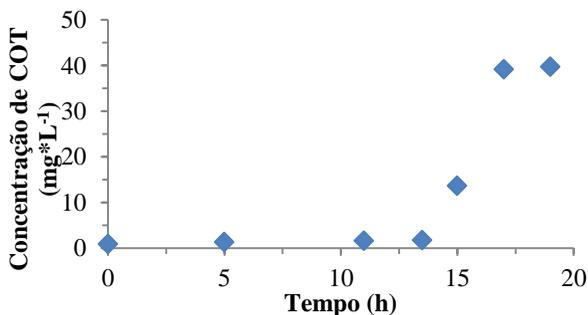
O processo mostrado na Figura 32 mostra que no início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato. Com o decorrer do processo, a zona de transferência de massa (ZTM) vai se deslocando para as regiões inferiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo (6 horas), praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém, a concentração do efluente na saída da coluna é ainda praticamente zero. Quando a ZTM alcança a parte inferior do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta

sensivelmente (tempo = 12) diz-se que o sistema iniciou a ruptura. Este é o ponto de ruptura ou *breakthrough*. O ponto de exaustão (tempo = 19) ocorre quando a ZTM atinge o fundo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente e iguala-se ao valor da concentração inicial da solução ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

4.6.1.1 Análises de carbono orgânico total e ferro total das amostras coletadas na saída da coluna

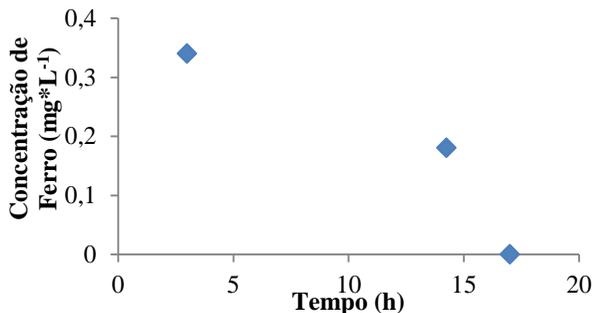
Com as amostras coletadas na saída da coluna, foram realizadas análises de carbono orgânico total e ferro total para poder compreender as reações que ocorrem na coluna durante o tempo em que a areia fica em contato com o corante. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 33 e 34.

Figura 33 - Concentração de carbono orgânico total em função do tempo na eluição da solução de azul de metileno ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no teste de adsorção do corante na areia em coluna de leito fixo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 34—Concentração de ferro total em função do tempo na eluição da solução de azul de metileno ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no teste de adsorção do corante na areia em coluna de leito fixo.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 33 mostra que no experimento de adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo, a concentração de carbono orgânico total na saída da coluna quando está completamente saturada é de $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

A análise de ferro (Figura 34) foi realizada para comparação com os resultados obtidos nos experimentos de degradação do corante por nZVI em coluna de leito fixo. O ferro resultante na saída da coluna é proveniente da composição da areia, conferindo com os baixos valores de ferro total presente na caracterização da areia.

4.6.2 Teste de degradação do azul de metileno com nZVI comerciais em coluna de leito fixo: com areia inoculada com nZVI

O procedimento realizado neste teste está descrito no item 3.4.4.2, cuja estrutura está ilustrada na Figura 35.

O corante tem sua entrada na parte superior da coluna, sendo controlada por uma válvula, e sua saída na parte inferior, onde foram coletadas as amostras.

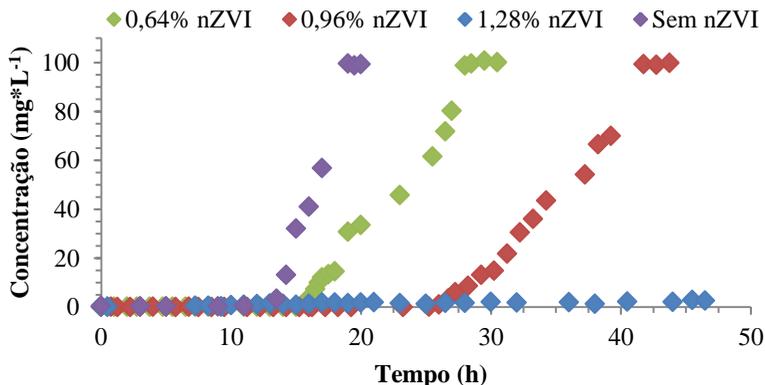
Figura 35 - Fotografia do experimento de degradação do corante pelas nZVI comerciais em coluna de leito fixo..



Fonte: Próprio autor.

Durante a realização deste procedimento, coletaram-se amostras na saída de cada coluna em intervalos de tempo. Usou-se o espectrofotômetro de UV-Visível para leitura da absorbância de cada amostra para determinar os valores de concentração de azul de metileno na saída das colunas. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 36.

Figura 36 - Curva de degradação do azul de metileno pelas nZVI comerciais em coluna de leito fixo contendo areia inoculada com as nanopartículas: concentração de corante por espectroscopia de UV-Visível de acordo com o tempo.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com a figura anterior, observa-se que quanto maior a quantidade de nZVI na coluna, maior é o tempo para a eluição do corante na saída da coluna. Observa-se também que as duas colunas com menores porcentagens de nanopartículas (curvas verde e vermelha) tem um processo semelhante ao processo de adsorção do corante na areia em coluna de leito fixo (curva roxa). Já para a coluna com uma quantidade maior de nanopartículas (1,28%) percebe-se que o tempo para o início da saturação é muito maior.

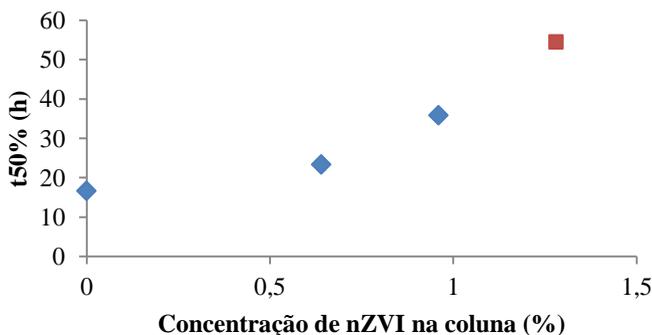
Então, considerando-se que a reação de degradação do corante pelas nanopartículas ocorre na superfície do metal, quanto maior for a quantidade de ferro adicionada, maior será a superfície de contato e, consequentemente, a degradação. Através dos resultados apresentados (Figura 36) observou-se que, de fato, a degradação deste poluente aumentou com o acréscimo da quantidade de ferro.

Nos experimentos de degradação do corante pelas nZVI em coluna, o fenômeno ocorrido durante o processo pode ser explicado de duas maneiras: como a areia possui uma estrutura cilíndrica porosa, os poros devem ser rapidamente preenchido pelas nanopartículas, isso pode ocasionar ou o entupimento das zonas reativas ou então auxiliar na degradação do contaminante. O tempo de contato entre as nanopartículas de ferro zero-valente e o composto poluente (corante) é um parâmetro que influencia no processo de degradação pois, de acordo com a Figura 36 verificou-se que para o corante azul de metileno ser degradado pelas

nZVI até iniciar o processo de saturação da coluna com 0,64% de nZVI são necessárias aproximadamente 15 horas, para coluna com 0,96% de nZVI foram necessárias aproximadamente 25 horas e para coluna com 1,28% de nZVI com um tempo de degradação de 45 horas ainda não havia sinal de corante na saída da coluna. Este tempo, levando-se em consideração a remediação ambiental, é ótimo quando comparado aos outros trabalhos da literatura como os de Miyajima e Noubactep (2012 e 2013) e Btatkeuet al.(2013) que utilizaram quantidades muito maiores de nanopartículas, degradando o corante num tempo aproximado de 4 meses.

Outra avaliação pode ser realizada comparando o tempo que a coluna leva para atingir uma saturação de 50% de acordo com a concentração de nZVI (Figura 37).

Figura 37 - Efeito da concentração de nZVI no tempo de contaminação da coluna.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 37 confirma que a concentração de nZVI influencia o tempo de contaminação da coluna. Observa-se que na coluna sem nZVI (0%) a coluna leva um tempo aproximado de 17 horas para que a concentração de corante na saída da coluna seja igual a 50% da concentração inicial, ou seja, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Para a coluna com 0,64% de nZVI, o tempo gasto é de aproximadamente 23 horas e para a coluna contendo 0,98% de nZVI o tempo para atingir uma concentração de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na saída da coluna é de aproximadamente 36 horas. A coluna com 1,28% de nZVI não chega a saturação. Porém, se realizar uma extrapolação polinomial e se ela seguir a mesma proporção no tempo de contaminação das outras colunas, o tempo gasto para que a concentração

de corante na saída da coluna seja 50% da concentração inicial seria de aproximadamente 55 horas.

Este gráfico mostra que quanto maior a quantidade de nZVI utilizada na degradação do corante em coluna de leito fixo recheada com solo, maior é o tempo que a coluna vai levar para chegar a saturação, o que significa que uma maior quantidade de contaminante será degradado. Porém, este estudo deve ser maior aprofundado, pois há a possibilidade de que uma quantidade alta de nZVI possa modificar a capacidade de adsorção tanto do solo como das nanopartículas, ou até mesmo gerar uma maior contaminação, devido a quantidade elevada de nanopartículas de ferro.

A quantidade de nZVI utilizada neste trabalho, inferior a 1,5%, é um fator que diferencia-o dos outros trabalhos na literatura, como os de Miyajima e Noubactep (2012 e 2013) que utilizaram quantidades de nZVI acima de 10% da coluna, obtiveram resultados satisfatórios, porém utilizaram quantidades muito altas de nanopartículas de ferro.

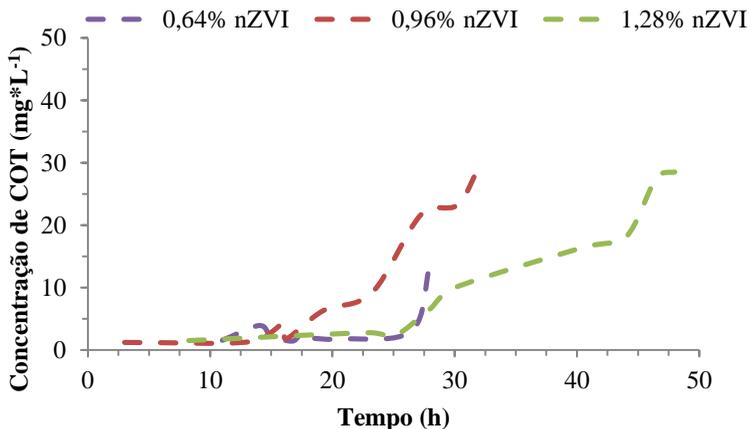
A mudança de coloração da solução, resultante do processo de degradação, está relacionada à quebra da dupla ligação entre $-N=C-$ pelos elétrons liberados no processo de corrosão do ferro, transformando a estrutura do azul de metileno em sua forma leuco (LMB) que é incolor e menos prejudicial ao meio ambiente ou mineralizando a molécula do corante, que é a transformação dos carbonos orgânicos em carbonos inorgânicos (CO_2) (NOUBACTEP, 2009).

4.6.2.1 Análises de carbono orgânico total e ferro total nas amostras coletadas na saída das colunas

As análises realizadas por UV-Vis são muito úteis na constatação da degradação do corante, porém, não revelam se a degradação é proveniente de uma real mineralização ou apenas a transformação de uma substância em outra que deixa de absorver a radiação característica. Dessa forma, a análise do carbono orgânico total se torna muito útil, pois não faz distinção de qualquer substância orgânica. Sendo assim, quando bem realizada, tomando-se os devidos cuidados com contaminações durante as análises, essa técnica se torna mais confiável que as análises por UV-Vis.

Assim, utilizando as amostras coletadas na saída das colunas de leito fixo, foram realizadas análises de carbono orgânico total e ferro total para avaliar o que ocorre na coluna durante a degradação do corante. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 38 e 39 e na Tabela 10.

Figura 38 - Análise de carbono orgânico total na saída das colunas de degradação do corante pelas nZVI: concentração de COT de acordo com o tempo.

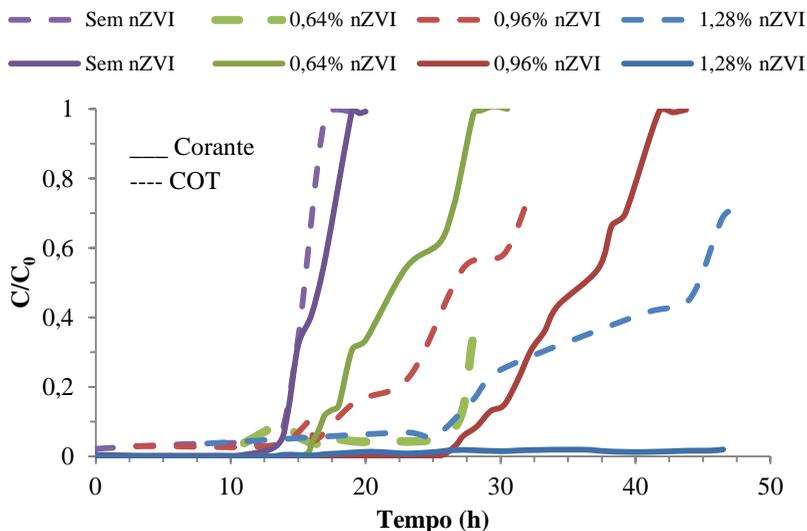


Fonte: Próprio autor.

A Figura 38 mostra o aumento da concentração de carbono orgânico com o tempo para cada coluna. Para entender melhor estes resultados, realizou-se uma comparação com os resultados obtidos por UV-Visível, conforme Figura 39.

A Figura 39 mostra as concentrações de corante e de COT na forma adimensional para melhor interpretação dos resultados, as concentrações iniciais utilizadas foram de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para concentração de corante e de $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para concentração de COT.

Figura 39 - Comparação entre as concentrações de corante por espectro de UV-Visível e de carbono orgânico total na saída das quatro colunas.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 39, observa-se que a coloração não determina a concentração de carbono orgânico presente na amostra. Para a curva referente ao teste de adsorção do corante no solo em coluna (curva roxa), observa-se que o aumento da concentração do corante com o tempo é equivalente ao aumento da concentração de carbono orgânico. Já para a coluna referente a degradação do corante com nZVI contendo 0,64% de nZVI (curva verde), as curvas de UV e COT se comportam de maneira diferente, ou seja, a concentração do corante na saída da coluna aumenta gradativamente conforme saturação da coluna, porém, a concentração de carbono orgânico permanece praticamente zero até o tempo final. Isso mostra que o corante foi mineralizado, ou seja, os carbonos orgânicos presentes foram transformados em carbonos inorgânicos, mostrando uma alta eficiência no processo de degradação do corante. Para a coluna com 0,96% de nZVI (curva vermelha), observa-se que com o aumento do tempo as concentrações de azul de metileno aumentam na saída da coluna, devido a sua saturação, porém, a concentração de carbono orgânico total nas amostras são maiores.

Assim, conclui-se que o corante sofreu uma modificação devido a ação das nanopartículas em quebrar a dupla ligação do nitrogênio presente na fórmula estrutural do corante, transformando-o para sua

forma incolor que é menos prejudicial ao meio ambiente. A forma incolor do corante não é detectável por espectroscopia de UV-Visível no comprimento de onda característico do azul de metileno (665 nm). Isso também ocorreu na coluna com 1,28% de nZVI (curva azul), onde se vê claramente que a análise de UV-Visível não detectou a coloração do corante, porém ele está presente nas amostras em sua forma incolor mostrado pelo aumento da concentração de carbono orgânico.

Quantificando esta descoloração do corante pela ação das nZVI, nota-se que a coluna com maior porcentagem de nanopartículas (1,28%) realiza um processo maior de descoloração, reduzindo 70% em um tempo de 45 horas. Para a coluna com 0,96% de nZVI, a descoloração foi de 55% em um tempo de 25 horas. Para a coluna com 0,64% de nZVI houve mineralização de aproximadamente 97% do contaminante.

Para descobrir se as nanopartículas estavam realizando a degradação do corante e saindo da coluna juntamente com o contaminante ou permanecendo retida na areia, foram realizadas análises de ferro total nas amostras coletadas na saída de cada coluna. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10– Análise de ferro total na saída das colunas de degradação do corante pelas nZVI comerciais.

Coluna	Tempo (h)	Ferro total (mg*L ⁻¹)
0,64% nZVI	2	2,5
	12	2,42
	16,5	3,49
	20	5,6
	25,5	6,77
0,96% nZVI	2,25	2,29
	14,25	0,18
	17,25	0,19
	26,75	0,12
	31,25	0,08
1,28% nZVI	4,75	1,71
	16	3,7
	26,5	0,7
	38	0,67
	45,5	0,29

Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Tabela 10, pequenas quantidades ferro estão presentes nas amostras coletadas na saída das colunas. Isso significa que

as nZVI reagem dentro da coluna e ficam retidas junto a areia. O fato de o ferro dissolvido permanecer na coluna é importante, pois mostra que ao se realizar uma remediação ambiental com as nZVI, o ferro ficará retido no solo e não correrá o risco de contaminar os lençóis freáticos, demonstrando que o seu uso em remediações de solos é uma boa alternativa.

4.6.2.2 Análises de carbono e ferro no interior da coluna após teste de degradação do corante pelas nZVI, por microscopia eletrônica por varredura acoplado com EDS.

Após os experimentos de degradação do corante por nanopartículas de ferro zero-valente em coluna, realizou-se a análise da areia para quantificar ferro e carbono. A coluna analisada foi a que continha 0,96% de nZVI. Para tal foi utilizada análise MEV-EDS e os resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise de carbono e ferro no interior da coluna contendo 0,96 % de nZVI após teste de degradação.

Coluna (cm)	Carbono		Ferro	
	Peso (%)	Átomos (%)	Peso (%)	Átomos (%)
0	4,458	9,272	2,062	0,987
6	2,085	4,743	1,447	0,663
13	4,655	9,66	6,567	2,575
20	1,646	3,274	1,178	0,526

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos pela análise não mostraram com clareza a caracterização da areia após a degradação do contaminante, pois resultou em valores que oscilam de acordo com a posição da coluna. Isso é devido a análise que o equipamento realiza, pois ele avalia pontualmente uma amostra mínima do material preparado para a análise, não sendo representativo o suficiente para toda a coluna. Porém, imagens da parte interna da coluna (areia) mostram uma diferença gradativa da quantidade de ferro total de acordo com a posição na coluna (Figura 40).

Figura 40 – Fotografia do interior da coluna com 0,64 % de nZVI comerciais, após teste de degradação.



Fonte: Próprio autor.

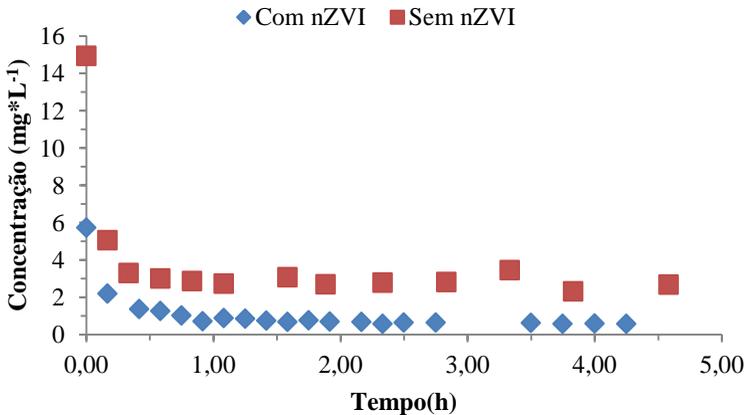
A Figura 40 mostra a presença de coloração mais escura na parte superior da coluna ocasionada pela presença das nanopartículas. Isso muda com a posição na coluna, quanto mais perto da saída (parte inferior) menor é a presença de ferro e, conseqüentemente, mais azul claro está a areia, confirmando que o ferro permaneceu retido na coluna.

4.6.3 Teste de degradação do azul de metileno com nZVI em coluna de leito fixo: com areia previamente contaminada com azul de metileno

O teste de degradação do corante com nZVI em coluna com areia previamente contaminada com azul de metileno foi realizado conforme procedimento descrito no item 3.4.4.2 deste trabalho. Duas colunas de areia foram saturadas com o corante azul de metileno e, posteriormente, sofreram um processo de degradação do corante: uma utilizando somente água destilada e a outra utilizando solução de nanopartículas de ferro zero-valente com uma concentração de $4,11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. A Figura 41

mostra a concentração do corante na saída da coluna de acordo com o tempo.

Figura 41– Curvas de descontaminação das colunas contendo areia previamente contaminada com o azul de metileno: utilizando água destilada e solução de $4,11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de nZVI. Concentração de corante por espectroscopia de UV-Visível de acordo com o tempo.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com os dados da Figura 41, observa-se que o teste de degradação utilizando somente água destilada tem concentrações maiores do corante na saída. No teste utilizando a solução de nZVI, as concentrações na saída da coluna são menores, isso é devido a ação do ferro metálico que modifica a estrutura do corante, fazendo com que este passe para sua forma incolor, o qual não é detectável pelo UV-Visível no comprimento de onda característico do corante. Conclui-se então que o uso de nZVI para a degradação do corante azul de metileno no solo tem sua eficiência.

4.7 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

4.7.1 Simulação da adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo

Os parâmetros utilizados na simulação foram calculados a partir dos dados experimentais obtidos e são mostrados na Tabela 12.

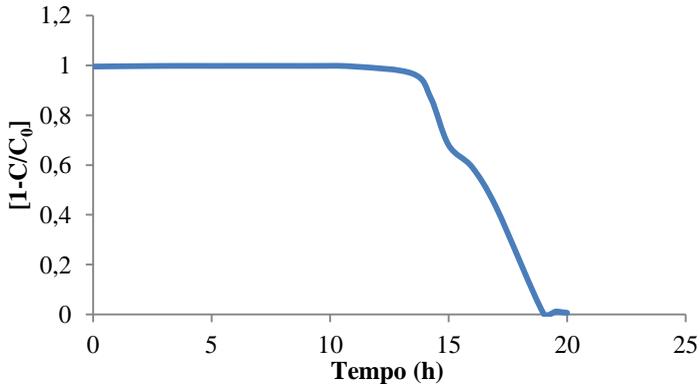
Tabela 12 – Valores dos parâmetros utilizados no modelo para simulação das curvas de adsorção e degradação do corante azul de metileno.

Parâmetro	Sigla	Valor	Unidade
Comprimento total da coluna	X	0,2	m
Concentração inicial do corante	C ₀	0,1	kg*m ⁻³
Constante de equilíbrio da isoterma linear	b	3,79*10 ⁻³	m ³ *kg ⁻¹
Constante de velocidade da cinética de reação	k	6,76*10 ⁻⁸	s ⁻²
Densidade da solução de azul de metileno	ρ _a	1,00*10 ³	kg*m ⁻³
Diâmetro de partícula	d _p	7,82*10 ⁻⁴	m
Difusividade do corante	D _{ab}	4,42*10 ⁻⁹	m ² *s ⁻¹
Dispersão axial	D _{ax}	1,46*10 ⁻⁷	m ² *s ⁻¹
Porosidade do leito	ε	0,395	(adimensional)
Reynolds	Re	0,0141	(adimensional)
Schmidt	Sc	2,27*10 ²	(adimensional)
Temperatura	T	298,15	K
Velocidade intersticial do corante	u _x	2,77*10 ⁻⁵	m*s ⁻¹
Velocidade superficial do corante	U _x	1,09*10 ⁻⁵	m*s ⁻¹

Fonte: Próprio autor.

Conforme a Tabela 12, o parâmetro referente ao processo de adsorção do corante na areia foi modificado, pois os parâmetros referentes a isoterma de Langmuir calculados anteriormente não se adequaram ao modelo. O ajuste necessário foi calcular uma nova constante de equilíbrio (b) para um modelo de adsorção linear, ao invés de utilizar o modelo de Langmuir e seus parâmetros calculados no item 4.5 deste trabalho, que são mostrados na Tabela 9. Para isso, utilizaram-se os dados obtidos no experimento de adsorção do corante na areia em coluna de leito fixo para construir o gráfico $[1-C/C_0]$ versus tempo (Figura 42).

Figura 42 - Diferença de concentração na saída da coluna referente ao teste de adsorção do corante na areia de acordo com o tempo: cálculo do tempo de residência.



Fonte: Próprio autor.

A área sob a curva da figura anterior pode ser calculada a partir da integral da sua equação característica. Com esta informação, encontra-se o valor da concentração adsorvida (q) pelo balanço de massa do sistema, dada pela seguinte equação:

$$t_{\text{res}} = \frac{V}{Q} \left[\xi + (1-\xi) \frac{q}{C_0} \right] = \int_0^{t_f} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt, \quad (39)$$

onde V é o volume do leito (0,215 L), Q é a vazão do corante (0,16 L*h⁻¹), ε é a porosidade do leito (0,395), C₀ a concentração de

corante na entrada do leito ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e q é a concentração adsorvida que se quer encontrar.

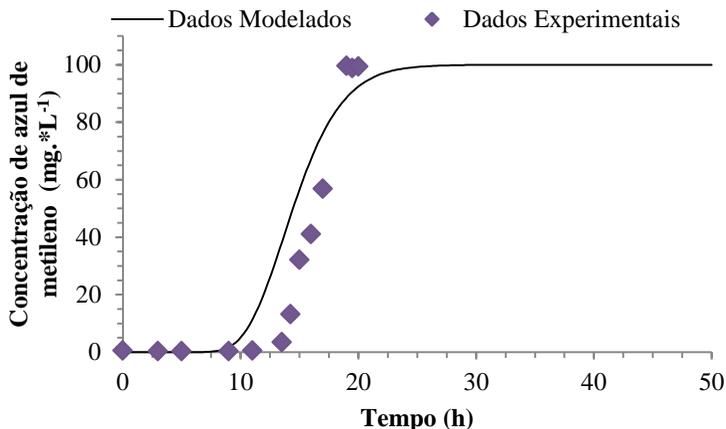
Para a área sob a curva da Figura 42, integrou-se a equação característica da curva num limite de 0 a 20 horas para encontrar o tempo de residência, obtendo-se um valor de 4,032 horas. Resolvendo a Equação (39), encontra-se um valor para a quantidade de corante adsorvido (q) igual á $430,67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Para o cálculo do valor da constante de equilíbrio b , a unidade de q encontrado teve de ser rearranjado para $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Para isto dividiu-se o valor de q pela massa específica da areia utilizada no experimento ($1135,49 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), chegando-se a uma quantidade de corante adsorvido (q) de $0,3794 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Então, encontra-se o novo valor da constante de equilíbrio b , referente a capacidade de absorção da areia, pela Equação(40):

$$q = bC_0 \quad (40)$$

O valor de b encontrado é de $3,79 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{areia}}^{-1}$. O valor da constante de equilíbrio encontrado para o modelo de Langmuir comparável ao novo valor encontrado para a constante provém da multiplicação dos parâmetros de Langmuir: $3,3102 \text{ L} \cdot \text{mg}_{\text{AM}}^{-1}$ e $0,855 \text{ mg}_{\text{AM}} \cdot \text{g}_{\text{areia}}^{-1}$. O resultado, então, gera um valor de b igual á $2,83 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{areia}}^{-1}$, mostrando que o valor da constante de equilíbrio do modelo de Langmuir e do modelo de isoterma linear são diferentes.

Com todos os parâmetros obtidos, a curva de saturação da coluna de adsorção foi obtida através da integração da Equação (26). As curvas dos dados experimentais e o modelo simulado são apresentados na Figura 43.

Figura 43 - Validação do modelo pelos dados experimentais para o teste de adsorção do azul de metileno na areia em coluna de leito fixo.



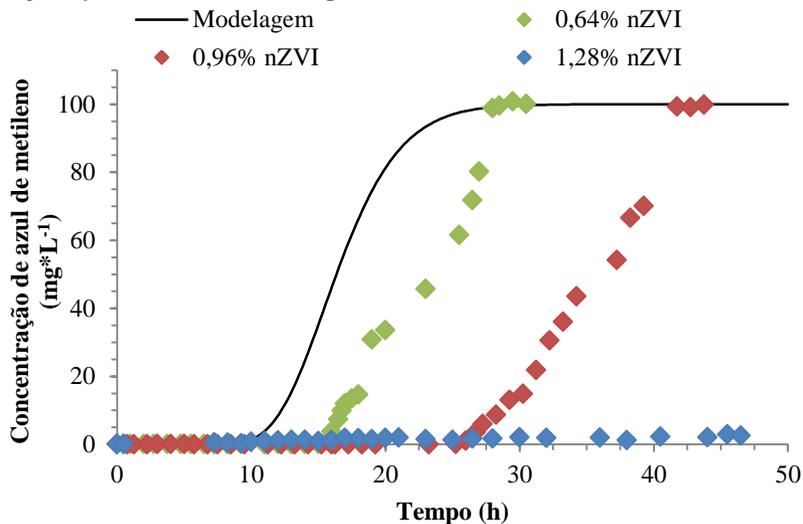
Fonte: Próprio autor.

Verifica-se na curva de *breakthrough* da coluna obtida experimentalmente que a saturação ocorre em torno de 12 e 19 horas. Este tempo corresponde ao tempo máximo que a coluna pode operar continuamente sem a interrupção para a troca ou regeneração do sólido adsorvente, no caso a areia. A partir da simulação das equações governantes, a saturação da coluna ocorre em torno de 8 e 22 horas. O aumento da faixa de tempo de saturação obtido na modelagem mostra que, experimentalmente, ocorrem outras interações de adsorção entre molécula de azul de metileno e partículas de areia que não foram consideradas nas equações governantes.

4.7.2 Simulação da degradação do azul de metileno com nZVI em coluna de leito fixo

Para simular a degradação do corante pelas nZVI em coluna de leito fixo, o modelo matemático utilizado para descrever os dados de adsorção do azul de metileno no solo também é válido. Além dos parâmetros utilizados no item anterior, outro parâmetro foi adicionado ao modelo: a constante de velocidade de reação k referente a cinética de degradação entre o corante e as nZVI. O valor da constante de velocidade de reação k ($6,7577 \cdot 10^{-8} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) calculado para a coluna com 0,96% de nZVI foi, então, utilizada para simulação e o resultado pode ser observado na Figura 44.

Figura 44 – Validação do modelo pelos dados experimentais para os testes de degradação do azul de metileno pelas nZVI em coluna de leito fixo.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o modelo proposto utilizando o valor da constante de velocidade de reação k obtida experimentalmente não conseguiu representar de uma forma satisfatória a curva de saturação da coluna mesmo considerando uma faixa de erro experimental de 10%. A Figura 44 mostra que o ponto de ruptura do leito simulado inicia em um tempo menor que o experimental, representando uma rápida adsorção. A não validação do modelo pelos dados experimentais é devido ao fato de que a constante cinética k varia com a massa de nZVI, além de ser uma reação muito lenta, e/ou modelo não considera todas as interações que ocorrem no leito entre corante/nanopartículas e nanopartículas/areia.

5. CONCLUSÕES

Os estudos realizados durante o processo de síntese das nanopartículas de ferro zero-valente mostraram que o método empregado é de simples realização e resulta em nanopartículas com boas características, com formato esférico e diâmetro na faixa 0-100 nm. Apesar da aglomeração causada pelas forças entre as partículas e a não utilização de dispersantes e estabilizante durante a síntese, os resultados estão de acordo com trabalhos presentes na literatura, como de Yuvakkumaraet al (2011) e Mancilha (2006) que também obtiveram nZVI de tamanho nanométrico.

As nanopartículas comerciais utilizadas nos estudos caracterizaram-se por apresentarem estrutura esférica, levemente aglomerada, com diâmetro de partícula na faixa de 10-100 nm e presença de surfactante para estabilizar as nanopartículas. Concluindo-se que as nanopartículas sintetizadas são semelhantes as comerciais, mostrando que o método empregado para produção de nZVI é eficaz.

No estudo da cinética de degradação do corante pelas nanopartículas, os dados se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, obtendo-se coeficientes de correlação superiores a 0,99, com a constante de velocidade específica igual a $6,76 \cdot 10^{-8} \text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, demonstrando um lento processo de degradação redutiva.

No estudo de adsorção realizado entre o corante e a areia, o aumento no tempo de contato entre adsorvente e adsorbato provocou um aumento na quantidade adsorvida até o momento em que se observou o equilíbrio de adsorção, que ocorreu quando a quantidade adsorvida não sofreu variações significativas com o tempo. Os resultados mostraram melhor ajuste dos dados pela equação de Langmuir, chegando a uma quantidade máxima de corante adsorvido de $0,855 \text{mg}_{\text{AM}} \cdot \text{g}_{\text{areia}}^{-1}$ e uma constante de Langmuir no valor de $3,310 \text{L} \cdot \text{mg}_{\text{AM}}^{-1}$.

No estudo de degradação em coluna, os resultados mostraram que a presença de nanopartículas de ferro zero-valente influencia no tempo de saturação da coluna pelo contaminante, ou seja, as nZVI reagem com o corante fazendo com que a areia leve mais tempo para ficar totalmente contaminado. O teste de adsorção do azul de metileno na areia em coluna levou 12 horas para iniciar o processo de saturação. O teste de degradação do corante com nZVI em coluna com areia inoculada contendo 0,64% de nZVI levou 15 horas para que iniciasse o processo de saturação, para a coluna com 0,96% de nZVI o tempo foi de 25 horas e para a coluna com 1,28% de nZVI em um tempo de degradação de 45 horas ainda não havia iniciado a saturação, confirmando que a

quantidade de nZVI influencia diretamente no processo de contaminação da areia. A degradação do corante foi confirmada pela análise de carbono orgânico total, onde a relação entre quantidade de carbono da amostra e a sua coloração mostra que há uma reação de quebra e modificação do contaminante orgânico (corante azul de metileno).

Os testes de degradação do corante pelas nZVI em coluna de leito fixo também mostraram que quanto maior a quantidade de nZVI utilizada, maior é a quantidade de azul de metileno degradada, pois para a coluna com 1,28% de nZVI houve uma redução de 70% do corante em um tempo de 45 horas e para a coluna com 0,96% houve uma descoloração de 55% em um tempo de 25 horas, enquanto que para a coluna com 0,64% de nZVI houve mineralização de aproximadamente 97% do contaminante. Concluindo-se que há uma redução satisfatória do corante na areia.

Os testes de degradação do corante com nZVI em coluna com areia previamente contaminada também mostrou que as nanopartículas agem sobre o contaminante, pois, na coluna onde somente água destilada foi utilizada na a descontaminação, as concentrações de corante na saída da coluna são maiores do que no teste utilizando a solução de nZVI. Pode-se, portanto, concluir que o uso de nZVI para a degradação do corante azul de metileno na areia é eficaz.

Outro aspecto importante, quando comparado com os demais trabalhos da literatura, como por exemplo o de Miyajima e Nobactep (2013), é que se obteve uma descoloração significativa com uma quantidade muito baixa de nZVI (máximo de 1,28%), enquanto os autores usaram quantidades acima de 10%.

A ausência de ferro solúvel nas amostras coletadas na saída de cada coluna também mostra que o método de degradação é uma alternativa confiável para remediação de solos, já que o ferro usado na remediação ambiental permanece retido na areia e não corre o risco de contaminar os lençóis freáticos em caso de teste de remediação no meio ambiente.

A partir destas conclusões, pode-se afirmar que o processo de degradação redutiva do corante azul de metileno utilizando nanopartículas de ferro zero-valente é eficiente.

O modelo de leito fixo utilizado para simular o estudo em coluna, apesar dos ajustes realizados, não se adequou aos dados experimentais. Utilizando s parâmetros da constante de equilíbrio para adsorção linear ($3,79 \cdot 10^{-3} \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), velocidade intersticial ($2,770 \cdot 10^{-5} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), dispersão axial ($1,46 \cdot 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e a constante de velocidade específica referente a

cinética de degradação do corante pelas nanopartículas ($6,76 \cdot 10^{-8} \text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), determinados experimentalmente, não resultou na validação do modelo matemático utilizado para simular os testes de uso de nZVI na remediação de solos contaminados com o corante azul de metileno.

O conjunto de dados obtido na caracterização do processo de degradação do corante azul de metileno em nanopartículas de ferro zero-valente mostrou-se bastante consistente para os modelos aplicados na interpretação dos dados cinéticos, apresentando altos valores de coeficiente de correlação, o que justifica a aplicação dos modelos. Além disso, os resultados provenientes dos estudos de adsorção e degradação em coluna estão de acordo com outros modelos presentes na literatura para sistemas semelhantes.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir do estudo realizado neste trabalho, surgiram outras abordagens que poderiam ser estudadas e fica com sugestão para trabalhos futuros:

- uso de dispersantes e estabilizantes durante a síntese de nanopartículas de ferro metálico;
- uso das nanopartículas sintetizadas em laboratório nos experimentos de degradação;
- uso de outro tipo de contaminante orgânico, como diesel ou gasolina;
- estudo da influência de parâmetros como temperatura, concentração inicial do corante, pH e adição de eletrólito;
- realização de teste em campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, S. J. et al., 2003. “Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu”. *Bioresource Technology*, Vol. 88, p. 143-152.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. 2004. Métodos de Adsorção. Acessado em 08/04/2014. Disponível em <http://www.icp.csic.es/cyted>.
- BRAGA, M. 2001. Adsorção de Surfactantes na Interface Sólido-Líquido. Disponível em <http://chipre.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qp433/seminarios/adsorcaosurf-melissa.pdf>. Acessado em 08/04/2014.
- BTATKEU, K.; MIYAJIMA, K.; NOUBACTEP, C.; CARÉ, S., 2013, “Testing the suitability of metallic iron for environmental remediation: Discoloration of methylene blue in column studies”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 215-216, p. 959–968.
- CAO, J.; ZHANG, W.X.; 2006, “Stabilization of Chromium Ore Processing Residue (COPR) With Nanoscale Iron Particles”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 132, p. 213-219.
- CARVALHO, B. M. da S., 2009. Nanopartículas de Ferro no Tratamento de Solos Contaminados com PCBs. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, Portugal.
- CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. Rio de Janeiro: LTC, 1986.
- COUSSENS, N.J.; 2011, “Synthesis and Characterization of Zero Valent Iron Nanoparticles”, a thesis submitted to Oregon State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.
- CRANE, R.A.; DICKINSON, M.; POPESCU, I.C.; SCOTT, T.B.; 2011, “Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water”, *Journal of Water Research*, Vol. 45, p. 2931-2942.

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

ELLIOTT, D. W.; ZHANG, W. X.; 2001, “Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles For Groundwater Treatment”, *Environmental Science Technology*, Vol. 35, p. 4922-4926.

FAISAL, I. K.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R.; 2004, “An Overview and Analysis of Site Remediation Technologies”, *Environmental Management*, Vol. 71, p. 95-122.

GILLHAM, R.W.; O’HANNESIN, S.F.; 1994, “Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron”, *Journal of Ground Water*, Vol. 32, N. 6, p. 958-967.

JUNIOR, J.A. de L.; SILVA, A.L.P.da. 2010. Diâmetro Efetivo e Coeficiente de Uniformidade de areia utilizada em filtros empregados no Sistema de Irrigação. *ENCICLOPÉDIA BIOSFERA*, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.6, N.11, p. 1-8.

KARN, B.; KUIKEN, T.; OTTO, M.; 2009, “Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks”, *Environmental Health Perspectives*, Vol.117, N.12, p. 1823-1831.

LEE, J.M.; KIM, J.H.; LEE, J.W.; KIM, J.H; LEE, H.S.; CHANG, Y.S.; 2008, “Synthesis of Fe-nano Particles Obtained by Borohydride Reduction with Solvent”, *Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Paper A-068.

LI, X.; ELLIOT, D.W.; ZHANG, W.; 2006, “Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 31, p.111–122.

LI, Y. et al., 2005.“Adsorption Thermodynamic, Kinetic and Desorption Studies of Pb²⁺ on Carbon Nanotubes”. *Water Research*, Vol. 39, p. 605-609.

LIN, Y.H.; TSENG, H.H.; WEY, M.Y.; LIN, M.D.; 2012, “Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media”, *Journal of Science of the Total Environment*, Vol. 408, p. 2260–2267.

LIU, Y.; CHOI, H.; DIONYSIOU, D.; LOWRY, G.V.; 2005, “TrichloroetheneHydrodechlorination in Water by Highly Disordered Monometallic Nanoiron”, *Journal of Chem. Mater.*, Vol. 17, p. 5315-5322.

MAGALHÃES, L.M.S.; CAMPOS, A.F.C.; 2012. Aplicação da Nanotecnologia Como Técnica e Controle, Monitoramento e Remediação da Poluição Química da Água, Artigo apresentado na Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Programa de Pós-Graduação em Biociências Forenses.

MANCILHA, J.C. Estudo do comportamento químico do ferro micro e nanoparticulado na despoluição de solos contaminados com metais pesados. São José dos Campos: INPE, 2006. 85p.

MIYAJIMA, K.; NOUBACTEP, C. 2012. “Effects of mixing granular iron with sand on the efficiency of methylene blue discoloration”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 200-202, p. 433–438.

MIYAJIMA, K.; NOUBACTEP, C. 2013. “Impact of Fe⁰ amendment on methylene blue discoloration by sand columns”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 217, p. 310–319.

NIKOLAIDIS, N. P.; DOBBS, G.M.; LACKOVIC, J.A.; 2003, “Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies”, *Journal of Water Research*, Vol. 37, p. 1417-1425.

NOUBACTEP, C.; 2009, “Characterizing the discoloration of methylene blue in Fe⁰/H₂O systems”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, p. 79-87.

O’CARROLL, D.; SLEEP, B.; KROL, M.; BOPARAI, H.; KOCUR, C.; 2012, “Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation”, *Advances in Water Resources*, In Press, Corrected Proof.

OROPEZA, S.; COREA, M.; GÓMEZ-YÁÑEZ, C.; CRUZ-RIVERA, J.J.; NAVARRO-CLEMENTE, M.E.; 2012, “Zero-valent iron nanoparticles preparation”, *Journal of Materials Research Bulletin*, Vol. 47, p. 1478–1485.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S.; 2005, *Ferro Zero: Uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes*, *Revista Química Nova*, Vol. 28, N. 1, p. 130-136.

PHENRAT, T.; CIHAN, A.; KIM, H.J.; MITAL, M.; ILLANGASEKARE, T.; LOWRY, G.V.; 2010, “Transport and Deposition of Polymer-Modified Fe₀ Nanoparticles in 2-D Heterogeneous Porous Media: Effects of Particle Concentration, Fe₀ Content, and Coatings”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 44, p. 9086–9093.

RUPP, M.T.C. 1996. *Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos*, tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

RUTHVEN, D.M., 1984. “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, Wiley – Interscience Publication, New York.

SACCOCCIO, E.M.; ZEITUNE, C.P.M.; MORAES, S.L.de. *Nanotecnologia e meio ambiente: Nanopartículas metálicas no tratamento de águas e solos contaminados por organoclorados*. Simpósio Paulista de Nanotecnologia, Bauru, SP. 2010.

SAMPAIO, E. *Mineralogia do Solo*. Departamento de Geociências, Universidade de Évora, 2006.

SUN, Y.P.; LI, X.Q.; CAO, J.; ZHANG, W.X.; WANG, H.P.; 2006, “Characterization of zero-valent iron nanoparticles”, *Journal of Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 120, p. 47–56.

SUN, Y.P.; LI, X.Q.; CAO, J.; ZHANG, W.X.; WANG, H.P.; 2007, “A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles”, *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 308, p. 60-66.

TOSCO T., SETHI R.; 2010, “Transport of non-Newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous

media: a modeling approach”, Environmental Science & Technology, Vol. 44, p. 9062-9068.

TOSCO, T.; SETHI, R.; 2011, “Transport in porous media of iron-based bioslurries for groundwater remediation”, Geophysical Research Abstracts, Vol. 13.

TRATNYEK, P.G.; JOHNSON, R.L.; 2006, “Nanotechnologies for environmental cleanup”, Journal of Nanotoday, Vol. 1, N. 2, p. 44-48.

YUVAKKUMARA, R.; ELANGO, V.; RAJENDRANA, V.; KANNAN, N.; 2011, “Preparation and Characterization of zero valent iron Nanoparticles”, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 6, N. 4, p. 1771-1776.

1.