



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRO-ZERO VALENTE (NZVI) APLICADAS AO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM 4-  
CLOROFENOL**

**MICHELE CORAL DUTRA**

**FLORIANÓPOLIS/SC  
MARÇO, 2015**



Michele Coral Dutra

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRO-ZERO VALENTE (NZVI) APLICADAS AO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM 4-  
CLOROFENOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Michael Peterson

FLORIANÓPOLIS  
MARÇO, 2015

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

Dutra, Michele Coral

Filmes Biodegradáveis de Amido e Polietileno: Desenvolvimento, Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferro-Zero Valente (NZVI) Aplicadas ao Tratamento de Águas Contaminadas com 4-Clorofenol / Michele Coral Dutra ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientador, Michael Peterson. – Florianópolis, SC, 2015.

78 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Síntese. 3. Ferro zero valente. 4. Organoclorados. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa e Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO-ZERO VALENTE (NZVI) APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM 4-CLOROFENOL**

Por

**Michele Coral Dutra**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de F. P. M. Moreira  
Orientadora

---

Prof. Dr. Michael Peterson

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
Coordenador

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Agenor de Noni Junior

---

Prof. Dr. Hugo M. Soares

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José

**Florianópolis, Março de 2015.**



*Ofereço este trabalho a minha filha e ao meu marido, por terem sido pacientes quando tive que doar meu tempo para concluir esta etapa. E para os amigos pelos incentivos transmitidos, pelos esforços prestados, e agradeço a Deus por ter me concedido a oportunidade de lutar por um futuro melhor.*





## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado à oportunidade de poder crescer profissionalmente, por ter colocados pessoas especiais em meu caminho.

Ao meu colega de trabalho, Helton Jeremias pelas palavras de incentivo e encorajamento e pelas trocas de experiência no desenvolvimento deste trabalho.

A Maria da Glória Silva Santos e ao Lucas Feliciano Rezende do laboratório de águas do Iparque- UNESC pelo apoio dedicado e suporte nas análises desenvolvidas.

Ao minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dra. Regina F.P.M. Moreira, gostaria de agradecer por sua orientação, e pelos ensinamentos transmitidos durante a execução do trabalho.

Ao Prof. Dr. Michael Peterson, pela co-orientação, confiança e colaboração.

Ao LCME-UFSC por auxiliar nas análises de microscopia que possibilitaram um melhor entendimento do material estudado.

As bolsistas Amanda Pereira Fernandes, Evelin Muller, Gisele Matias e Karoline Maragno Benedet do projeto de pesquisa forma engenharia financiado pelo CNPQ.

A Gabriela Bonfanti e Thalita Grandó Rauen colaboradoras nesta pesquisa.

A todos que me incentivaram e acreditaram em meu potencial.



DUTRA, M. Síntese e caracterização de nanopartículas de ferro-zero valente (nZVI) aplicadas ao tratamento de águas contaminada com 4-clorofenol. Florianópolis, 2014. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação, em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

## RESUMO

No presente trabalho, foi proposto a síntese de nanopartículas de ferro zero valente nZVI e o uso da carboximetilcelulose na preparação dos compósitos híbridos, CnZVI uma vez que esta tem baixa toxicidade e é ambientalmente benigna, também buscou-se comparar os materiais sintetizados com uma amostra comercialmente disponível. A síntese das nZVI foi realizada pelo método de redução por boroidreto de sódio, com e sem presença de CMC (carboximetilcelulose). Como as nZVI são altamente instáveis, a ausência do contato com o ar atmosférico foi minimizada tanto quanto possível, sendo a lavagem procedida mediante uso de etanol, acetona e água. A caracterização das amostras foi realizada por DRX, Difração a laser, MET e MEV. Os resultados do DRX demonstraram uma estrutura mais cristalina da amostra comercial frente às sintetizadas, enquanto que as nZVI sintetizadas sem CMC mostraram o predomínio de micropartículas, que poderiam estar agregadas. A microscopia indicou semelhança entre a amostra comercial e sintetizada e verificou-se uma melhora na dispersão do material com o uso do surfactante. Os resultados da remediação do 4-clorofenol demonstraram ser um processo lento e com baixa taxa de degradação, porém o compósito CnZVI e a amostra comercial nanofer25S que são sintetizadas com o uso de surfactantes, resultaram em maiores taxas de degradação, 25% e 53% respectivamente possivelmente pela sua melhor dispersão em água.

**Palavras-chave:** Síntese, Ferro zero valente, Organoclorados.



DUTRA, Synthesis and characterization of nanoparticles zerovalent iron (nZVI) applied to the treatment of water contaminated with 4-chlorophenol. Florianópolis, 2014. Dissertation (Master's Degree) – Graduate Program in Chemical Engineering. Federal University of Santa Catarina.

## ABSTRACT

In this paper, the synthesis of zero valent iron nanoparticles nZVI and the use of carboxymethyl cellulose in the preparation of hybrid composites, CnZVI was proposed since it has low toxicity and is environmentally benign, also sought to compare the materials synthesized with a sample commercially available. The synthesis of nZVI was performed by the method of reduction with sodium borohydride, with or without the presence of CMC (carboxymethylcellulose). As nZVI are highly unstable in the absence of contact with the atmospheric air is minimized as much as possible, being preceded by cleaning using ethanol, acetone and water. The characterization of the samples was carried out by XRD, laser diffraction, TEM and SEM. The results of the XRD showed a more crystalline structure of the sample synthesized trade front, while the nZVI synthesized without CMC showed the predominance of microparticles, which could be aggregated. Microscopy showed similarity between the synthesized and commercial sample and there was an improvement in material dispersion using the surfactant. The results of remediation 4-chlorophenol shown to be a slow and low rate of degradation process, but the composite CnZVI and commercial sample nanofer25S that are synthesized with the use of surfactants resulted in increased degradation rates, 25% and 53% respectively possibly for its better dispersion in water.

**Keywords:** Synthesis, Zero valent iron, Organochlorines.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	4-clorofenol.....	29
<b>Figura 2:</b>	Barreira permeável utilizada na remediação de águas subterrâneas.....	32
<b>Figura 3:</b>	Rotas básicas da desalogenação de compostos organoclorados na presença de ferro metálico.....	34
<b>Figura 4:</b>	Estabilização de nanopartículas em soluções coloidais: (a) por efeito eletrostático e (b) por efeito estérico.....	36
<b>Figura 5:</b>	DRX da síntese das nZVI com o uso de Ácido Poliacrílico (a) e CMC (b).....	44
<b>Figura 6:</b>	Sistema de reação utilizado para síntese das nZVI.....	46
<b>Figura 7:</b>	Sistema de reação para teste de redução do 4-clorofenol.....	48
<b>Figura 8:</b>	Difratogramas de raios X das nZVI.....	53
<b>Figura 9</b>	Histograma Distribuição Granulométrica por difração a Laser das nZVI sintetizadas sem CMC.....	55
<b>Figura 10</b>	Imagem de microscopia eletrônica por transmissão da amostra comercial nanofer 25S.....	58
<b>Figura 11:</b>	Imagem de microscopia eletrônica por varredura (MEV) da amostra nanofer 25S.....	58
<b>Figura 12:</b>	Imagem de microscopia eletrônica por transmissão (MET), nZVI sem CMC.....	59
<b>Figura 13:</b>	Imagem de microscopia eletrônica por transmissão (MET) b) aglomerado de nZVI sem CMC.....	60
<b>Figura 14:</b>	Imagem de microscopia eletrônica por transmissão (MET) das nZVI com CMC.....	60
<b>Figura 15:</b>	Visualização da membrana de filtração da solução com CMC e sem CMC.....	61
<b>Figura 16:</b>	Aspecto visual da suspensão de 4-clorofenol com Nanofer 25S e após filtração com membrana 0,45 micrômetros.....	62

<b>Figura 17:</b>	Cinética de degradação do 4-clorofenol utilizando nanofer 25S.....	62
<b>Figura 18:</b>	Cinética de degradação do 4-clorofenol com nZVI sintetizada sem CMC.....	64
<b>Figura 19:</b>	Cinética de degradação do 4-clorofenol com nZVI sintetizada sem CMC.....	65
<b>Figura 20:</b>	Concentração de 4-clorofenol com nZVI sintetizada com CMC.....	66
<b>Figura 21:</b>	Concentração de 4-clorofenol com nZVI sintetizada com CMC.....	67



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	Potencial redox de alguns oxidantes.....	40
<b>Tabela 2:</b>	Tamanho do cristalito das amostras de ferro zero valente.....	57
<b>Tabela 3:</b>	Valores de CE <sub>20</sub> e CE <sub>50</sub> (em mg/L) com intervalo de confiança para o organismo-teste ( <i>Vibrio fischeri</i> ) após 15 min de exposição.....	69
<b>Tabela 4:</b>	Unidades tóxicas e eficiência obtida na redução da toxicidade aguda do 4-clorofenol após tratamento com catalisador nZVI.....	69



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Cis-DCE	Cis-Dicloroetileno
CMC	Carboximetilcelulose
CnZVI	Compósito com carboximetilcelulose
COT	Carbono Orgânico Total
$\text{Cr}^{6+}$	Íon Cromo
DRX	Difração de Raios X
EC50	Concentração Letal 50
$\text{Fe}^0$	Ferro zero valente
$\text{Fe}^{2+}$	Íon Ferro
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Hidróxido Ferroso
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato Ferroso heptahidratado
Ft	Fator de toxicidade
G	Unidade de massa em gramas
$\text{H}_2$	Hidrogênio Gasoso
HCl	Ácido Clorídrico
$\text{H}_2\text{O}_2$	Peróxido de Hidrogênio
ISO 14000	Organização Internacional para Padronização
L	Unidade de volume em litros
LC50	Dose Letal 50
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
mg	Unidade de massa em miligramas
$\text{mg L}^{-1}$	Miligramas por Litro
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW1	Poço 1
MW2	Poço 2
$\text{NaBH}_4$	Boroidreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
$\text{NH}_4\text{OH}$	Hidróxido de Amônio
$\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Tetracloropaládio de Sódio trihidratado
nm	Unidade nanométrica
nZVI	Nanopartícula de Ferro Zero Valente
OH	Hidroxila
Pd	Paládio
PV3A	Álcool polivinílico-co-vinil acetato-co-ácido itacônico

PCB	PolicloradosBifenilas
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC	Universidade do Sul de Santa Catarina
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UT	Unidades Tóxicas
VC	Cloreto de Vinilo
Zn <sup>2+</sup>	Íon zinco

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1:</b>	Características da amostra comercial Nanofer25S.....	47
<b>Quadro 2:</b>	Distribuição de tamanho de partículas encontrado das nZVI sintetizadas sem CMC. .....	55
<b>Quadro 3:</b>	Resumo dos testes de degradação realizados com o contaminante 4-clorofenol.....	68



## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>1.1</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>27</b>
<b>1.3</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>27</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
2.1	ORGANOCLORADOS.....	29
2.2	IMPACTO AMBIENTAL E TOXICIDADE DOS ORGANOCLORADOS.....	30
2.3	NANORREMEDIAÇÃO.....	31
2.4	NANORREMEDIAÇÃO <i>IN SITU</i> E <i>EX SITU</i> .....	31
2.5	O USO DAS NZVI NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL	33
2.6	CARACTERÍSTICAS DAS NANOPARTÍCULAS MORFOLOGIA, REATIVIDADE E MOBILIDADE.....	35
2.7	SURFACTANTES PARA ESTABILIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	35
<b>2.7.1</b>	<b>Uso de CMC para estabilização das nZVI.....</b>	<b>37</b>
2.8	IMPACTO AMBIENTAL E TOXICIDADE DAS nZVI..	38
2.9	UTILIZAÇÃO DO PROCESSO REDUTIVO COMBINADO COM O PROCESSO OXIDATIVO.....	40
<b>2.9.1</b>	<b>Características dos processos oxidativos avançados.....</b>	<b>40</b>
<b>2.9.2</b>	<b>Sistema de Tratamento Integrado.....</b>	<b>41</b>
2.10	SÍNTESE E OBTENÇÃO DAS nZVI.....	43
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
3.1	PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DAS nZVI.....	45
<b>3.1.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Síntese das nZVI.....</b>	<b>45</b>
3.2	PROCEDIMENTO PARA TESTE DE REDUÇÃO DO 4- CLOROFENOL E ENSAIO DE TOXIDADE.....	46
<b>3.2.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Teste de redução do 4-Clorofenol.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Metodologia para análise de 4-clorofenol.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Metodologia para análise de toxidade com o sistema Microtox.....</b>	<b>49</b>
3.3	EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE nZVI.....	49

3.3.1	<b>Espectroscopia de Difração de Raios-X.....</b>	<b>49</b>
3.3.2	<b>Difração a Laser.....</b>	<b>50</b>
3.3.3	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Varredura (MEV).....</b>	<b>50</b>
3.3.4	<b>Sistema Microtox com <i>Vibrio Fischeri</i> para ensaio de Toxicidade.....</b>	<b>51</b>
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>53</b>
4.1	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS nZVI POR DRX.....	53
4.1.1	<b>Determinação do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer.....</b>	<b>56</b>
4.2	RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS nZVI POR DIFRAÇÃO A LASER.....	57
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE nZVI SEM CMC E COM CMC.....	61
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE nZVI SEM CMC E COM CMC.....	61
4.4.1	<b>Degradação reductiva do 4-clorofenol utilizando Nanofer 25S.....</b>	<b>61</b>
4.4.2	<b>Uso de nanoparticulas sintetizadas sem CMC na degradação reductiva do 4-clorofenol.....</b>	<b>64</b>
4.4.3	<b>Uso de nanoparticulas sintetizadas com CMC na degradação reductiva do 4-clorofenol.....</b>	<b>66</b>
4.5	RESULTADO DO ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERI (SISTEMA MICROTOX®).....	69
5.	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>71</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A poluição hídrica é um dos grandes problemas ambientais devido à falta de conscientização no uso dos recursos naturais, bem como ineficiência das políticas públicas voltadas a proteção do meio ambiente. Porém os avanços nas pesquisas e o histórico dos passivos existentes são ferramentas importantes que tem contribuído para mudança desse cenário.

No Brasil muitas reservas de águas subterrâneas são usadas para abastecimento público e constituem uma fonte de suprimentos permanente para várias cidades. A presença de compostos orgânicos que possuem alta toxicidade nestas águas, constituiu-se um grande problema. Os hidrocarbonetos halogenados são muito encontrados nas águas subterrâneas e provém principalmente das indústrias de plásticos, solventes e pesticidas (CETESB, 2009).

No passado, a contaminação de águas subterrâneas com solventes organoclorados ocorria devido à falta de informações sobre seus riscos. Nos anos 70 acreditava-se que, no caso de vazamentos de recipientes e tubulações, os solventes clorados evaporariam e não entrariam no solo. Os possíveis efeitos dessa classe de contaminantes para as águas subterrâneas só foram reconhecidos cinco décadas após o início de sua produção (CETESB, 2009).

Devido à propagação no solo, mesmo uma pequena quantidade dessas substâncias pode contaminar grandes e profundas áreas, causando um problema ecológico considerável, uma vez que estes solventes são considerados suspeitos de efeito cancerígeno, alto risco de contaminação da água e potencial para a decomposição de ozônio estratosférico (CETESB, 2009).

Diante destes riscos a nanoremediação surge como uma tecnologia que vem sendo recentemente estudada e tem demonstrado bons resultados com essa classe de contaminantes, pois os materiais em escala nanométrica possuem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e químicas distintas daquelas de partículas em escala macroscópica. Seu tamanho diminuto faz com que tenha uma maior área de superfície o que aumenta a reatividade do material.

O uso de nanopartículas de ferro zerovalente (nZVI) tem sido proposto como alternativa para a degradação reductiva de compostos orgânicos, em ambientes com baixa quantidade de oxigênio dissolvido (FENG HE, 2010). Porém devido a forte agregação das nZVI e a baixa estabilidade em condições de armazenamento, que dificultam a

dispersão nas zonas de tratamento, o uso de compósitos de nZVI com polímeros tem sido indicado por alguns autores (ELIJAH, 2012). Entretanto, ainda não existe consenso a respeito da estabilidade dessas nanopartículas e a diminuição de sua reatividade para decompor compostos orgânicos dissolvidos em água.

## **OBJETIVOS**

### **1.1 Objetivo geral**

Produzir nZVI estáveis à exposição ao ar, aplicáveis ao tratamento de águas contaminadas com solventes clorados.

### **1.2 Objetivos específicos**

- Desenvolver um método de preparação e caracterizar nZVI, comparando as características das nanopartículas com materiais comercialmente disponíveis.
- Investigar a estabilidade das nZVI com o uso de carboximetilcelulose como um revestimento polimérico.
- Determinar a toxicidade com o sistema Microtox com bactérias luminescentes *VibrioFischeri* como organismo-teste para ensaios.
- Avaliar a aplicação das nanopartículas para remediação de água contaminada com 4-Clorofenol.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ORGANOCLORADOS

Os solventes clorados desempenham um papel fundamental na indústria química especialmente nos tratamentos de superfície, como desengraxante de metal, em produtos de limpeza, solventes decapantes e na produção de refrigerantes.

Porém, o manuseio, estocagem incorreta dos solventes e as perdas involuntárias durante o processo, provocam contaminações ambientais com esses solventes clorados no solo e nas águas subterrâneas (PETER, 2008).

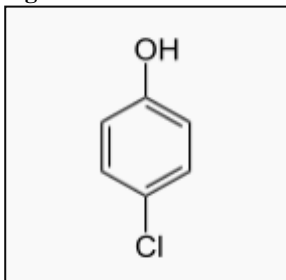
Embora já se reportem casos de contaminação de aquíferos desde o início da década de 1960, o assunto passou a ganhar maior importância no meio técnico e científico a partir da década de 1980.

Atualmente, constitui-se uma das grandes preocupações dos profissionais envolvidos com os problemas relacionados ao meio ambiente (BITTERCOURT, 2010).

Além disso, empresas brasileiras enfrentam cada vez mais o problema de contaminações com solventes clorados. Para cumprir as exigências das autoridades nos termos da legislação de proteção do solo e da água, e também nos termos das certificações ISO 14000, torna-se necessário analisar e remediar essas áreas contaminadas (PETER, 2008).

Um dos compostos orgânicos clorados que é extremamente tóxico e de difícil biodegradabilidade é o 4-clorofenol usado em diversas aplicações industriais como manufatura de herbicidas e pesticidas e também é subproduto da indústria de papel e celulose (PERA et al., 2004).

**Figura 1:** 4-clorofenol



Fonte: DUTRA, M. C. 2014.

Dentre os compostos fenólicos substituídos, os clorofenóis e os nitrofenóis estão entre os mais tóxicos. Os clorofenóis encontram-se no meio ambiente e em águas residuais, bem como em águas de consumo, em concentrações extremamente baixas, e os limites legais estabelecidos em vários países impõem restrições ao nível de  $\text{mg L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$  (BERGER, 2011). O limite permitido em águas naturais do 4-clorofenol é de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , de acordo com "US Environmental Protection Agency" (USEPA, 1976).

## 2.2 IMPACTO AMBIENTAL E TOXICIDADE DOS ORGANOCLORADOS

Os clorofenóis são poluentes persistentes no meio ambiente e possuem baixa solubilidade em água. Os compostos que possuem menor número de átomos de cloro na molécula são mais facilmente biodegradados em condições aeróbicas. (HUGUL et al., 2000), apesar da elevada resistência à degradação química e biológica. A combinação entre a baixa solubilidade em água e a alta capacidade de adsorção na matéria orgânica leva ao acúmulo desses compostos ao longo da cadeia alimentar, especialmente nos tecidos ricos em gorduras dos organismos vivos (TORRES, 1998).

Existem registros de contaminações por organoclorados no mundo todo até mesmo na neve do Alasca. Os níveis encontrados destes resíduos causam sérios problemas ecológicos na fauna e flora.

Muitos estudos comprovaram a presença de compostos derivados dos pesticidas organoclorados no organismo humano, podendo causar sérios problemas de saúde como: incidência de tumores hepáticos e de tireoide benignos e malignos, alterações neurológicas, típicas de exposição aos organoclorados, alto índice de dermatoses, de rinites alérgicas, disfunções gastrointestinais, pulmonares e hepáticas. (FLORES et al., 2004)

Diante das evidências dos danos que estes compostos causam no meio ambiente e no organismo humano, torna-se assim necessário o estudo de processos químicos de tratamento para remediar os efluentes e águas contaminadas por estas substâncias.

## 2.3 NANORREMEDIAÇÃO

Algumas das técnicas mais recentes para realizar o monitoramento da qualidade da água envolvem nanotecnologias. Segundo Quina apud Silva Magalhães e Cortez (2011), a nanotecnologia estende a ciência de materiais para o domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de um a cem nanômetros.

Nanomateriais possuem propriedades desejadas para aplicações em águas subterrâneas *in situ*, pois devido a seu tamanho diminuto e revestimentos de superfície inovadores, as nanopartículas podem penetrar em espaços muito pequenos no subsolo. E permanecem em suspensão nas águas subterrâneas, permitindo que as partículas viajem mais que partículas maiores, e atinjam uma distribuição mais ampla.

Partículas nesta escala de tamanho (nanopartículas) apresentam uma grande relação superfície/volume e, em decorrência, exibem frequentemente propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e químicas distintas daquelas de partículas em escala macroscópica. Particularmente abaixo de 100nm tem-se uma maior reatividade, e novas propriedades.

Muitos materiais diferentes em nanoescala foram explorados para a remediação de águas subterrâneas, como zeólitas, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, fibras, enzimas, vários metais nobres, e dióxido de titânio. Destes, ferro de valência zero (nZVI) em nanoescala é atualmente o mais utilizado (SILVA e CORTEZ, 2011).

## 2.4 NANORREMEDIAÇÃO *IN SITU* E *EX SITU*

A nanorremediação não apenas tem o potencial de reduzir os custos gerais de limpeza de locais contaminados em grande escala como também reduz o tempo, elimina a necessidade de tratamento e descarte de solo contaminado e reduz algumas concentrações de contaminantes a níveis próximos a zero, tudo isso *in situ*.

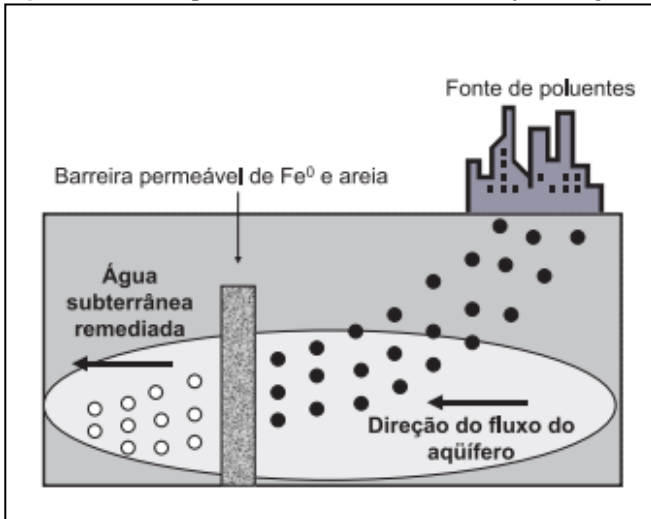
A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) investe quase 1 bilhão de dólares em projetos de remediação ambiental, e a nanotecnologia como uma tecnologia emergente pode ser aplicada neste esforço de limpeza para reduzir custos e melhorar a eficiência dos tratamentos.

Os métodos de tratamentos usados para tratar águas subterrâneas contaminadas eram principalmente *ex situ*, porém vem diminuindo o seu uso, pois representa um método caro, demorado e muitas vezes inviável e com resultados pouco satisfatórios.

A remediação *in situ* pode ser utilizada através da aplicação de uma barreira permeável reativa composta por matérias que degradam ou imobilizam os contaminantes. Estas barreiras podem ser permanentes, semipermanentes ou substituíveis dentro de um percurso de escoamento de água contaminada (KARN et al., 2009).

Gillham (1996) obteve resultados promissores no uso de barreiras permeáveis para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com compostos orgânicos voláteis. O processo foi baseado na construção de uma “parede” perpendicular a direção do fluxo conforme Figura 2. Esta parede era constituída de camadas de areia, entre as quais foi adicionado ferro metálico. Durante o processo de difusão dos compostos poluentes através da parede, havia a interação destes com  $\text{Fe}^0$  que promovia sua desalogenação, obtendo-se água purificada sem necessidade de seu bombeamento para fora do subsolo (PEREIRA e FREIRE, 2005).

**Figura 2:** Barreira permeável utilizada na remediação de águas subterrâneas.



Fonte: PEREIRA e FREIRE, 2005.



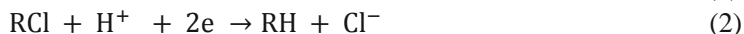
## 2.5 O USO DAS nZVI NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

A utilização do ferro metálico  $Fe^0$  no tratamento *in situ* de plumas contaminadas por solventes clorados foi proposta inicialmente por (GILLHAM e O'HANNESIN, 1994).

O ferro de valência zero (ZVI), é um agente redutor forte, possui um potencial padrão de oxi-redução igual a  $-0,440V$  em relação ao eletrodo de hidrogênio e constitui um material de baixa toxicidade, tem sido usado em importantes aplicações na remediação ambiental. As aplicações das nZVI para descontaminação e remediação de locais historicamente contaminados por solventes clorados foram particularmente estudados e cada vez mais vem sendo aplicadas (QINGGUO e XIANGYANGSHI, 2008).

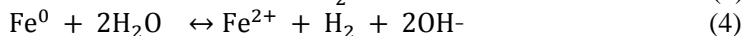
As nanopartículas de ferro (nZVI) possuem a capacidade de degradar compostos orgânicos em meio aquoso devido á corrosão acelerada em presença destes poluentes.

O ferro metálico  $Fe^0$  serve como um doador de elétrons e os hidrocarbonetos clorados por outro lado aceitam os elétrons e passam por descloração redutiva.

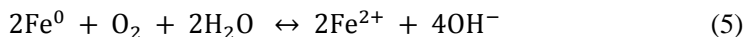


A corrosão do ferro é um processo eletroquímico em que a semi-reação anódica é a oxidação do  $Fe^0$  a  $Fe^{2+}$  e a catódica varia de acordo com a reatividade das espécies aceptoras de elétrons, presentes na interface metal/meio. As reações 3 e 4 mostram o processo de corrosão do ferro em sistemas anaeróbios e a reação 5 em sistemas aeróbios (SOUZA, 2007).

Sistemas anaeróbios:



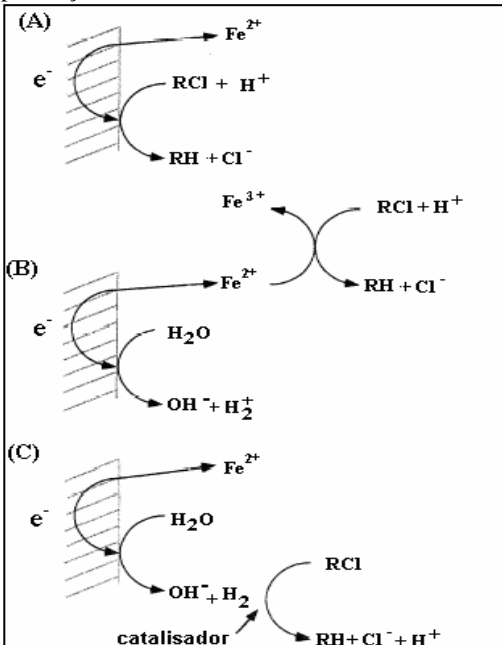
Sistemas aeróbios:



O aumento do pH favorece a formação de precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Estes precipitados podem formar uma camada sobre a superfície que inibe a reatividade do metal. Tanto no sistema anaeróbio quanto aeróbio a um aumento no valor do pH como pode ser observado nas reações 4 e 5, porém este efeito é mais pronunciado no sistema aeróbio.

Nos processos de desalogenação de organoclorados em meio aquoso, existem três rotas básicas (Figura 3). A primeira rota (A) é através da transferência direta de elétrons do  $\text{Fe}^0$  para o haleto de alquila adsorvido na superfície metálica. A segunda rota (B) envolve a redução do composto pelo  $\text{Fe}^{2+}$  que foi gerado no processo de corrosão do  $\text{Fe}^0$ . Na terceira rota (C) tem-se o  $\text{H}_2$  produzido como um produto da corrosão do  $\text{Fe}^0$  pela água, como agente redutor em condições aeróbias. Neste caso a reação é efetiva na presença de catalisadores, pois o acúmulo de  $\text{H}_2$  na superfície do metal costuma inibir o processo de corrosão, dificultando as reações de redução dos compostos alvos (PEREIRA e FREIRE, 2005).

**Figura 3:** Rotas básicas da desalogenação de compostos organoclorados na presença de ferro metálico.



Fonte: MATHESON e TRATNYEK, apud SOUZA, 2007.

## 2.6 CARACTERÍSTICAS DAS NANOPARTÍCULAS MORFOLOGIA, REATIVIDADE E MOBILIDADE

A morfologia diz respeito ao regime de tamanho, já que essas moléculas e materiais, enquanto partículas resultam em propriedades exclusivas, ou pelo menos qualitativamente diferentes do que as partículas maiores. A alta reatividade que muitas vezes é atribuída às nanopartículas pode ser o resultado da maior área de superfície total. Por possuírem um pequeno tamanho, apresentam uma maior mobilidade, permanecendo em suspensão por um longo período de tempo, dessa forma, estabilizando uma maior zona de tratamento.

Porém de acordo com alguns autores as nanopartículas de nZVI, tendem a se agregar, produzindo aglomerados na escala micron de tamanho. Estas condições podem levar a uma menor mobilidade em aplicações de remediação ambiental e estas partículas podem se comportar, em muitos aspectos como colóides ambientais.

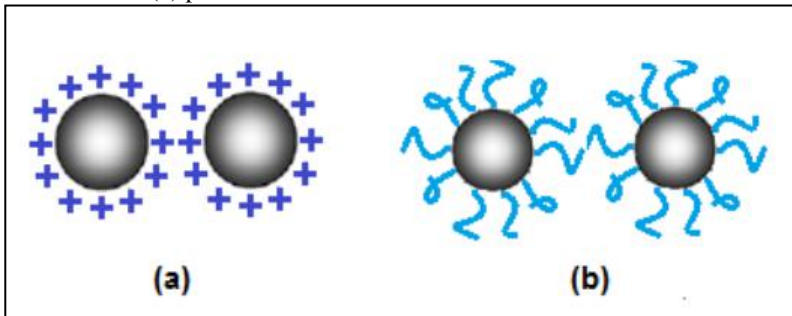
Juntos, esses fatores produzem três resultados operacionalmente distintos para as nZVI: degradação de contaminantes que não reagem detectavelmente com partículas maiores de material similar; degradação mais rápida dos contaminantes que já reagem com taxa útil com partículas maiores; ou produtos mais favoráveis de contaminantes que são degradados rapidamente por materiais maiores, mas que geram subprodutos indesejáveis (SILVA e CORTEZ, 2011).

Além dos fatores citados as nZVI possuem uma característica favorável de baixa toxicidade.

## 2.7 SURFACTANTES PARA ESTABILIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Um grande desafio para aplicações ambientais dos nanomateriais a base de ferro é a sua forte tendência de aglomeração, rápida sedimentação e, conseqüentemente limitada mobilidade das nanopartículas no ambiente aquático. Duas abordagens têm sido comumente utilizado na melhoria da estabilidade de nanopartículas: estabilização eletrostática e estérica.

**Figura 4:** Estabilização de nanopartículas em soluções coloidais: (a) por efeito eletrostático e (b) por efeito estérico.



Fonte: PANTA, 2013

A repulsão eletrostática é conseguida pela variação da carga de superfície, ou seja ocorre uma repulsão das partículas eletricamente carregadas. Já a estabilização estérica é normalmente conseguida através da adsorção de moléculas de cadeia orgânica longas (por exemplo, surfactantes) que podem ser adsorvidos ou ligados covalentemente a superfície.

Surfactantes são compostos que possuem duas regiões distintas: uma polar hidrofílica e outra apolar, hidrofóbica. São classificados de acordo com o tipo de carga na região polar: aniônicos, catiônicos, não-iônicos, e zwitteriônicos. Do ponto de vista econômico, os que mais se destacam são os aniônicos (RIBEIRO, 2007).

Moléculas de surfactantes associam-se formando diferentes microestruturas que dependem da estrutura molecular, da concentração e da composição do sistema.

Tem sido já reportado o uso de polímeros como aditivos para a estabilização das nZVI, tais como: poliácrilato, copolímeros tribloco, álcool polivinílico -co- acetato de vinila -co- itacônico, goma guar, carboximetilcelulose, amido, goma xantana, poli (4- estirenosulfonato) (COMBA, 2009).

O desempenho dessas partículas está também vinculado aos revestimentos que por sua vez são dependentes dos métodos de síntese escolhidos para sua obtenção.

Comba (2009), em sua pesquisa analisou as dispersões de nZVI com o uso de goma xantana, onde um gel com 20g/L foi doseado ao longo de um período de 1 min na suspensão de nZVI em agitação com o uso de ultrassom, a fim de acabar com os agregados, que já estavam presentes na pasta comercial. O objetivo foi avaliar a possibilidade de

estabilizar durante mais de 10 dias suspensões altamente concentradas de ferro ( $> 10\text{g/L}$ ), aumentando a sua viscosidade através da adição de um polímero biodegradável. Neste estudo foi demonstrado que com o uso de  $6\text{ g/L}$  de géis de goma xantana, é possível evitar a sedimentação de  $30\text{ g/L}$  de nanopartículas de ferro por um período de 10 dias. Outro polímero também foi utilizado por Yuan-pang (2007) para a síntese de nanopartículas de ferro de valência zero. O álcool polivinílico-co-vinil acetato-co-ácido itacónico (PV3A), um tensoativo não tóxico e biodegradável. Com a adição do PV3A três principais efeitos de mudanças relacionadas a superfície, foram observadas, melhorias significativas na química de superfície, a estabilidade das partículas e potencial de mobilidade subsuperfície. A estas incluem: uma redução do tamanho médio de partícula de  $105\text{nm}$  nZVI para  $15\text{nm}$ , redução do potencial zeta( $\zeta$ ) de  $+20\text{mV}$  a  $-80\text{mV}$  a pH neutro, e um deslocamento do ponto isoelétrico de pH  $8,1$  para  $4,5$ . Experiências em lotes ainda confirmam que as nanopartículas de ferro estabilizadas com PV3A, são capazes de reduzir eficazmente tricloroetileno. Nenhuma sedimentação do estabilizado PV3A nZVI foi observada por mais de 6 meses, o que sugere a formação de uma dispersão estável das nZVI. Os valores médios significativamente menores das partículas e a capacidade de permanecer em suspensão traduzem-se em melhoria da mobilidade potencial subsuperfície.

### 2.7.1 Uso de CMC para estabilização das nZVI

Para investigar o desempenho a longo prazo da degradabilidade de vários solventes clorados, Feng He (2010) realizou um estudo de campo através de injeção *in situ* de nanopartículas Pd-Fe estabilizada com CMC em um aquífero e acompanhamento posterior das nanopartículas e dos contaminantes alvo nas águas subterrâneas por quase dois anos. As nZVI foram preparadas pela redução com borohidreto. Para minimizar a perda de reatividade das nanopartículas, devido ao contato prolongado com a água, as nanopartículas foram preparadas no local, antes de cada injeção.

O pó de CMC foi adicionado em água e rapidamente agitado até à dissolução completa. Nitrogênio gasoso foi utilizado durante a mistura, para purgar o oxigênio dissolvido. Subsequentemente, foi preparada a solução de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e adicionada ao reator. Depois agitou-se com purga de  $\text{N}_2$  durante 10 minutos. Seguido da dissolução

completa do sal de ferro, utilizou-se o agente redutor  $\text{NaBH}_4$  que foi dissolvido em água, e imediatamente adicionado ao reator a uma taxa de 0,5 L/min.

A solução no reator passou de branco leitoso para tinta preta quando as nanopartículas foram formados. Finalmente, 0,5g de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (pré-dissolvida em 100 ml de água) foi gradualmente adicionada ao reator, o que resultou em nanopartículas de Pd-Fe revestidos.

Os objetivos desta investigação de campo foram: avaliar as características de transporte das nanopartículas no aquífero, e a eficácia a longo prazo das nanopartículas estabilizadas para degradar os solventes clorados *in situ*. Após 596 dias a partir da primeira injeção, a concentração total de etenos clorados diminuiu cerca de 40% no poço 1(MW-1) e 61% no poço 2(MW-2). Nenhuma redução significativa de longo prazo dos policlorados bifenilas (PCB) foi observado em MW-1, mas uma redução de 87% foi evidente em MW-2. Durante os 596 dias do ensaio, as concentrações totais de cis-DCE (dicloroetileno) e VC (cloreto de vinilo) diminuiu em 20% e 38% em MW-1 MW-2, respectivamente.

Os autores propõem que o uso das nZVI-Pd estabilizadas com CMC, facilitou a fase rápida de degradação abiótica. E no longo prazo o processo de degradação biológica foi impulsionado com a presença de CMC como fonte de carbono e hidrogênio a partir da corrosão das nanopartículas ou fermentação de substratos orgânicos.

A CMC também tem como vantagem ser aeróbica e anaerobicamente biodegradável por bactérias encontradas no meio ambiente, produzindo pequenas quantidades de fragmentos de CMC e açúcares. (EMBRAFARMA, 2013)

A formação de agregados diminui a área de superfície das nanopartículas magnéticas. Isto reduz a capacidade de remoção e reatividade, limitando, assim, o desempenho do tratamento.

Para reduzir a agregação das nZVI, e melhorar a mobilidade neste trabalho foi proposto o uso da CMC como estabilizante.

## 2.8 IMPACTO AMBIENTAL E TOXICIDADE DAS nZVI

Uma importante aplicação das partículas de ferro zero valente é a injeção na subsuperfície para a remediação de água subterrânea contaminada e também tem sido proposto seu uso para desinfecção das

águas residuais. Ao contrário de muitos outros nanomateriais, que podem acidentalmente entrar no ambiente, grandes concentrações de nanopartículas nZVI podem ser intencionalmente lançadas. Portanto pesquisas sobre ecotoxicidade são necessárias para avaliar possíveis impactos ambientais.

Ainda há poucos estudos sobre a ecotoxicidade de nZVI em ambientes aquáticos. Destaca-se o trabalho de ROBERT (2010), que monitorou as alterações do pH, do potencial de oxi-redução e da concentração de oxigênio dissolvido, por um período de 36 dias, quando nZVI foi introduzido em um rio. Neste período, o autor verificou uma pequena diminuição do pH (de 8,5 para 8,1), e que foi atribuído ao crescimento e atividade microbiana, que produziu ácidos orgânicos. O potencial redox e a concentração de oxigênio dissolvido também diminuiu nos primeiros dias de monitoramento, mas estabilizou-se ao valor inicial no final do monitoramento por 36 dias. Apesar de alguns estudos relatarem a natureza citotóxica das nZVI em concentrações baixas <100mg/L (DIAO e YAO 2009), os resultados deste estudo de 36 dias, indicaram que a adição de 100mg/L de nZVI no rio aeróbio não era tóxico para a comunidade bacteriana da água do rio.

Uma pesquisa realizada por (KHARA et al., 2010) analisou o potencial de migração, transformação e degradação, organismos potencialmente expostos, potencial de bioacumulação e efeitos ecotoxicológicos.

Após o levantamento destas pesquisas os autores perceberam, que os dados para uma avaliação de risco ambiental se mantém ausente ou incompleto. É preciso analisar os potenciais riscos e benefícios ambientais ao decidir da utilização das nZVI, muitas vezes pode não ser necessariamente uma escolha a decidir entre "risco" e "nenhum risco", porque já está presente um risco ambiental a partir da original contaminação do solo / águas subterrâneas.

Desta forma, pode-se argumentar que a decisão de fato pode ser então escolher a "melhor" opção disponível para remediar e não necessariamente apontando para uma eliminação completa do risco e, assim, alcançar um nível de risco ambiental "tão baixo quanto razoavelmente possível" (VLEK apud KHARA et al., 2010).

Os potenciais riscos ambientais de aplicações em escala de campo *in situ* das nZVI ainda são pouco conhecidos, não tendo até o momento muitas pesquisas que englobem todos os fatores que precisam ser analisados sobre os riscos em potencial desta tecnologia.

## 2.9 UTILIZAÇÃO DO PROCESSO REDUTIVO COMBINADO COM O PROCESSO OXIDATIVO.

### 2.9.1 Características dos processos oxidativos avançados

Os POAs são definidos como processos de oxidação em fase aquosa que se baseiam no uso do radical hidroxila como agente oxidante, o qual provoca a destruição do composto poluente. Muitos desses processos operam a temperatura ambiente e envolvem a geração de radicais altamente reativos como o radical hidroxila, que é altamente oxidante e não seletivo (ZHOU e SMITH, 2002).

Esses radicais produzidos em quantidade suficiente provocam a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos. Podem ser formados por vários processos, classificados em homogêneos e heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisador na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A oxidação dos poluentes pode ocorrer pelo ataque dos radicais hidroxilas às moléculas orgânicas de acordo com três mecanismos: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar.

Os principais sistemas de POA's são apresentados na tabela a seguir:

**Tabela 1:** Potencial redox de alguns oxidantes

<b>Espécie</b>	<b>Potencial Redox (V)</b>
Flúor (F <sub>2</sub> )	3,03
Radical Hidroxila (OH)	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO <sub>4</sub> )	1,67
Dióxido de Cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Bromo (Br <sub>2</sub> )	1,09

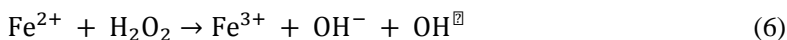
Fonte: TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

Dentre os processos oxidativos avançados um dos mais promissores desses é baseado na utilização do reagente Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup>), que é comumente realizado em fase homogênea. A contínua



perda de ferro durante a reação, que obriga a utilização de métodos de separação adicionais, é uma das principais desvantagens desse processo, o que tem limitado muito sua utilização (SILVA, 2014).

O processo baseia-se na decomposição de uma solução diluída de peróxido de hidrogênio catalisada por excesso de ferro (II), resultando na geração de radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), altamente oxidante.



O processo Fenton é fortemente dependente do pH, pois a presença de íons  $\text{H}^+$  é necessária para decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A degradação entre uma espécie química e os íons ferrosos será então uma disputa pelos radicais hidroxilas (MUNTER, 2001 apud PEREIRA, 2008).

### 2.9.2 Sistema de Tratamento Integrado

Alguns autores em seus trabalhos identificaram produtos orgânicos obtidos da reação de oxidação com uso de ferro zero com grau de toxicidade maior que seus contaminantes de origem. E propuseram o uso dos POAs integrado ao processo redutivo.

Um processo que vem sendo associado com sucesso à degradação redutiva é a reação Fenton, uma vez que um dos reagentes é o íon ferroso, produzido na oxidação do ferro zero valente. Desta forma, para promover a oxidação dos produtos obtidos na redução basta adicionar  $\text{H}_2\text{O}_2$  (SOEIRA, 2007).

Zazo et al. (2007) avaliaram os subprodutos aromáticos de elevada toxicidade gerados na reação de oxidação do Fenol a partir da reação de Fenton e estes apresentaram toxicidade superior ao Fenol. Em virtude desses resultados os autores visaram aperfeiçoar o processo para que todos os produtos tóxicos fossem mineralizados, ou transformados em ácidos orgânicos de baixa toxicidade. 85% do Fenol foi oxidado em 5 minutos de reação com  $1\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $500\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a completa oxidação ocorreu após 4 horas de tratamento. Foi observada uma mudança de coloração na solução após o tratamento e sugeriram que esses compostos poderiam ser espécies poliméricas resultantes da condensação de compostos aromáticos. Com o tratamento em condições

mais enérgicas foi possível à completa degradação desses compostos em meio alcalino o que explicou a elevação do valor de Carbono Orgânico Total (COT).

Apesar dos POA serem uma alternativa de tratamento bastante promissora, não possuem a versatilidade necessária para sua aplicação. A geração de  $\text{OH}\cdot$  é um processo relativamente caro e apresenta uma série de dificuldades na sua implementação em grande escala, tais como remoção ou imobilização das nanopartículas dos fotocatalisadores, necessidade de fontes de radiação ultravioleta, eletrodos, adição constante de reagentes instáveis como ozônio, peróxidos, etc. E alguns compostos com centros deficientes de elétrons, tais como compostos halogenados e/ou nitrogenados, reagem muito lentamente com  $\text{OH}\cdot$ , não sendo eficientemente degradados pelos POA. A reação de eliminação para essas espécies é muito mais rápida quando as etapas iniciais do processo de degradação são redutivas em vez de oxidativas. Nesta abordagem alternativa, o ferro de valência zero surge como uma ferramenta promissora para a remediação destas importantes classes de compostos poluentes (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Em contrapartida a pesquisa realizada por Arruda (2007) com o objetivo de buscar um tratamento destrutivo alternativo para as estações de tratamento de água subterrânea contaminada com diversos organoclorados, teve baixa eficiência com a utilização do ensaio oxidativo (Fenton) usado em conjunto com o processo redutivo. O tratamento redutivo com ferro zero valente granulado e o tratamento misto (redutivo/oxidativo) foi feito aproveitando-se o efluente do tratamento redutivo seguido da adição de peróxido de hidrogênio. Os resultados encontrados para o sistema redutivo de destruição de organoclorados presentes em amostras de água subterrânea resultou em reduções superiores a 99% para a maioria dos compostos avaliados: tetracloreto de carbono; tricloroetileno; tricloroetano; hexacloroetano; hexaclorobutadieno; tetraclorobenzeno; pentaclorobenzeno; hexaclorobenzeno e pentaclorofenol. Já, o processo misto não proporcionou reduções adicionais atrativas frente àquelas obtidas apenas com o processo redutivo. Os resultados deste trabalho demonstram que os compostos que são deficientes de elétrons (como o pentaclorofenol) geralmente são mais facilmente degradados no sistema redutivo utilizando ferro zero valente.

## 2.10 SÍNTESE E OBTENÇÃO DAS nZVI

O principal método de obtenção de nZVI constitui-se na redução de um sal de ferro III com boroidreto de sódio.

A síntese das nZVI com o uso de boroidreto de sódio (como agente redutor) tem sido utilizada por muitos autores, pois é um método que utiliza reagentes de fácil acesso, porém existem muitas variações de metodologia o que dificulta a escolha de um procedimento. É notável a grande sensibilidade do método de redução para que sejam produzidas nanopartículas de dimensões nanométricas e homogêneas.

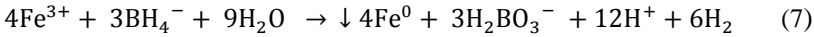
Ainda existem vários aspectos que não são completamente entendidos para definir o tamanho das partículas produzidas, tais como, o controle da velocidade de redução para garantir o crescimento uniforme dos cristais de ferro; a forma de adição do agente redutor; a separação e manutenção em ambiente isento de oxigênio para garantir a estabilidade química das nZVI, etc.

Para obter as nanopartículas com tamanhos que proporcionem às características favoráveis a reação de redução é necessário controlar vários parâmetros como: velocidade de agitação e de adição de boroidreto durante a titulação, temperatura, pH, manter uma atmosfera livre de oxigênio para evitar a oxidação, filtrar com auxílio de álcool e acetona para obter uma estabilização durante o procedimento e quando utiliza-se estabilizantes é necessário desenvolver uma metodologia para adicionar a reação o composto escolhido para melhorar o efeito estérico ou eletrostático.

Sendo assim não se caracteriza por uma técnica simples, pois o controle dessas variáveis ainda é objeto de estudo o que dificulta a padronização de parâmetros que possam ser usados em trabalhos futuros para obter nanopartículas com as características favoráveis aos processos de remediação.

Um método de obtenção do ferro metálico nanoparticulado, visando sua utilização na remediação ambiental, foi desenvolvido por Zhang (2003). O material foi preparado adicionando boroidreto de sódio 0,2 M a uma solução de Cloreto Férrico Hexa Hidratado 0,05 M, a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Um excesso de borohidreto fez-se necessário para acelerar a reação de síntese e garantir um crescimento uniforme dos cristais de ferro, com dimensões médias de 60,2 nm.

A reação de oxi-redução é representada pela seguinte Equação:



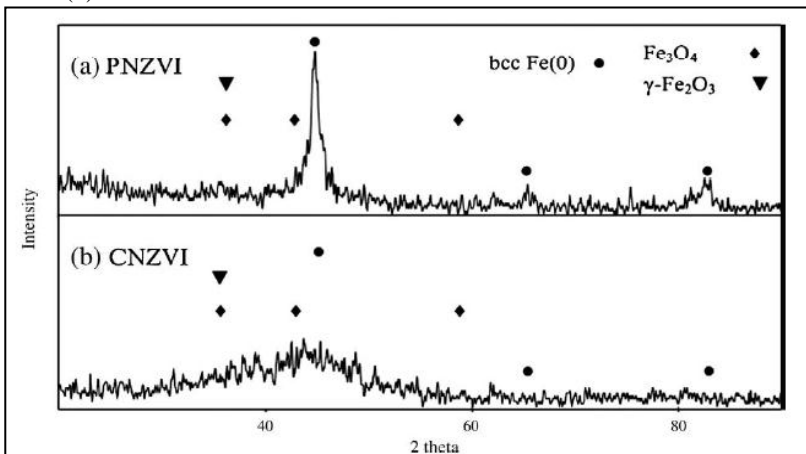
Yu-Hao (2010) e Crane (2011) sintetizaram ferro metálico a partir de solução de sulfato ferroso titulada com boroidreto de sódio em banho de gelo onde a água utilizada para preparo das soluções foi purgada com  $\text{N}_2$  durante 1 hora de modo que a queda de oxigênio dissolvido fica-se inferior a 0,5mg/L. Poucos íons de paládio (Pd/Fe razão molar 1:1000) foram adicionados, atuando como sementes para nucleação das partículas de ferro. Para ajuste do pH utilizou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  1/100 (v / v).

A lama resultante foi então quantificada a 2,0 Fe-g / L e aplicou-se diretamente a experiência de transporte. A metodologia utilizou-se de CMC e ácido poliácrico para estabilização das nZVIs, obtendo um tamanho médio de partícula de 12nm.

Para caracterização das nanopartículas por DRX, com o uso destes estabilizantes, foi encontrado dificuldades em identificar o  $\text{Fe}^0$ , quando usou-se CMC, o que pode ser observado na Figura 5.

Resultados semelhantes foram relatados em Wang et al. (2009), em que uma diminuição na intensidade dos picos foi devido ao revestimento de CMC amorfo na superfície do ferro em vez de ferro amorfo. No entanto, mais investigações são necessárias para esclarecer este assunto satisfatoriamente. (HONO et al., 1999 e WANG et al. 2009apud YU-HAO, 2010.)

**Figura 5:** DRX da síntese das nZVI com o uso de Ácido Poliacrílico (a) e CMC (b)



Fonte: YU-HAO, 2010.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1 PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DAS nZVI**

#### **3.1.1 Materiais**

Os produtos químicos utilizados nestas experiências, tal como (Boroidreto de sódio)  $\text{NaBH}_4$ , (Sulfato ferroso)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e (Hidróxido de sódio)  $\text{NaOH}$  foram da marca Vetec e Álcool etílico, Acetona e CMC (média M.W. = 90000g/mol) marca Synth. A concentração de CMC utilizada foi 0,1wt.% diluída na solução de sulfato em meio de água destilada. Uma amostra de nZVI comercial foi importada da República Checa da empresa Nanoiron.

#### **3.1.2 Síntese das nZVI**

A síntese das  $\text{CnZVI}$  e nZVI utilizada neste trabalho foi modificada a partir de trabalhos reportados na literatura (YU-HAO, 2010 e CRANE, 2011).

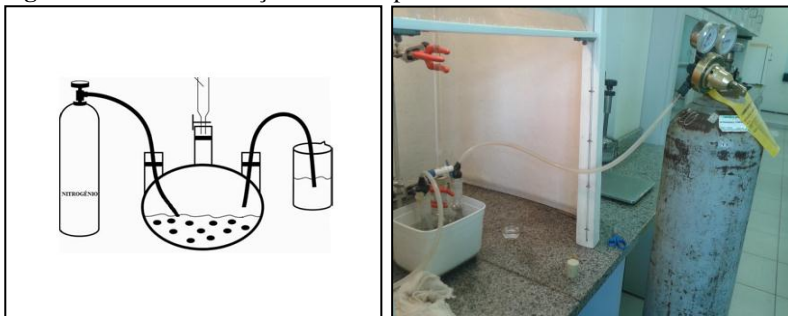
Usando boroidreto de sódio para reduzir o ferro ferroso a ferro metálico  $\text{Fe}^0$ , as soluções foram preparadas para 100 mL com as concentrações de 0,27 M de sulfato e 1,1 M de boroidreto trabalhando com excesso de boroidreto para acelerar a reação. A massa de CMC foi adicionada sob agitação na solução de sulfato. Após foi feita a correção do pH com  $\text{NaOH}$  1M, para valores entre 6 e 7 com o objetivo de precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , o sistema foi purgado com nitrogênio em balão fechado por 1 h. Após esse processo iniciou-se a titulação com boroidreto de sódio, a uma média de 1,7 mL/min, utilizou-se banho de gelo para durante a reação de precipitação acelerar o processo de nucleação e retardar o crescimento do grão. A agitação do sistema foi realizada com a injeção de nitrogênio causando um borbulhamento. A separação da lama aconteceu por filtração a vácuo, seguida de lavagem com solução de água, acetona e álcool nas mesmas proporções e o armazenamento em etanol. Também foi realizada a produção de nZVI

pura sem a presença de CMC seguindo o mesmo método, porém foi trabalhado com concentrações maiores para um maior rendimento.

O método realizado possui baixo custo de produção, pois utiliza reagentes de fácil acesso.

Especificamente, a síntese de nanopartículas de ferro foi conduzida num balão com três bocas, utilizado como reator em batelada, como se ilustra na Figura 6.

**Figura 6:** Sistema de reação utilizado para síntese das nZVI



**Fonte:** DUTRA, M. C. 2013.

## 3.2 PROCEDIMENTO PARA TESTE DE REDUÇÃO DO 4-CLOROFENOL E ENSAIO DE TOXIDADE.

### 3.2.1 Materiais

O reagente 4-Clorofenol utilizado foi obtido do Laboratório de Energia e Meio Ambiente-LEMA da Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC. Para realização da filtração das nZVI usou-se a redução do tamanho dos filtros iniciando-se com filtro quantitativo de  $8\mu\text{m}$  e finalizando com uma membrana de  $0,4\mu\text{m}$ .

Com o objetivo de comparar o material sintetizado com o material comercialmente disponível, adquiriu-se uma amostra de ferro zero valente da empresa Nanoiron (República Checa) (Quadro 1).

**Quadro 1:** Características da amostra comercial Nanofer 25S

Composição química	Fe: 14 – 18% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 2 – 6% C: 0-1% H <sub>2</sub> O: 77% Surfactante: 3%
Cor	Preto
Granulometria	d50<50nm
pH	11 - 12
Superfície específica	> 25m <sup>2</sup> /g
Toxicidade aguda	LC50 (96h, peixe): 12,4mg/L
	EC50 (48h, Daphnia): 55,2mg/L

**Fonte:** Ficha de segurança, Nanoiron 2014.

A amostra nanofer 25S é atualmente utilizada para uso laboratorial e uso industrial, sendo aplicada na remediação de água subterrânea e tratamento de águas residuais. É comercializada na forma de uma dispersão aquosa de Fe<sup>0</sup> estabilizadas por um modificador inorgânico. O fabricante reporta que a reatividade é extremamente elevada, mas é caracterizada por um elevado grau de aglomeração e sedimentação. (NANOIRON, 2014).

### 3.2.2 Teste de redução do 4-Clorofenol

Para a realização dos testes pesou-se as massas de 4-clorofenol de acordo com os volumes utilizados, variando-se as concentrações de acordo com os resultados obtidos e dissolvendo em água destilada. Após a dissolução do reagente separou-se 500mL como branco e seguiu-se a adição das nZVI. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica para evitar a deposição e garantir homogeneinização do meio reacional. Realizou-se ajustes no pH com HCl a fim de obter valores próximos das condições in situ das águas subterrâneas contaminadas com solventes clorados. Em intervalos regulares de tempo, uma alíquota da suspensão era retirada, filtrada em malhas de 8,0 a 0,45µm.

**Figura 7:** Sistema de reação para teste de redução do 4-clorofenol



Fonte: DUTRA, M. C. 2013.

### 3.2.3 Metodologia para análise de 4-clorofenol

As análises para determinação de fenol foram realizadas no Laboratório de águas e efluentes do IPARQUE-UNESC e a metodologia utilizada fundamenta-se na Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>a</sup> edição com a combinação dos métodos 5530D e EPA9065.

O procedimento consiste em um pré-tratamento, onde utiliza-se 250 mL da amostra, ajustando-se o pH para aproximadamente 4,0 com ácido fosfórico, em seguida transferi-se para a aparelhagem de destilação onde foi recolhido cerca de 200 mL, e após adiciona-se 50 mL de água destilada ao balão de destilação e continua-se o processo até completar 250 mL de destilado.

Preparou-se um “branco” com 100 mL de água destilada e uma série de 100 mL de padrões contendo 0,05; 1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mg/L de fenol nas mesmas condições da amostra. Em seguida adicionou-se a amostra, ao branco e aos padrões 2,0 mL da solução de cloreto de amônio e ajustou-se o pH com hidróxido de amônio concentrado até o pH  $10,0 \pm 0,2$ .

Após, adicionou-se 2,0 mL da solução de 4-aminoantipirina e 2,0 mL da solução de ferricianeto de potássio. Passados 15 minutos, transferiu-se para as cubetas para medição da absorbância da amostra e



dos padrões contra o branco a 500 nm. As medidas foram realizadas em duplicata no equipamento espectrofotômetro.

### **3.2.4 Metodologia para análise de toxicidade com o sistema Microtox**

Foram analisadas amostras da solução 4-clorofenol na presença e ausência das nanopartículas de nZVI. As soluções foram inicialmente preparadas nas concentrações de 26mg/L de 4-clorofenol e 6g/L de nZVI comercial. O sistema foi mantido em agitação com o uso de ultrassom por 2h:30min e posteriormente foi mantido em repouso em temperatura ambiente por um período de 100 horas.

Para a realização dos testes de toxicidade, as soluções de 4-clorofenol, com e sem nanocatalisador, foram diluídas 100 vezes da concentração inicial, antes de iniciar os procedimentos, devido à alta toxicidade do efluente diante da sensibilidade do Sistema Microtox®.

Para avaliar a interferência da nZVI na toxicidade, foi realizada a análise de uma solução controle, água e catalisador.

As diluições do teste seguiram a recomendação descrita nos procedimentos do equipamento Microtox® Model 500, da Analyzer, e os valores calculados pelo software Microtox OMNI™, versão 4.0.

Segundo Knie e Lopes (2004), para as bactérias *V. fischeri*, o Ft é a primeira diluição onde a porcentagem de inibição da luminescência é inferior a 20%.

O fator de toxicidade (Ft) é representado por um número inteiro, o qual corresponde a menor diluição da amostra que não cause efeito tóxico aos organismos (ABNT, 2004).

## **3.3 EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE nZVI**

### **3.3.1 Espectroscopia de Difração de Raios-X**

A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. As identificações das fases cristalinas presentes foram feitas no Laboratório de Materiais (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC).

As amostras foram analisadas com equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com tubo de cobre de comprimento de onda 1,5406Å.

Para a análise das amostras no equipamento de Difração de Raios-X é necessário que esta esteja seca o suficiente para cobrir de maneira homogênea a placa onde a alíquota é depositada. Para obter a amostra nas condições de análise filtrou-se com uma bomba a vácuo para eliminar ao máximo a umidade. Como as amostras de nZVI são rapidamente oxidadas em presença de oxigênio, estas foram encaminhadas para análise imediatamente após a filtração.

### **3.3.2 Difração a Laser**

Por sua facilidade de operação, rapidez de análise e ampla faixa de tamanhos, a técnica de difração a laser é muito utilizada para caracterizar distribuições de tamanho de partículas, dispersas em meio líquido ou em forma de pó. A difração a laser baseia-se no princípio de difração da luz no qual, quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa as partículas. Essa técnica não mede partículas individuais. Através de transformações matemáticas complexas (transformada de Fourier inversa), realiza-se cálculos estatísticos de distribuição de tamanho dessas partículas. (INSTRUTÉCNICA, 2014)

Para diâmetros inferiores a 1 µm são necessários óptica e detectores com aberturas difíceis de construir na prática. Assim os analisadores que operam nessa faixa adotam detectores e/ou lasers adicionais para cobrir os tamanhos menores. É importante que o sistema adotado seja geometricamente estável.

O equipamento CILAS 1064 com dispersão líquida de faixa 0,04µm - 500µm do SENAI de Criciúma foi utilizado para realização da distribuição granulométrica das nZVI sintetizadas sem a presença de CMC.

Para realização do teste foi utilizada uma amostra de 10g de CnZVI, diluída em etanol, agitada por ultrassom durante 60 segundos e encaminhada para análise.

### **3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Varredura (MEV)**

A técnica de microscopia eletrônica é amplamente utilizada no estudo de estrutura cristalina, morfologia de materiais, composição

química e orientação cristalográfica. Essa altíssima resolução é possível porque, diferentemente dos microscópios ópticos, que utilizam feixe de luz visível, com comprimento de onda de 400 a 800 nm, os microscópios eletrônicos utilizam feixes de elétrons, que possuem comprimento de onda da ordem de angstroms, permitindo uma alta resolução e magnificação nas imagens (GOMES, 2010).

Na Microscopia Eletrônica de Varredura a formação da imagem é devido à variação na intensidade de elétrons retroespalhados e raios X característicos resultantes da interação entre o feixe de elétrons colimado de alta energia e a amostra. Na Microscopia Eletrônica de Transmissão, por outro lado, o contraste na imagem é obtido através de variação na intensidade do feixe de elétrons que é transmitido após interagir com a amostra. Estas técnicas foram utilizadas para caracterizar as amostras de ferro zero valente, sintetizadas neste trabalho e o material comercial (CLARKE and EBERHARDT, 2002).

Para a análise das amostras foi utilizado o equipamento JEM-2100 (MET) e JEOL JSM-6390LV (MEV) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Para o preparo da amostra e análise no MET, diluiu-se em etanol e realizou-se agitação por ultrassom durante 20 minutos e depositou-se com uma micropipeta uma alíquota do material em um grid de carbono, para registro das imagens.

### **3.3.4 Sistema Microtox com *Vibrio Fischeri* para ensaio de Toxicidade**

O Sistema Microtox® consiste de um bioanalisador que utiliza bactérias luminescentes *Vibrio Fischeri* como organismo-teste para ensaios de toxicidade. O método de ensaio utilizado é padronizado pela International Standard Organization (ISSO) 11348-3 e baseia-se em quanto mais tóxica for à amostra, menor será a quantidade de luz produzida pelas bactérias. O lote utilizado foi 120 Lyo5 – Biolux (UmWelt).

Os resultados são expressos como concentração efetiva  $CE_{20}$  e  $CE_{50}$ , que é a concentração de amostra (em % ou mg/L) que provoca 20% ou 50% de redução de emissão de luz emitida pelo *V. fischeri*, após um tempo de exposição de 5, 15 ou 30 minutos.

Várias substâncias são tóxicas para *Vibrio fischeri*, dentre elas metais, fenóis, benzeno e seus derivados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, praguicidas, antibióticos, compostos clorados, etc. (CETESB, 2009).

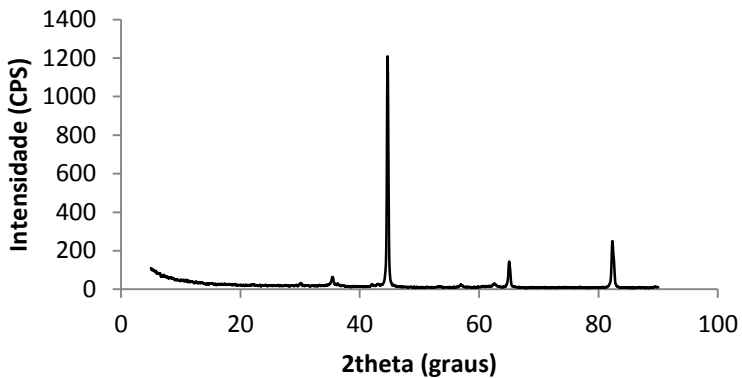


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

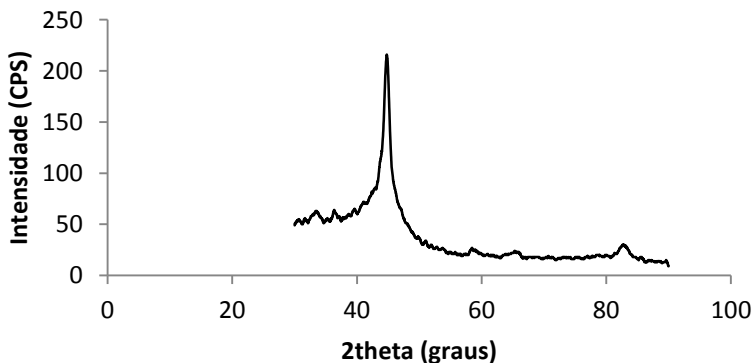
### 4.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS nZVI POR DRX E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Os resultados das análises de difração de raios X das amostras sintetizadas (com e sem CMC) e do Nanofer 25S são apresentados na Figura 8. O material comercial mostrou a presença de picos estreitos que representam grande grau de ordenamento estrutural (Figura 8a), contrastando com os materiais sintetizados neste trabalho (Figuras 8b e 8c).

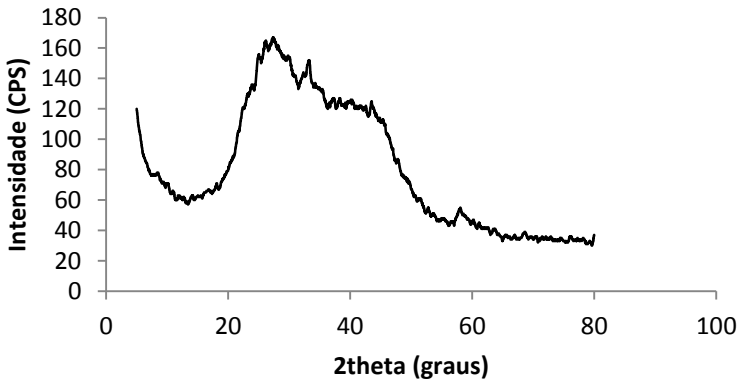
**Figura 8:** Difratogramas de raios X das nZVI



(a) Nanofer 25S



(b) nZVI sem CMC



(c) nZVI-CMC.

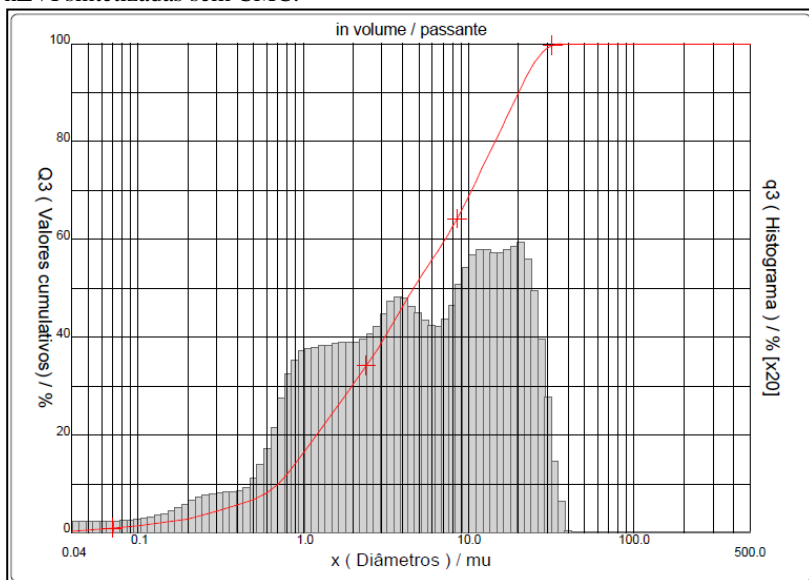
Fonte: DUTRA, M. C. 2013.

A presença de um pico em ( $2\theta$ ) próximo a 44,5 graus indica a presença de  $\text{Fe}^0$  (Sun et al., 2007). Observado tanto na amostra Nanofer 25S quanto na amostra sintetizada sem adição de CMC. Entretanto, a presença da CMC amorfa interferiu na identificação deste pico, como também encontrado na literatura (YU-HAO, 2010 e FRANCO, 2009).

Pode-se notar também, a diferença de cristalinidade entre o Nanofer 25S e a amostra sintetizada neste trabalho, sendo a primeira muito mais cristalina do que a segunda.

A Figura 9 e o Quadro 2 indicam a presença de aglomerados de partículas da amostra sintetizada sem o uso de CMC, devido a uma distribuição não uniforme que pode ser observada no histograma.

**Figura 9:** Histograma Distribuição Granulométrica por difração a Laser das nZVI sintetizadas sem CMC.



**Fonte:** SENAI – Criciúma, 2012.

**Quadro 2:** Distribuição de tamanho de partículas encontrado das nZVI sintetizadas sem CMC.

<i>(Método: Difração a laser / PR-CC-062)</i>	
<b>10% das partículas abaixo de</b>	0,70 $\mu\text{m}$
<b>50% das partículas abaixo de</b>	4,65 $\mu\text{m}$
<b>90% das partículas abaixo de</b>	19,99 $\mu\text{m}$
<b>100% das partículas abaixo de</b>	36,00 $\mu\text{m}$

**Fonte:** SENAI – Criciúma, 2012.

Segundo Liendo, (2012) uma distribuição uniforme e sem intervalos indica que não há aglomeração. No histograma das nZVI ilustrado na Figura 9 observa-se um pequeno intervalo. Porém este mostrou-se com menor grau de aglomeração quando comparado com os resultados obtidos na amostra de  $\text{Fe}^0$  sintetizada por Liendo basendo-se na hipótese dos intervalos.

Contudo, na análise dos resultados mostrados no Quadro 2, constatou-se que o diâmetro médio das partículas não se encontra na região nanométrica. Este resultado corrobora com o fato de as partículas

de ferro tenderem a formar aglomerados e o equipamento utilizado somente analisar partículas na ordem de microns.

#### 4.1.1 Determinação do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer

A forma mais usual de se determinar tamanho de cristalito de um material através do seu padrão de difração de raios X é utilizando a equação de Scherrer. Essa equação é deduzida com base na largura dos picos de um padrão de difração de raios X (GOMES, 2010).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (8)$$

A equação acima é conhecida como equação de Scherrer onde:

D - diâmetro médio das partículas

K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

$\lambda$  - comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,54 Å)

$\theta$  - ângulo de difração

$\beta$  ( $2\theta$ ) - largura na metade da altura do pico de difração

Cálculo do tamanho médio das partículas de ferro zero determinado pela Figura 8 a e b.

Cálculo Figura 8 a:

$$\begin{aligned} \beta &= 45 - 45 = 0 \\ 2\theta &= 45 \\ \theta &= 22,5 \end{aligned}$$

$$D = \frac{0,94 \times 1,54}{0 \times \cos 22,5} = 1,44 \text{ Å} = 0,14 \text{ nm} \quad (9)$$

Cálculo Figura 8 b:

$$\begin{aligned} \beta &= 45 - 44 = 1 \\ 2\theta &= 44,5 \\ \theta &= 22,25 \end{aligned}$$

$$D = \frac{0,94 \times 1,54}{1 \times \cos 22,25} = 1,49 \text{ Å} = 0,15 \text{ nm} \quad (10)$$



**Tabela 2:** Tamanho do cristalito das amostras de ferro zero valente.

nZVI comercial	nZVI sintetizada sem CMC
0,14nm	0,15nm

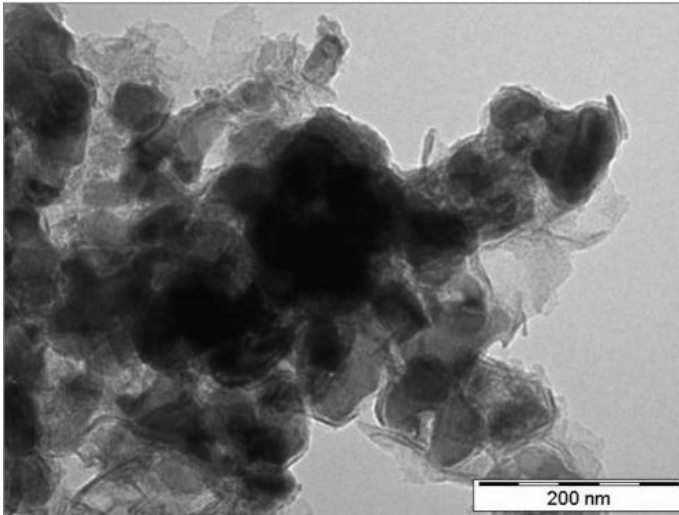
Diversos fatores podem contribuir para o alargamento dos picos de difração. Entre eles estão a divergência dos feixes causada por condições experimentais do equipamento (fator instrumental) e a não uniformidade dos tamanhos das partículas. Os valores de 0,14 e 0,15nm indicam que a amostra sintetizada possui o tamanho do cristalito semelhante à amostra comercial.

#### 4.2 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS nZVI POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E VARREDURA (MEV)

A Figura 10 mostra a imagem resultante da análise MET fornecida pelo fabricante da Nanofer 25S. Esta amostra foi estabilizada com uma combinação orgânica e inorgânica de surfactante para aumentar a estabilidade do  $Fe^0$ , visto que este oxida-se facilmente em presença de oxigênio. Entretanto, a ficha técnica não especifica quais compostos estabilizantes são utilizados na formulação.

Mesmo com a presença dos estabilizantes o material mantém a tendência à aglomeração, pois este atua como dispersante no meio reativo e protetor dos efeitos oxidativos, mas não impede que as partículas mantenham-se fortemente atraídas devido à característica ferromagnética. Observa-se também na imagem regiões claras e escuras, ou seja, um núcleo composto por  $Fe^0$  e superfície composta por óxidos de ferro.

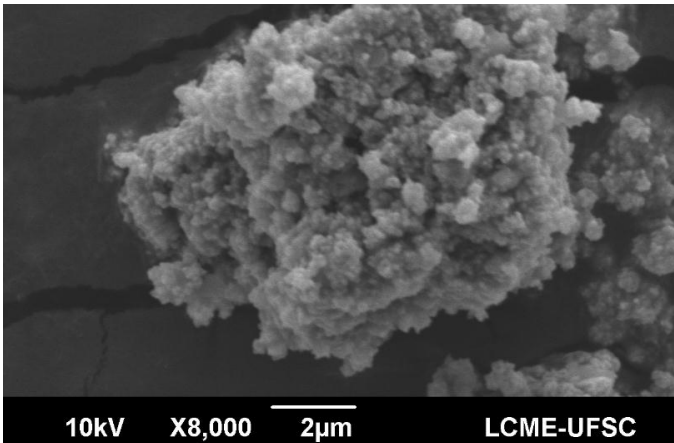
**Figura 10:** Imagem de microscopia eletrônica por transmissão da amostra comercial nanofer 25S



Fonte: Nanoiron, 2014.

A microscopia eletrônica de varredura do Nanofer 25S revela a agregação das nanopartículas, como mostrado na Figura 11.

**Figura 11:** Imagem de microscopia eletrônica por varredura (MEV) da amostra comercial nanofer 25S

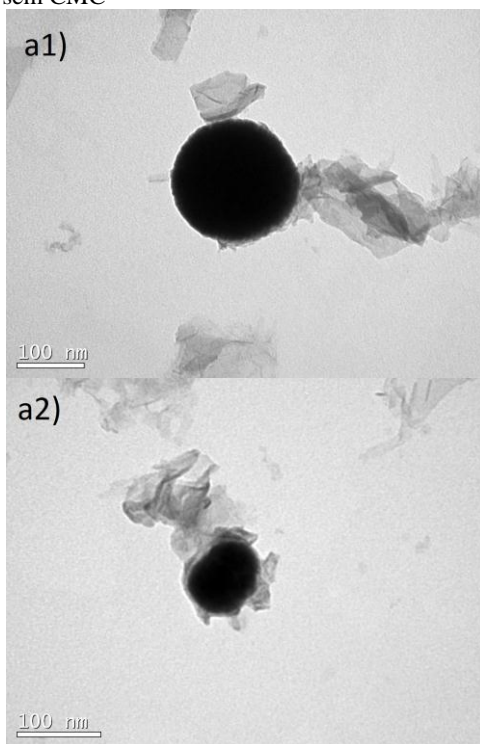


Fonte: VIEIRA, 2014.

As nanopartículas sintetizadas neste trabalho (com e sem adição de CMC) também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. Foram identificadas partículas de  $\text{Fe}^0$ , com dimensões de 185nm na Figura 12 a1 e 100nm na Figura 12 a2 obtidas da amostra sem CMC e na Figura 13 observa-se a imagem de um aglomerado. Na Figura 14, obtida da amostra com CMC, identificou-se partículas da ordem de 80nm.

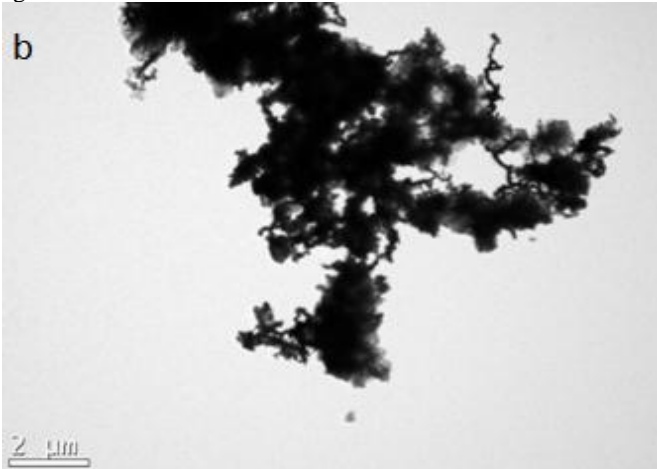
Pode-se perceber a partir das imagens de microscopia o formato esférico característico das nanopartículas de ferro.

**Figura 12:** Imagem de microscopia eletrônica por transmissão (MET), nZVI sem CMC



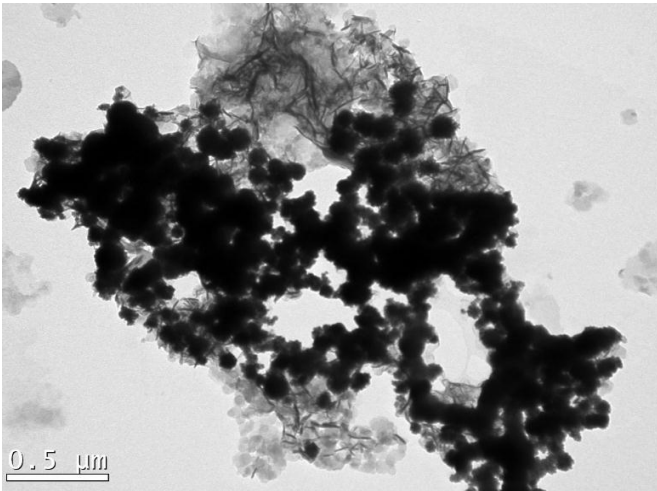
Fonte: LCME – UFSC, 2012.

**Figura 13:** Imagem de microscopia eletrônica por transmissão (MET). b) aglomerado de nZVI sem CMC



Fonte: LCME – UFSC, 2012.

**Figura 14:** Imagem de microscopia eletrônica por transmissão (MET) das nZVI com CMC.



Fonte: LCME – UFSC, 2012.

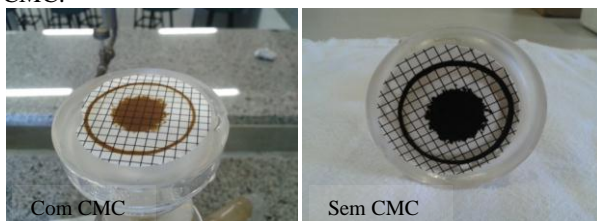
A morfologia das nZVI mostradas nas Figuras 12, 13 e 14 das imagens de MET mostram que o material está sob a forma de agregados devido as suas propriedades magnéticas e sua tendência para

permanecer no estado termodinamicamente mais favorável. Na estrutura das nZVI com o revestimento de CMC há um maior afastamento entre as partículas individuais, que contribui para uma melhor dispersão do material no meio reativo. O tamanho médio das partículas, na Figura 14 encontra-se na ordem de 80nm.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE nZVI SEM CMC E COM CMC.

A Figura 15 mostra o aspecto das amostras sintetizadas neste trabalho, com e sem adição de CMC, onde se observa a mudança da cor para marrom, devido à oxidação das nZVI formando óxidos de ferro.

**Figura 15:** Visualização da membrana de filtração da solução com CMC e sem CMC.



Fonte: DUTRA, M. C. 2014.

Embora o uso da CMC possa garantir a estabilidade química do  $\text{Fe}^0$  valente, observou-se que a filtração foi dificultada pela presença de CMC, ocasionando um aumento do tempo para filtração em até 2h e, desta forma, expondo as nZVI ao ar atmosférico por um tempo maior.

#### 4.4 DEGRADAÇÃO REDUTIVA DO 4-CLOROFENOL

##### 4.4.1 Degradação redutiva do 4-clorofenol utilizando Nanofer 25S.

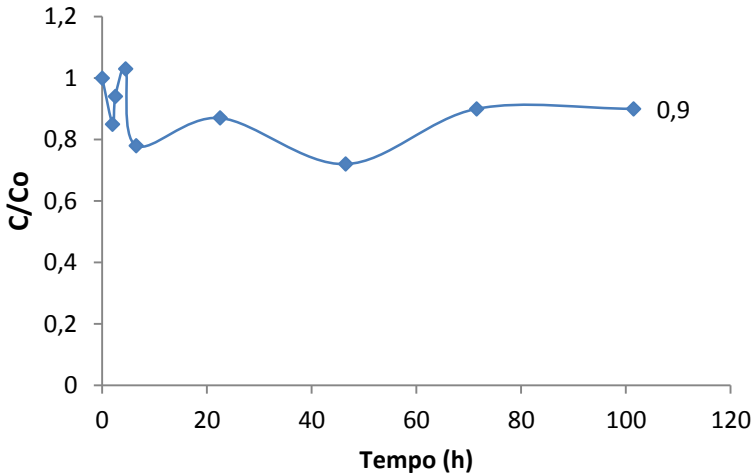
As nanopartículas de Nanofer 25S foram mantidas em suspensão com a solução aquosa de 4-clorofenol mediante agitação. Como já descrito na seção experimental, as nanopartículas foram removidas do meio reacional por filtração com membrana de 0,45 micrômetros, para interromper a reação de degradação. Uma vez removidas da suspensão, o aspecto visual da suspensão era límpido, como mostrado na Figura 16.

**Figura 16:** Aspecto visual da suspensão de 4-clorofenol com Nanofer 25S e após filtração com membrana 0,45 micrômetros.

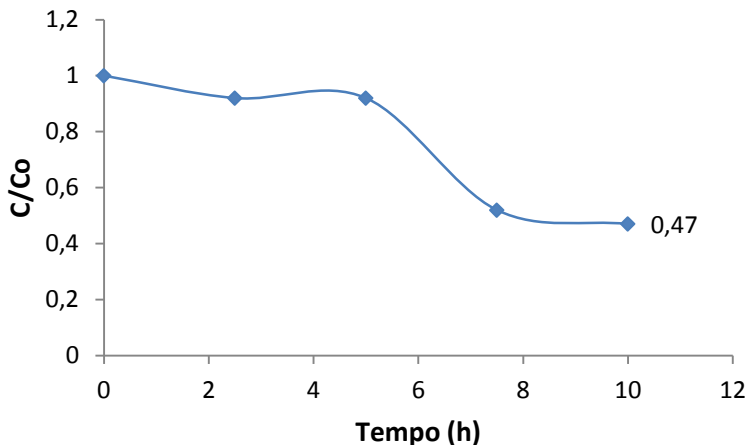


A Figura 17 a e b mostra o decaimento da concentração do 4-clorofenol utilizando diferentes dosagens de Nanofer 25S, pH e concentração do contaminante. Observa-se a lenta degradação do 4-clorofenol, com tendência ao aumento da velocidade quanto maior for a dosagem do Nanofer 25S.

**Figura 17:** Cinética de degradação do 4-clorofenol utilizando nanofer 25S.



- (a) Dosagem de nZVI: 0,81g/L de nZVI; concentração inicial de 4-clorofenol 16,5 mg/L; pH 8.



(b) Dosagem de nZVI: 1,35g/L de nZVI; concentração inicial de 4-clorofenol 12 mg/L; pH 6.

Com o aumento da concentração de nZVI, diminuição da concentração do 4-clorofenol e ajuste de pH, obteve-se uma redução de 53% na Figura 17 b. Os parâmetros foram modificados a partir dos baixos resultados encontrados com concentrações maiores de 4-clorofenol nos testes das Figuras 18 e 19.

Wang e Zhang (1997) mostraram que a descloração completa de 20 mg/L de TCE (tricloroetileno) poderia ser realizado por 2g nZVI em solução aquosa de 100 mL em 1,7 h. Vários estudos demonstram a eficiência das nZVI em organoclorados de cadeia aberta, porém a redução dos clássicos hidrocarbonetos (benzeno, alquilbenzenos e alquilfenóis) aromáticos a degradação é lenta e difícil com Nanofer25S.

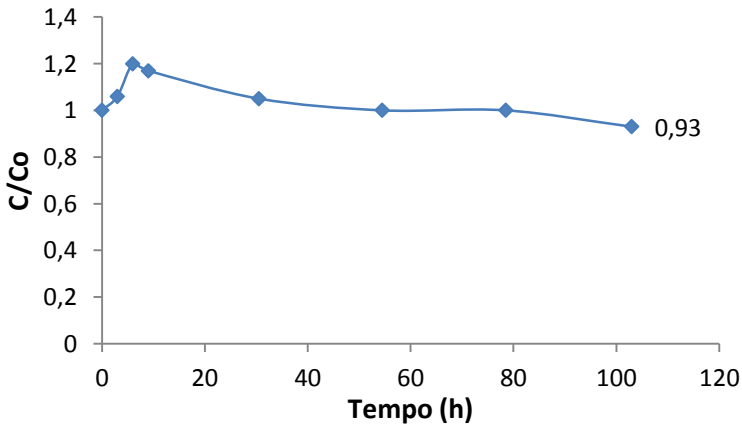
Lowry et al (2004) investigaram a eficiência da desalogenação de bifenilas policloradas por micro e nanopartículas de nZVI em uma solução de água e metanol. Os autores observaram que não houve desalogenação do PCB após 180 dias de tratamento quando se utilizou as micropartículas de ferro, já as nZVI em 45 dias de tratamento observou-se a desalogenação do PCB.

Estudos demonstram que quanto mais deficiente de elétrons for a substância a ser degradada, mais suscetível será sua redução por  $Fe^0$  valente (SOEIRA, 2007).

#### 4.4.2 Uso de nanopartículas sintetizadas sem CMC na degradação redutiva do 4-clorofenol.

As Figuras 18 e 19 apresentam os resultados dos primeiros testes realizados neste trabalho com as nZVI sintetizadas. Optou-se por iniciar com concentrações próximas a 30mg/L de 4-clorofenol. No sistema da Figura 18 se obteve uma redução de 7% em pH 6,5 e na Figura 19 uma redução de 4% em pH 8,0.

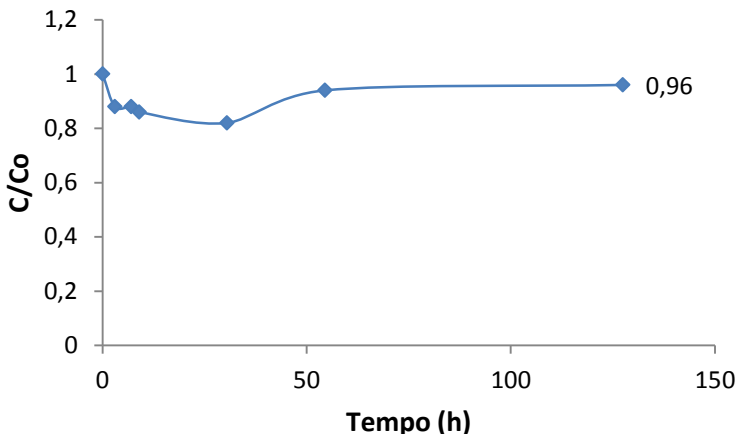
**Figura 18:** Cinética de degradação do 4-clorofenol com nZVI sintetizada sem CMC.



Dosagem de nZVI: 1,25g/L de nZVI; concentração inicial de 4-clorofenol 27,8 mg/L, pH 6,5.



**Figura 19:** Cinética de degradação do 4-clorofenol com nZVI sintetizada sem CMC.

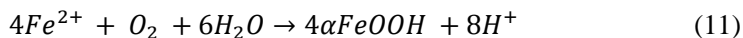


Dosagem de nZVI: 1g/L de nZVI; concentração inicial de 4-clorofenol 25,5 mg/L, pH 8,0.

As massas de nZVI utilizadas nos testes com e sem CMC variaram de acordo com o rendimento da síntese.

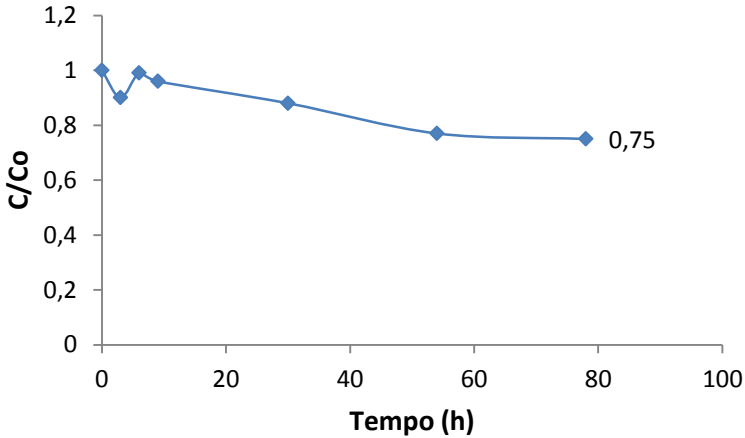
O pH do sistema reacional da Figura 19 medido no início da reação estava em 6 e aumentou para 8 após 7 horas de reação.

Um dos fatores que podem ter contribuído para a baixa redução é o aumento do pH do sistema, que Segundo Soeira (2007), leva a precipitação de hidróxidos de ferro, e em meio contendo  $O_2$  em excesso, ocorre também à precipitação de  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Estes precipitados podem depositar-se sob a superfície do metal, formando uma camada protetora, o que leva a passivação da mesma e, conseqüentemente a diminuição da reatividade do metal.



#### 4.4.3 Uso de nanopartículas sintetizadas com CMC na degradação redutiva do 4-clorofenol.

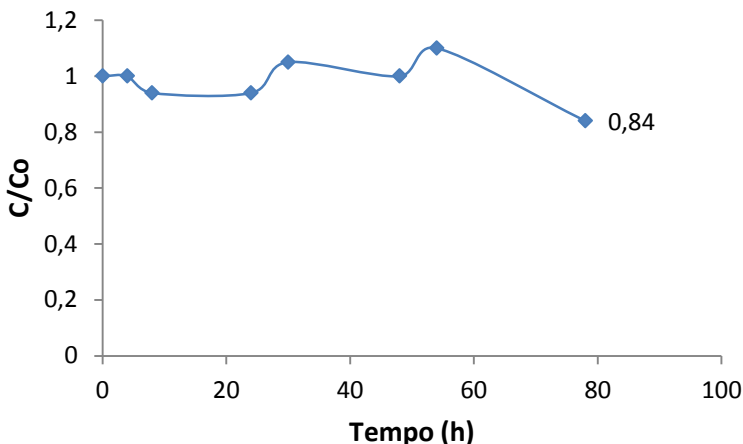
**Figura 20:** Concentração de 4-clorofenol com nZVI sintetizada com CMC.



Dosagem de nZVI: 1,25g/L de nZVI; concentração inicial de 4-clorofenol 31,45 mg/L, pH 6,5.

Com o material sintetizado com CMC obteve-se 25% de redução o que evidencia que o uso das nZVI com surfactantes proporcionam resultados melhores corroborando com o que tem sido reportado na literatura (YU-HAO, 2010; SUN, 2007; COMBA, 2009; FENG HE, 2010) sobre a menor agregação do material com o uso de suportes.

**Figura 21:** Concentração de 4-clorofenol com nZVI sintetizada com CMC.

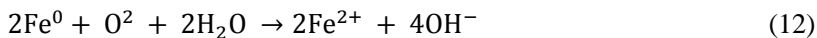


Dosagem de nZVI: 1,88g/L de nZVI; concentração inicial de 4-clorofenol 9,5 mg/L, pH 7.

Com o objetivo de reduzir a precipitação de hidróxidos de ferro que acontece em pH elevado reduziu-se este de 8 para 5 utilizando HCl 1M. Após 24 horas verificou-se um aumento do pH para 7.

Diante dos resultados expostos percebeu-se uma redução de 16% na Figura 21.

A semi-reação catódica, sob condições aeróbias, tem como aceptor de elétrons a molécula de oxigênio. Neste caso, a reação com  $Fe^0$  produzirá somente  $OH^-$  e não  $H_2$ . Conforme equação:



Como o sistema não foi tamponado ocorreu um aumento no valor do pH. A oxidação de  $Fe^{2+}$  pelo  $O_2$  também leva à formação de hidróxidos de ferro que podem eventualmente formar uma camada superficial no metal e inibir sua dissolução.

**Quadro 3:** Resumo dos testes de degradação realizados com o contaminante 4-clorofenol.

<b>Nanofer 25S</b>				
nZVI	4-clorofenol	% (redução)	pH	
0,81g/L	16,5mg/L	10	8,0 *	Manteve-se em 8
1,35g/L	12,0mg/L	53	6,0	pH inicial era 7 baixou-se para 5 e após 24h, estabilizou-se em 6,0
<b>nZVI sem CMC</b>				
nZVI	4-clorofenol	% (redução)	pH	
1,25g/L	27,8mg/L	7	6,5 *	Manteve-se entre 6 e 7.
1,00g/L	25,5mg/L	4	8,0 *	pH inicial era 6 Aumentou para 8 após 7h de reação e estabilizou-se em 8,0
<b>nZVI com CMC</b>				
nZVI	4-clorofenol	% (redução)	pH	
1,25g/L	31,45mg/L	25	6,5 *	Manteve-se após 18h de reação
1,88g/L	9,5mg/L	16	7,0	pH inicial era 8 baixou-se para 5 e após 24h, estabilizou-se em 7,0

\* Não realizou-se correção do pH somente medição.

O 4-clorofenol é um composto de difícil degradação, pois é rico em elétrons, o que dificulta o processo de redução. Além disso, vários fatores podem contribuir para as baixas taxas de redução como: a passivação do ferro, a agregação das nanopartículas que por sua característica magnética podem formar aglomerados que diminuem a superfície de contato, a presença de oxigênio pois com o uso de agitadores aumenta-se mais a concentração de oxigênio dissolvido, o aumento do pH que ocorre em sistemas não tamponados.

Porém com o uso de surfactantes é possível obter resultados melhores devido a melhor dispersão das nZVI.

Para aplicação em águas subterrâneas é uma tecnologia promissora que tem resultados significativos com os organolcorados de cadeia aberta e quando injetado em águas subsuperfície não necessita controlar parâmetros como em outros métodos de tratamento. O uso de CMC ajuda na dispersão do material e possui a característica de ser fisiologicamente inerte, e não tóxico. Devido a isso tem muitas aplicações em indústrias alimentícias e farmacêuticas.

#### 4.5 RESULTADO DO ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERI (SISTEMA MICROTOX®)

Utilizou-se a amostra comercial NANOFE25S para realização do ensaio de toxicidade.

Na tabela 3 são apresentados os dados das concentrações efetivas (CE) das soluções analisadas.

**Tabela 3:** Valores de CE<sub>20</sub> e CE<sub>50</sub> (em mg/L) com intervalo de confiança para o organismo-teste (*Vibrio fischeri*) após 15 min de exposição.

	CE <sub>20</sub> (mg/L)	CE <sub>50</sub> (mg/L)
<b>4-clorofenol</b>	0,0112 (0,00-0,03)	0,0224 (0,01-0,06)
<b>4-clorofenol + nZVI</b>	0,0540 (0,02 – 0,12)	0,18 (0,08 – 0,39)
<b>Controle</b>	1500,05 (715,85-3143,32)	3328,91 (1588,61-6975,66)

Fonte:UFSC - LEMA

Quanto maior a toxicidade da amostra, menor será sua CE. Dessa forma, fica evidente que a degradação do 4-clorofenol foi acompanhada da diminuição da toxicidade do meio, uma vez que suas CE<sub>20</sub> e CE<sub>50</sub> após o tratamento com nZVI são maiores.

Outra forma de avaliar a toxicidade é em termos de unidades tóxicas (UT):

$$UT = 100/CE_{50}$$

A partir dessa medida, fica mais fácil expressar a eficiência do tratamento do 4-clorofenol com nZVI, como mostra a tabela a seguir.

**Tabela 4:** Unidades tóxicas e eficiência obtida na redução da toxicidade aguda do 4-clorofenol após tratamento com catalisador nZVI

UT sem catalisador	UT com catalisador	Eficiência
<b>8,50</b>	<b>0,85</b>	<b>90%</b>

\*UT – unidades tóxicas

Verificou-se que as nZVI apresentaram uma eficiência de 90% na redução de toxicidade, indicando que mesmo com uma redução baixa nas concentrações do 4-clorofenol seu uso precisa ser melhor investigado.

Após o levantamento de várias fontes de pesquisa, (DIAO, 2009; KARN, 2009; KHARA, 2010; QINGGUO, 2008; ROBERT, 2010) ficou claro que até o momento não existem razões significativas para formar uma base que classifique as nZVI como risco evidente para o meio ambiente, apesar de a maior parte dos critérios mais graves como: potencial de persistência, bioacumulação e toxicidade serem na maioria dos estudos desconhecidos.

## 5. CONCLUSÕES

Para se obter qualidade em termos de tamanho do material, durante a realização da síntese alguns fatores devem ser levados em consideração como: temperatura, agitação, tempo, pH pois estes influenciam o processo de nucleação e retardam o crescimento do grão.

Como as nZVI são altamente instáveis, a ausência do contato com o ar atmosférico foi minimizada tanto quanto possível utilizando nitrogênio durante o processo de síntese.

O processo utilizado possui baixo custo de produção e utiliza reagentes de fácil acesso, porém para chegar à metodologia utilizada muitos testes foram necessários até que se chegasse à comprovação da formação do ferro zero valente pela técnica de DRX.

O uso do suporte CMC dificultou o processo de síntese das CnZVI visto que é um material de difícil diluição e tornou trabalhoso o processo de filtração: por ser um polímero, a passagem pela membrana ficou muitas vezes obstruída. Mas conseguiu-se um indicativo de afastamento das nZVI, por estabilização estérica, conforme demonstrado nos resultados obtidos do MET.

A pesquisa realizada demonstrou que as nZVI, até o momento não representam risco biológico ao meio ambiente. Porém mais estudos são necessários para assegurar seu uso.

O processo redutivo do 4-clorofenol com as nZVI mostrou-se lento e de difícil degradação, porém por ser um composto de difícil degradação os valores encontrados de 53% com a amostra comercial e 25% com as CnZVI representam um resultado significativo e demonstram melhores resultados quando comparado com o material sintetizado sem CMC.

O pH do sistema demonstrou ser um parâmetro importante a ser controlado, pois a reação de síntese das nZVI provoca um aumento no pH do sistema, sendo mais pronunciado no meio aeróbio, e este aumento pode ocasionar a passivação do metal diminuindo sua reatividade.

Como alternativa sugere-se que mais pesquisas sejam realizadas para padronizar a síntese de modo que os parâmetros de interferência nas características das nZVI possam ser melhor controlados, e é necessário mais estudos com o uso de surfactantes a fim de obter resultados que levem a melhora na dispersão das nanopartículas.

No entanto, é opinião dos autores que é necessária uma investigação sistemática sobre o transporte ambiental, destino e ecotoxicidade para superar as crescentes preocupações e o medo no uso

ambiental dos nanomateriais, e minimizar qualquer impacto não intencional.



## REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12713: **Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Aguda – Método de Ensaio com daphniaspp (Cladocera, Crustácea)**. Rio de Janeiro: p. 17. 2004.

ARRUDA, Tatiana Langbeckde; JARDIM W. F., **Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de Fenton**. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 7, 2007.

BITTERCOURT Schmidt C. A. **Remediação *in situ* de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (napls)** Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ VoL. 1, 2010.

BERGER, C. **Degradação fotocatalítica de 4-clorofenol em meio aquoso utilizando catalisadores modificados de dióxido de titânio**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina. 2011.

CETESB, **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. Relatório sobre Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. Apêndice A. 2009.

CLARKE, A. R. e EBERHARDT, C. N., **Microscopy Techniques for Material Science**. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC 2002.

COMBA, Silvia. **Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum**. *Water research* 43, 3717-3726. 2009.

CRANE R.A., M. Dickinsona, I.C. Popescub, T.B. Scott, **Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water**, *Water Research*, Vol. 45, Issue 9, p. 2931–2942, 2011.

DIAO, M. YAO, M. **Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes**, *Water Res.* 43, p. 5243–5251. 2009.

ELIJAH J. Petersen, Roger A. Pinto, Xiangyang Shic, Qingguo Huange. **Impact of size and sorption on degradation of trichloroethylene and polychlorinated biphenyls by nano-scale zerovalent iron.** *Journal of Hazardous Materials* Vol 243, p. 73– 79, 2012.

EMBRAFARMA **CMC-Na Carboximetilcelulose de sódio** Disponível em<<http://www.embrafarma.com.br/novo/modules/pdf/d395771085aab05244a4fb8fd91bf4ee.pdf>> Acesso em 27 jul 2013.

FENG HE, Dongye Zhao, Chris Paul. **Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones.** *WaterResearch*, Vol 44, p. 2360-2370, 2010.

FLORES, A. V. et al. **Organoclorados: um problema de saúde pública** *Ambiente & Sociedade*. Vol. 7 n°. 2 jul./dez. 2004.

FRANCO, A. P. **Caracterização estrutural e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana *innatura* e impregnada com zeólita**, Dissertação de Doutorado da Universidade Federal do Paraná, 2009.

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

GILLHAM, R.W. e O'HANNESIN, S.F, **Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron**, *Ground Water*, Vol.32, p. 958-967, 1994.

GOMES, M. A. **Propriedades ópticas e estruturais dos nanocristais de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puros e dopados com Eu<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>**, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Sergipe, 2010.

HUGUL, M., Apak, R., Demirci, S., **Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols**, *J. Hazard.Mater.* Vol.77. p.193-208, 2000.

INSTRUTÉCNICA – **Instrumentação para pesquisa e indústria.** Disponível em <http://www.instrutec.com.br/produtos/particulas/Difracao.html>. Acesso em 20 nov. 2014.

KARN B. Todd Kuiken, Martha Otto, **A nanotecnologia e a remediação *in situ*: uma revisão dos benefícios e riscos em potencial.** *Environ Health Perspect* 117, p. 1823-1831, 2009.

KHARA D. Grieger, Annika F., Nanna B. Hartmann, Eva Eriksson, Poul L. Bjerg, Anders Baun, **Benefícios ambientais e riscos das nanopartículas de ferro zero valente (nZVI) para remediação *in situ*: mitigação de risco ou trade-off?** *Journal of Contaminant Hydrology* 118, p. 165–183, 2010.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações.** Florianópolis: FATMA / GTZ, p. 289, 2004.

LIENDO, M. A. **Utilização de partículas de ferro para remoção de Al, Cu e Ni em soluções sintéticas.** Dissertação de Doutorado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2012.

LOWRY, G. V. Johnson, K. M. **Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nano scale zero valent iron in a water/methanol solution.** *Environmental Science & Technology*. Vol 38 p. 5208-5216, 2004.

NANOIRON, FUTURE TECHNOLOGY. Disponível em <http://www.nanoiron.cz/en/products>. Data de acesso 27 out. 2014.

PANTA, Priscila Chaves **Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, 2013.

PERA-Titus M.; García-Molina V.; Baños M.A.; Giménez J.; Esplugas S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 47 p. 219-258, 2004.

PEREIRA, I. **Estudo da degradação do 2-clorofenol através de processos oxidativos avançados.** Dissertação de Mestrado do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, 2008.

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

PETER, Jaffé. **Gerenciamento de contaminações por solventes clorados.** Manual para levantamento, investigação, avaliação e remediação de contaminações de solo e água subterrânea por solventes clorados na indústria metalúrgica / eletroeletrônica. 250 p., 2008.

QINGGUO, Huang e XIANGYANGSHI. **Tunable Synthesis and Immobilization of Zero-Valent Iron Nanoparticles for Environmental Applications.** *Environ. Sci. Technol.* 42, 8884–8889, 2008.

RIBEIRO, Bruno. et al. **Determinação da Concentração Micelar Crítica de Surfactantes (CMC) usando a Técnica de Espalhamento de Luz Ressonante (RLS)** Sociedade Brasileira de Química ( SBQ) Universidade do Vale do Paraíba / Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, 2007.

ROBERT J. Barnes, et al., **The impact of zero-valent iron nanoparticles on a river water bacterial community** *Journal of Hazardous Materials* 184, p. 73–80, 2010.

SILVA Magalhães L. M. e CORTEZ Campos A. F. **Aplicação da Nanotecnologia Como Técnica e Controle, Monitoramento e Remediação da Poluição Química da Água** Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Programa de Pós-Graduação em Biociências Forenses, 2011.

SILVA, M.V.C. et al., **Remoção de 4-clorofenol de soluções aquosas empregando argilas pilarizadas: ação combinada de hidredescloração catalítica e Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio** *Scientia Plena*, Vol 10. 2014.

SOEIRA, L. S. **Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos.**

Dissertação de Mestrado da Universidade de São Paulo. Instituto de Química, 2007.

SOUZA M. G. Oliveira de, **Utilização de nanopartículas de ferro na remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos**, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

SUN, Y. P., LI, X. Q., Zhang, W. X., Wang, H. P. **A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles**, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. EngAspects*. Vol. 308, p. 60-66, 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B. e JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno Temático**. Vol. 3 Instituto de Química, UNICAMP. Campinas, 2004.

TORRES, J.P.M. **Ocorrência de micropoluentes orgânicos (organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em sedimentos fluviais e solos tropicais**. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.

USEPA. Environmental Protection Agency, **Toxic Substance Control Act**. 1976.

VIEIRA, G. B. **Uso de Nanopartículas de Ferro Zerovalente na Remediação de Solos Contaminados com Azul de Metileno**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina. 2014.

WANG Q, Snyder S, Kim J, Choi H. **Aqueous ethanol modified nanoscale zero valent iron in bromated reduction: synthesis, characterization, and reactivity**. *Environ Sci Technol*. Vol 43 p. 3292–9, 2009.

WANG, C. B; ZHANG, W.X. **Synthesizing nanoscale iron nanoparticles for rapid and complete dechlorination of TCEs and PCBs**. *Environ.Sci. Technol*. Vol. 31 p. 2154-2156, 1997.

YU-HAO Lin, Hui-Hsin Tseng, Ming-Yen Wey, Min-Der Lin, **Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and**

**transport in porous media**, *Science of the Total Environment* 408, p. 2260–2267, 2010.

YUAN-PANG Sun, Xiao-Qin Li, Wei-Xian Zhang , H. Paul Wang. **A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 308, 60–66, 2007.

ZAZO, J. A. et al., **Evolution of ecotoxicity upon fenton's oxidation of phenol in water**. *Journal of Environmental Science & Technology*, Vol. 41, n. 20 p. 7164-7170, 2007.

ZHANG, W., **Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview**. Lehigh University-USA. *Journal of Nanoparticle Research*. Vol.5, p.323-332, 2003.

ZHOU, H. e SMITH, D. W., **Advanced Technologies in water and wastewater treatment**. *Journal of Environmental and Science*, Vol. 1, n. 4, p. 247-264, 2002.