

UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO NA REMEDIAÇÃO DE
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS

Milena Gouveia Oliveira de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Marisa Bezerra de Melo Monte, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2007

SOUZA, MILENA GOUVEIA OLIVEIRA DE

Utilização de Nanopartículas de Ferro na
Remediação de Águas Subterrâneas
Contaminadas por Compostos Orgânicos [Rio
de Janeiro] 2007

XIV, 53 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, COPPE.

1. Nanopartículas de ferro
2. Remediação Ambiental
3. Águas subterrâneas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“Toda ciência seria supérflua, se a aparência exterior e a essência das coisas coincidissem diretamente”.

Karl Max

Aos meus pais José Lenaldo e Raimunda e aos meus irmãos Michelle e Matheus.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a oportunidade de estar vivendo essa vida e por ter colocados pessoas especiais em meu caminho.

Aos meus pais, Lenaldo e Raimunda, por estarem sempre do meu lado me incentivando e apoiando em todas as decisões e momentos da minha vida e aos meus irmãos Michelle e Matheus que são a base da minha existência.

Ao meu orientador Prof. José Farias de Oliveira, gostaria de agradecer não só por sua orientação, mas também pela amizade e pelos ensinamentos transmitidos durante a execução do trabalho.

Aos colegas do Laboratório, Edgard Suzano, Marcelo Oliveira, Thiago Moraes, Jean Louzada e Priscila Zidan, pela ajuda prestada durante a realização do trabalho e, de modo especial, a Mariana Brum pela amizade e contribuições.

Ao programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, onde foi realizado este trabalho. A todos os professores, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos técnicos, João Augusto, Aline do “Malvern” e a Carla do “MET”, pela ajuda nas análises.

Aos meus companheiros de residência, Emanuel Junior, Juan Carlos, e em especial à minhas queridas amigas Iranildes Santos e Maria Diaz, por terem convivido comigo durante todo esse tempo, pelo apoio e amizade vocês são especiais.

Aos meus queridos amigos, Juliana e Luciana Henrique, Maira Lemos, Márcia Beatriz, Luciana Bitencourt e Marcus, que mesmo a distância me deram força e incentivo para continuar, obrigada pela amizade e amor de vocês.

A toda a minha família (tios, primos e avó) que me apoiaram e torceram pelo meu sucesso, em especial aos meus primos Cíntia, Kamila, Priscilla e Gefersson pela atenção especial.

Aos meus amigos “irmãos”, Cristiane Xavier, Rogério Pagano e Euler Araújo, pelo apoio incondicional, amizade e companheirismo de sempre.

A Bruno Mendonça pelas palavras de amor, carinho e amizade que estiveram sempre presentes e me deram forças para concluir meu trabalho.

Aos meus amigos extensão da minha família, Ana Angélica, Alysson Bueno, Carla Barbato, Clesianu Rodrigues, Fernanda Arruda, Felipe Pombo, Ingrid Russoni, Jefferson Oliveira, Ledjane Sobrinho e Sinara Borborema por estarem sempre do meu lado tanto nos momentos felizes quanto nos tristes me ajudando e contribuindo para a conclusão do meu trabalho, amo vocês.

Aos meus amigos, Mônica Marroig, João Carlos, Marko Cromwel e Nilson Ferreira, a amizade de vocês fizeram a diferença e a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização do meu trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS

Milena Gouveia Oliveira de Souza

Março/2007

Orientador: José Farias de Oliveira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estudos recentes têm demonstrado a importância potencial das nanopartículas de ferro na remediação ambiental. Contudo, são necessários estudos mais detalhados para quantificar parâmetros que influenciam o processo de síntese das nanopartículas, a degradação dos compostos orgânicos e o comportamento destes nos aquíferos.

No presente trabalho foi estudado a eficiência das nanopartículas de ferro na degradação de compostos orgânicos. O corante Orange 6 foi selecionado como contaminante orgânico e o diâmetro médio das partículas de ferro produzidas foi 78 nm. Nos experimentos de degradação alguns parâmetros como pH, concentração de ferro metálico, tempo de contato e tamanho das partículas foram avaliados. Estudos de potencial zeta do quartzo na presença dos íons Fe^{2+} e do corante foram realizados para verificar a aplicação deste processo de degradação nos aquíferos.

Os resultados obtidos mostraram que 98% do corante foi degradado pelas nanopartículas de ferro em apenas 30 minutos de contato. Os resultados de potencial zeta indicam que as interações dos íons Fe^{2+} e do corante com o quartzo devem ser consideradas nas aplicações ambientais.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

UTILIZATION OF IRON NANOPARTICLES IN THE REMEDIATION OF GROUNDWATER CONTAMINATED WITH ORGANIC COMPOUNDS

Milena Gouveia Oliveira de Souza

March/2007

Advisor: José Farias de Oliveira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Recent studies have demonstrated the potential importance of iron nanoparticles in the environmental remediation. However, more detailed studies are necessary to quantify parameters which influence the nanoparticles synthesis, the degradation of organic compounds and their behavior in the aquifer.

The efficiency of the iron nanoparticles in the degradation of organic compounds was studied in the present work. The Orange 6 dye was selected as the organic contaminant and the mean diameter of the iron particles produced was 78 nm. In the degradation experiments some parameters were evaluated such as pH, the metallic iron concentration, contact time and particles size. In order to verify the usefulness of this degradation process in the aquifer, zeta potential studies of quartz were performed in the presence of ferrous ions and of the dye.

The results obtained showed that 98% of the dye was degraded by the iron nanoparticles in only 30 minutes of contact. The zeta potential results indicate that the interactions of ferrous ions and of the dye with quartz must be considered in the environmental application.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	5
REVISÃO DA LITERATURA	5
2. 1 – Remediação Ambiental.....	5
2. 2 – As Indústrias Têxteis	7
2. 3 – O Uso de Ferro na Remediação Ambiental	9
a) Aspectos Gerais	10
b) Barreiras Reativas	16
c) Nanopartículas e Sua Influência na Qualidade das Águas	17
CAPÍTULO 3	20
MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3. 1 – Materiais	20
3. 2 - Métodos.....	21
a) Produção e Caracterização das Nanopartículas.....	21
b) Ensaios de Degradação	23
CAPÍTULO 4	26
RESULTADOS	26
4.1 – Processo de síntese das nanopartículas de ferro	26
4.2 – Ensaios de degradação do corante Orange 6	29
I - Ensaios preliminares com a solução do corante Orange 6.....	29
II - Ensaios de degradação do corante Orange 6	32

a) Efeito da quantidade de ferro e tempo de contato na taxa de degradação do composto Orange 6	32
b) Influência do pH do processo de degradação.....	35
c) Influência do tamanho de partícula no processo de degradação	36
4.3 – Ensaio de Potencial Zeta	38
CAPÍTULO 5	41
DISCUSSÃO	41
5.1 – Processo de síntese das nanopartículas de ferro	41
5.2 – Ensaio de degradação do corante Orange 6	41
5.3 – Ensaio de Potencial Zeta	44
CAPÍTULO 6	47
CONCLUSÕES.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Rotas básicas da desalogenação de compostos organoclorados na presença de ferro metálico (MATHESON e TRATNYEK, 1994).....	13
Figura 2.2. Mecanismo de degradação do corante alaranjado ácido II pelo Fe ⁰ sob condições anaeróbias (PEREIRA e FREIRE, 2005).	15
Figura 2.3. Mecanismo de degradação do corante alaranjado ácido II pelo Fe ⁰ sob condições aeróbias (PEREIRA e FREIRE, 2005).....	15
Figura 2.4. Barreira permeável utilizada na remediação de águas subterrâneas. (PEREIRA e FREIRE, 2005).	16
Figura 2.5. Representação da injeção de nanopartículas de ferro para a remediação <i>in situ</i> de águas subterrâneas (ZHANG, 2003).....	19
Figura 3. 1. Sistema utilizado para a síntese das nanopartículas de ferro (SUN <i>et al.</i> , 2006).....	22
Figura 3. 2. Esquema ilustrativo dos ensaios de degradação do corante Orange 6 pelo Fe ⁰	24
Figura 4. 1. Distribuição granulométrica das partículas de ferro sintetizadas com a solução de FeCl ₃ (0,05M) em pH = 2,0 e temperatura de 25°C.	27
Figura 4. 2. Distribuição granulométrica das partículas sintetizadas com a solução de FeCl ₃ (0,05M) em pH = 3,0 e temperatura de 25°C.	28
Figura 4. 3. Distribuição granulométrica das partículas de ferro sintetizadas com a solução de FeCl ₃ (0,05M) em pH = 3,0 e temperatura de 10°C.	28
Figura 4. 4. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, das partículas produzidas em pH = 3,0 e temperatura de 10°C.	29

Figura 4. 5. Espectro de absorvância do corante Orange 6, nas concentrações de 5ppm (a), 10ppm (b), 15ppm (c) e 20 ppm (d) em pH = 2,0 em função do comprimento de onda.	30
Figura 4. 6. Curva de calibração do corante Orange 6, em função das concentrações da solução no pH = 2,0 em comprimento de onda 383 nm.	30
Figura 4. 7. Espectro de absorvância do corante Orange 6, nas concentrações de 5ppm (a), 10ppm (b), 15ppm (c) e 20 ppm (d) em pH = 5,0 em função do comprimento de onda.	31
Figura 4. 8. Curva de calibração do corante Orange 6, em função das concentrações da solução no pH = 5,0 em comprimento de onda 430 nm.	31
Figura 4. 9. Variação da degradação do corante Orange 6 com a quantidade de ferro (10 µm) adicionada a 100 mL de solução do corante (10 ppm) em pH = 4,0.	33
Figura 4. 10. Variação da degradação do corante Orange 6 com o tempo de contato de 0,2 g de ferro (10 µm) adicionado a 100 mL de solução do corante (10 ppm) em pH = 4,0.	33
Figura 4. 11. Amostras da solução do corante: (I) Antes da adição do ferro (10µm) e (II) Depois do processo de degradação.	34
Figura 4. 12. Etapas do processo de degradação do corante com o tempo de contato entre a solução e as partículas de ferro 10 µm (0, 21, 48 e 116 h respectivamente).	34
Figura 4. 13. Degradação do corante Orange 6 em função do pH da solução 5 ppm (0,3 g de partículas de ferro 10 µm para 100 mL da solução do corante).	35
Figura 4. 14. Degradação do corante Orange 6 com o tempo de contato entre a solução do corante (5 ppm) e as partículas de ferro 10 µm (0,3 g /100 mL).	36

Figura 4. 15. Degradação do corante Orange 6 na concentração de 5 ppm em diferentes valores de pH utilizando-se partículas de ferro de diâmetro 78 nm e 10 μ m, após 30 minutos de contato.....	37
Figura 4. 16. Absorbância em função do comprimento de onda para o corante Orange 6. (a) antes e (b) depois do tratamento com as partículas de ferro metálico (78 nm).....	38
Figura 4. 17. Variação do Potencial Zeta do quartzo com a concentração do corante Orange 6 em pH = 6,0 depois de 20 horas de condicionamento.	39
Figura 4. 18. Variação do Potencial Zeta do quartzo com a concentração do corante Orange 6 em pH = 8,0, após 20 horas de condicionamento.	39
Figura 4. 19. Variação do Potencial Zeta do quartzo na presença e ausência dos íons Fe ²⁺	40
Figura 4. 20. Mecanismo proposto para a adsorção do poluente (Orange 6) na superfície do quartzo.	45
Figura 4. 21. Diagrama das concentrações dos íons Fe ²⁺ versus pH (FUERSTENAU <i>et al.</i> 1984).....	45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição da água na Terra (GRASSI, 2001).....	3
Tabela 2: Fórmulas estrutural e molecular do composto orgânico utilizado.....	21

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural mais importante e imprescindível na manutenção dos ecossistemas do planeta, sendo o seu volume total de aproximadamente 1,35 bilhões de Km³. Apesar da enorme quantidade de água existente na terra, apenas 2,7% é água doce e desse total uma porcentagem alta (22,3%) encontra-se no subsolo, formando os recursos hídricos subterrâneos como mostra a Tabela 1 (GRASSI, 2001).

No Brasil, as reservas de águas subterrâneas são estimadas em 112.000 Km³. Um grande volume dessas águas é destinado ao abastecimento público. A maioria das cidades do Maranhão, São Paulo e Piauí são abastecidas com águas subterrâneas. Essas águas constituem-se uma fonte de suprimento permanente para varias cidades do Brasil (CETESB, 2002).

A formação das águas subterrâneas se dá pela infiltração de águas superficiais através dos poros e vazios existentes nas rochas. A taxa de infiltração da água no solo depende de sua porosidade, cobertura vegetal, topografia do terreno e tipos de chuvas.

As características químicas das águas subterrâneas dependem dos meios através dos quais elas percolam, dos tipos de rochas drenadas e dos produtos das atividades humanas. Quando ao longo de seu trajeto existem áreas onde se desenvolvem algumas atividades agrícolas, a qualidade da água pode ser fortemente influenciada pelos produtos químicos utilizados. A coloração da água varia como consequência das substâncias dissolvidas e sua temperatura é constante ao longo do ano, pois não sofre influência das variações climáticas que ocorrem na atmosfera.

A presença de uma camada de solo sobrejacente aos depósitos de água subterrânea atua como filtro físico e químico, tornando esta fonte de recursos hídricos mais protegida em relação aos processos de poluição. No entanto, essas águas possuem uma circulação muito lenta. Como consequência, quando um aquífero apresenta certo nível de contaminação, essa poluição permanece por um longo tempo. Mesmo sendo um recurso renovável poucos aquíferos podem suportar enormes e indefinidas taxas de extração. Para assegurar suprimentos de águas subterrâneas a extração de água nunca deve exceder sua recarga natural.

O Brasil possui aproximadamente 12% da água doce disponível no mundo, mas devido às alterações geoclimáticas essa disponibilidade poderá ser alterada. As atividades humanas vêm provocando um grande impacto nos ecossistemas aquáticos. Nas proximidades de áreas industriais, por exemplo, existem vários problemas relacionados à qualidade das águas que estão associados principalmente aos efluentes industriais e vazamentos de depósitos de combustíveis. Nas áreas onde se desenvolvem algum tipo de agricultura a qualidade das águas pode ser influenciada por herbicidas, pesticidas e adubos químicos (PEREIRA e FREIRE, 2005).

A presença de compostos orgânicos que possuem alta toxicidade nas águas, principalmente quando destinadas ao abastecimento público é um problema. Os hidrocarbonetos halogenados são muito encontrados nas águas subterrâneas. Essa contaminação provém principalmente das indústrias de plásticos, solventes e pesticidas.

Os metais pesados como chumbo, arsênio, cádmio, estanho, cromo, zinco e cobre também são perigosos. Devido a sua vasta aplicação em indústrias de pigmentos, laminação de metais, esmaltes, tintas, corantes, medicamentos e pesticidas eles aportam em sistemas aquáticos por várias fontes e espécies diferentes.

Os efeitos cumulativos de rejeitos e efluentes tóxicos lançados pelas indústrias no solo e rios são fatores de degradação ambiental que podem afetar as águas subterrâneas.

Tabela 1: **Distribuição da água na Terra (GRASSI, 2001).**

TIPO	OCORRÊNCIA	VOLUME	
		Km ³	%
ÁGUA DOCE	RIOS	1.250	0,0001
	LAGOS	124.950	0,009
	SUBTERRÂNEA	8.396.640	0,615
ÁGUA DOCE	GELEIRAS	29.155.000	2,14
ÁGUA SALGADA	OCEANOS	1.320.305.000	97,24
	MARES SALINOS	104.125	0,008
VAPOR DE ÁGUA	ATMOSFERA	12.911	0,001
TOTAL		1.358.099.876	100

Uma das agressões mais impactantes aos recursos hídricos é a falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos que são constantemente despejados nos corpos d'água.

Atualmente já existem vários processos de prevenção sendo utilizados pelas indústrias. A maioria delas faz um pré-tratamento envolvendo adsorção, coagulação e precipitação e em seguida um tratamento biológico com lodo ativado. No pré-tratamento descrito, verifica-se que não há destruição dos poluentes. No entanto, o tratamento biológico é capaz de remediar vários compostos orgânicos poluentes. Embora este processo apresente um grau de degradação muito eficiente, existem alguns

inconvenientes na sua utilização, pois requer um monitoramento das condições de pH e temperatura, necessitando ainda de uma grande área para instalação. Esses processos são suscetíveis à composição do efluente e produzem um grande volume de lodo ativado, além disso, alguns compostos como os organoclorados e nitroaromáticos não são degradados efetivamente (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002 e FREIRE *et al.*, 2000).

É neste cenário que o uso do ferro de valência zero surge como uma técnica alternativa para remediar águas e solos contaminados. Existem relatos, na literatura especializada, sobre o uso deste metal na degradação de vários contaminantes que foram realizadas com sucesso. Contudo, são ainda necessários estudos mais detalhados sobre fatores que influenciam a reatividade das partículas de ferro e parâmetros que possam acelerar o processo de degradação, garantindo assim uma melhor qualidade dos recursos hídricos. Estes foram, portanto, os objetivos do presente trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Remediação Ambiental

A contaminação das águas subterrâneas pode ocorrer tanto por compostos inorgânicos quanto por orgânicos. Os principais compostos inorgânicos que ameaçam a integridade dos recursos hídricos são basicamente os metais pesados, como o Cr (VI) e o Pb (II), provenientes de indústrias químicas e farmacêuticas, de usinas siderúrgicas, indústrias de fertilizantes, além das atividades de mineração. A ocorrência de contaminantes orgânicos nas águas subterrâneas é muito comum devido ao descarte excessivo desses compostos pelas indústrias e sua resistência aos processos de degradação bióticos e abióticos sob condições naturais na sub-superfície.

As indústrias têxteis, de produtos eletrônicos, compostos petroquímicos e papelarias são consideradas grandes produtoras de efluentes com alta carga orgânica e pouca biodegradabilidade.

Cidades como Americana–SP e Toritama–PE são exemplos de grandes centros industriais têxteis que possuem a sua disposição muitos corantes, usados na etapa de tingimento, causadores de problemas ambientais por serem descarregados nos corpos d'água. Cerca de 60% destes corantes fazem parte da classe dos azocorantes (-N=N-) e de acordo com alguns estudos, os azocorantes interferem nos ciclos biológicos da biota aquática, nos processos de fotossíntese e na oxigenação dos corpos d'água por possuírem alta toxicidade e potencial carcinogênico (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002).

Os compostos organoclorados, que estão presentes em muitos pesticidas e nos solventes utilizados pelas indústrias de produtos eletrônicos e papeleiras, são outros contaminantes que despertam à atenção dos pesquisadores por possuírem uma alta toxicidade (FREIRE *et al.*, 2000). Devido à vasta ocorrência destes compostos poluentes em águas subterrâneas, muitas pesquisas estão focando seus objetivos na busca de novos métodos de degradação.

Muitos dos processos de remediação utilizados, como os biológicos e os processos oxidativos avançados (POAs), não possuem a versatilidade necessária para sua aplicação. Apresentam freqüentemente limitações tais como: a necessidade de adição contínua de reagentes e o controle do pH, temperatura e concentração de oxigênio. É necessário ainda o emprego de reatores específicos para manter as condições ideais à manutenção microbiana (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002).

Os procedimentos, atualmente utilizados na remediação das águas subterrâneas, são os de bombeamento da água contaminada para a superfície e posterior tratamento da mesma “Pump and Treat” (GILLHAM e O’HANNESIN, 1994). Esses procedimentos, no entanto, na maioria das vezes geram apenas uma transferência de poluentes e não sua degradação.

Com o objetivo de desenvolver métodos de remediação mais eficazes, alguns pesquisadores voltaram sua atenção para o fato de que os materiais metálicos podem ter seu processo de corrosão acelerado devido à presença de compostos orgânicos em meio aquoso, ocasionando desta forma a degradação destes compostos (GILLHAM e O’HANNESIN, 1994). Assim, quando os metais se oxidam em presença de contaminantes organoclorados, como o tricloroetano ou tetracloreto de carbono entre outros, essas moléculas orgânicas são capturadas na reação e degradadas em compostos de carbono menos tóxicos (MATHESON e TRATNYEK, 1994).

2.2 – As Indústrias Têxteis

O aumento do crescimento populacional e das atividades industriais têm tornado os problemas ambientais cada vez mais críticos. Podemos observar isto através das alterações na qualidade do solo, ar e principalmente água.

A contaminação das águas é um dos grandes problemas na atualidade, pois ela vem se tornando um recurso natural cada vez mais escasso, estando desta forma incluída na lista dos bens mais caros e preciosos para a sobrevivência da humanidade.

Dentre os principais geradores de efluentes estão as indústrias têxteis que são umas das mais importantes no Brasil, sétimo parque industrial do mundo, utilizando cerca de 150 litros de água por quilo de tecido produzido (ABIT, 2005). No Brasil aproximadamente 75% das indústrias têxteis estão localizadas na região Sul, Sudeste e Nordeste. Seus efluentes são altamente coloridos devido à presença de corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento.

O uso de corantes tem mais de 4000 anos, eles eram inicialmente obtidos de fontes naturais até William Henry, químico inglês, sintetizar o primeiro corante sintético (*Mauve*) em 1856. Atualmente mais de 90% dos corantes utilizados são sintéticos e são mais de oito mil compostos diferentes sendo vendidos, tanto orgânicos quanto inorgânicos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes sintéticos são bastante utilizados na indústria gráfica, fotográfica, como aditivos em derivados de petróleo e principalmente nas indústrias têxteis. Anualmente no Brasil são utilizadas 26.500 toneladas de corantes e pigmentos. Dentre estes compostos estão os azocorantes, que se caracterizam pela presença de um ou mais grupos cromóforos (-N=N-) e representam cerca de 60% da produção sendo extensamente usado na etapa de tingimento das fibras.

Aproximadamente 15% da produção mundial de corantes são perdidas para o meio-ambiente durante as etapas de processamento, síntese e aplicação, ou seja, 1,20 toneladas por dia de efluentes são lançadas. Estes compostos provocam alterações em ciclos biológicos afetando os processos de fotossíntese, a poluição visual além do fato de serem, muitas vezes, carcinogênicos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Devido à conscientização da sociedade e a rigidez das leis ambientais, os pesquisadores estão interessados no desenvolvimento de métodos adequados para o tratamento dos efluentes têxteis. Alguns processos utilizados pelas indústrias têxteis para o tratamento de seus efluentes são baseados em adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, biodegradação, separação por flotação e/ou sedimentação.

Os processos de adsorção removem os corantes através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica e outros. Eles são efetivos para volumes em pequena escala, são lentos e não econômicos.

A técnica de coagulação/floculação tem sido utilizada com sucesso como tratamento terciário e pode ser aplicada antes da descarga nos reservatórios, tratando o efluente na fonte de saída. O inconveniente desta técnica é o acréscimo de resíduos potenciais no efluente.

Os métodos de degradação química baseados em reações oxidativas pelo cloro e ozônio são eficientes, podem ser usadas em grandes volumes de efluentes, mas apresentam um alto custo. Já a potencialidade de processos de eletrólise do corante tem diminuído devido ao fato de apresentar alto consumo de energia e produzir reações paralelas indesejáveis.

Alguns pesquisadores voltaram-se para o estudo de processos biológicos como o de um fungo, *Phanerochaete Chrysosporium*, que pode mineralizar parcial ou

totalmente uma variedade de poluentes. Alguns azocorantes foram mineralizados por este fungo e a capacidade de descoloração estava relacionada com a natureza dos grupos substituintes dos anéis aromáticos (SPADARO *et al.*, 1992). A descoloração total de uma amostra de efluente, simulada em laboratório, por este fungo foi observada em sete dias de tratamento (KIRBY *et al.*, 1995). Porém processos biológicos são susceptíveis à composição do efluente e produzem grande volume de lodo.

Devido à permanência do problema ambiental, com estes processos, os profissionais da área estão priorizando o estudo de novas alternativas para o tratamento adequado dos efluentes.

2.3 – O Uso de Ferro na Remediação Ambiental

O ferro é um elemento essencial encontrado praticamente em todos os seres vivos, ele cumpre variadas funções, está presente na hemoglobina e nosso organismo requer cerca de 0,01 mg diários.

O ferro é o quarto elemento químico mais abundante da crosta terrestre. Dentre os metais somente o alumínio é mais abundante. As propriedades químicas do ferro são inalteráveis à temperatura ambiente e quando exposto ao ar seco, mas em presença de ar úmido sofre oxidação transformando-se em óxido de ferro.

Os estados de oxidação do ferro, mais comuns, são +2 e +3. Através deles o ferro forma numerosos sais e complexos. Os óxidos mais conhecidos são: o óxido de ferro (II), FeO, óxido de ferro (III), Fe₂O₃ e o óxido misto Fe₃O₄.

A utilização do ferro metálico (Fe⁰) no tratamento *in situ* de plumas contaminadas por solventes clorados foi proposta inicialmente por GILLHAM e O'HANNESIN (1994). Estes autores observaram que os solventes hidrocarbonetos

halogenados são instáveis na presença de alguns materiais metálicos e que a degradação constatada se dá devido à desalogenação. Essas reações ocorrem na presença de aço, alumínio e ferro (WADLEY *et al.*, 2005).

Como o ferro é um dos elementos de fácil obtenção, baixo custo e efeito tóxico considerado irrelevante, suas aplicações ambientais têm sido aceitas por muitas agências reguladoras e seu emprego tem merecido destaque. Em alguns testes laboratoriais limalhas de ferro, retiradas de sucatas industriais, foram utilizadas na redução de solventes clorados. O processo mostrou-se rápido e eficaz (GILLHAM e O'HANNESIN, 1994).

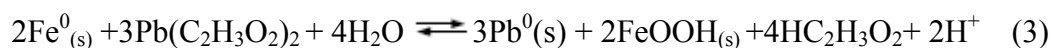
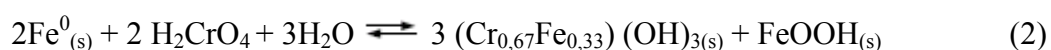
a) Aspectos Gerais

O ferro metálico (Fe^0) é um agente redutor relativamente forte, pois de acordo com a reação (1) ele possui um potencial padrão de oxi-redução igual a -0,440 V em relação ao eletrodo de hidrogênio.



O Fe^0 sofre oxidação quando exposto à água ou ao oxigênio e essas reações podem ser aceleradas ou inibidas por manipulação da solução química ou composição do metal.

PONDER *et al.* (2000) realizaram ensaios com o ferro de valência zero para separar e imobilizar os íons Cr (VI) e Pb (II). As análises de seus resultados mostraram, pela técnica de difração de raio X, que o Cr (VI) e o Pb (II) foram reduzidos a Cr (III) e Pb^0 respectivamente, de acordo com as reações (2) e (3).



No processo de corrosão, a água e moléculas de oxigênio, em ambiente aquoso, servem como aceptores de elétrons. Portanto, quando os compostos servirem como aceptores de elétrons o ferro vai agir como doador (ELLIOT e ZHANG, 2001).

Pesquisas demonstraram que a redução de muitos contaminantes orgânicos e inorgânicos poderia estar associada ao processo de oxidação do ferro (GILLHAM e O'HANNESIN, 1994, MATHESON e TRATNYEK, 1994), no qual esses contaminantes são transformados em menos tóxicos ou isentos de toxicidade.

A reação (4) representa, por exemplo, a desalogenação redutiva de haletos de alquila.



Em pH = 7,0, o potencial padrão de redução estimado para a meia-reação de vários haletos de alquila varia de + 0,5 a + 1,5 V. Assim, as equações (1) e (4) são termodinamicamente muito favoráveis sob as mesmas condições, resultando na equação global (5) que é uma reação usada em sínteses orgânicas há vários anos (MATHESON e TRATNYEK, 1994).



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 acceptoras de elétrons, presentes na interface metal/meio. As reações 6 e 7 mostram o processo de corrosão do ferro em sistemas anaeróbios e a reação 8 em sistemas aeróbios.

Sistemas anaeróbios:



Sistemas aeróbios:



Em ambos os sistemas, anaeróbios e aeróbios, verifica-se um aumento no valor do pH para sistemas não tamponados o que favorece a formação de precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (AGRAWAL e TRATNYEK, 1996). Estes precipitados formam uma camada sobre a superfície que inibe a reatividade do metal. Sob condições aeróbias (reação 8) o aumento no valor do pH é maior. Dessa forma, este sistema pode se comportar de maneira diferente pois o processo de corrosão é mais agressivo influenciando assim a reação de oxiredução do ferro e provavelmente o destino dos compostos clorados. Além disso, a água sozinha pode servir como oxidante e o processo de corrosão ocorrerá sob condições anaeróbias, reação (7) (PEREIRA e FREIRE, 2005).

A degradação redutiva no sistema $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O}$, em que os três maiores redutores são o ferro metálico (Fe^0), o íon ferro ferroso (Fe^{2+}) e o hidrogênio (H_2) resultantes do processo de corrosão, promoverá a desalogenação de compostos organoclorados através de três rotas básicas (MATHESON e TRATNYEK, 1994), conforme apresentados na Figura 2.1.

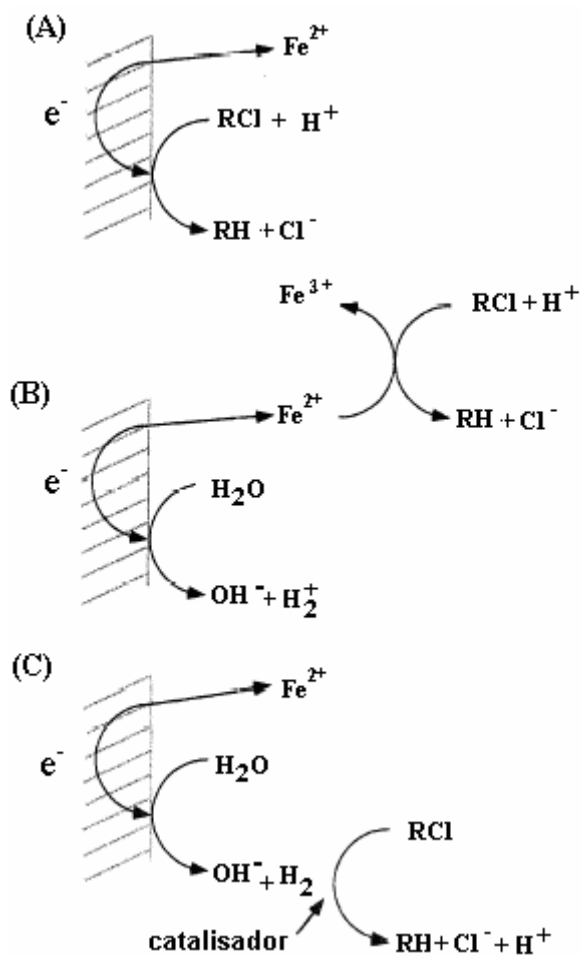


Figura 2. 1. Rotas básicas da desalogenação de compostos organoclorados na presença de ferro metálico (MATHESON e TRATNYEK, 1994).

Na primeira rota (A) tem-se a transferência direta de elétrons da superfície do metal para o composto organoclorado adsorvido. A segunda rota (B) envolve a redução do composto pelo Fe^{2+} que foi gerado no processo de corrosão do Fe^0 . Na terceira rota (C) tem-se a hidrogenação do poluente organoclorado pelo H_2 formado em condições

anaeróbias. Esta reação é efetiva na presença de catalisadores, pois o acúmulo de H₂ na superfície do metal inibe o processo de corrosão, dificultando as reações de redução dos compostos (PEREIRA e FREIRE, 2005).

A função direta do Fe⁰ como reagente na reação (5) implica no envolvimento de sítios reativos no metal e que as condições e área superficial do metal na reação poderão influenciar na taxa de desalogenação (FARRELL *et al.*, 2000).

ROY *et al.* (2003) utilizaram o ferro de valência zero no processo de degradação redutiva de corantes e observaram que no tratamento oxidativo sob condições aeróbias ocorre à redução da molécula do corante pelo Fe⁰ e posterior oxidação dos produtos por reações do tipo Fenton (reação 9).



As Figuras 2.2 e 2.3 mostram os mecanismos de degradação anaeróbias e aeróbias, propostos por ROY *et al.* (2003), para o corante alaranjado ácido II. No processo anaeróbio observa-se a adsorção do grupo sulfonado à superfície do metal seguida das etapas de redução e formação do benzeno e diidroxinaftaleno. Segundo estes pesquisadores, o O₂ e Fe⁰ em meio ácido geram condições favoráveis à formação de peróxido de hidrogênio que reage com os íons Fe²⁺, levando à formação de hidroxilas. Essas hidroxilas são espécies com grande potencial de oxidação capazes de degradar muitos compostos orgânicos.

GHAUCH (2001) estudou a redução, pelo Fe⁰, de alguns pesticidas organoclorados e observou a completa degradação deles em poucos minutos de tratamento. Concluiu que, quanto mais deficiente de elétrons for o composto a ser degradado mais favorável será a sua redução pelo Fe⁰.

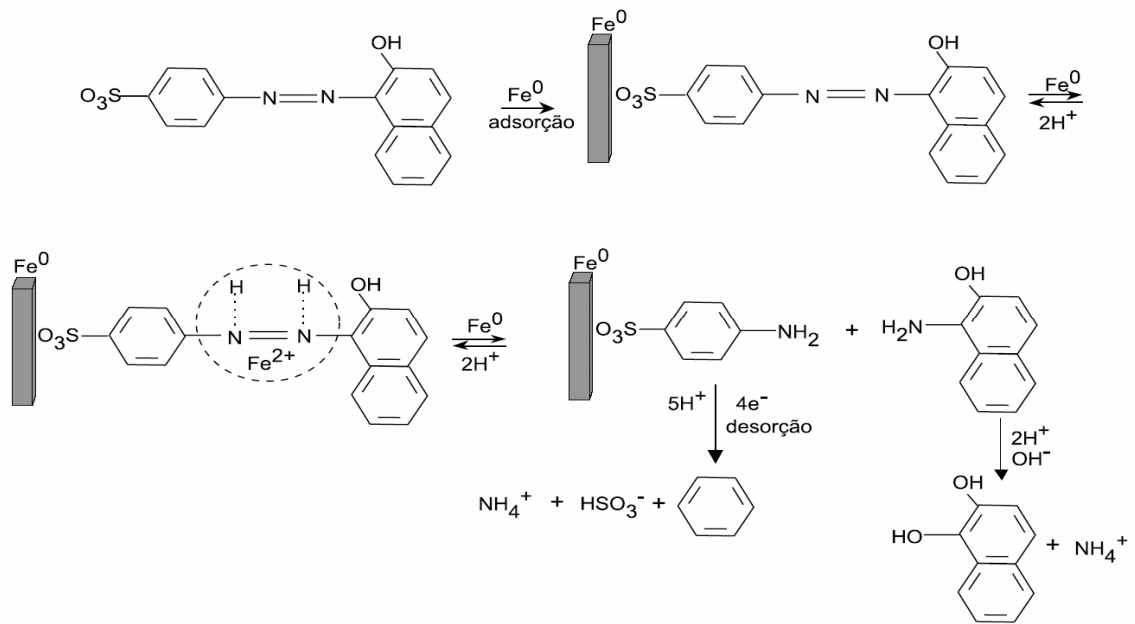


Figura 2.2. Mecanismo de degradação do corante alaranjado ácido II pelo Fe^0 sob condições anaeróbias (PEREIRA e FREIRE, 2005).

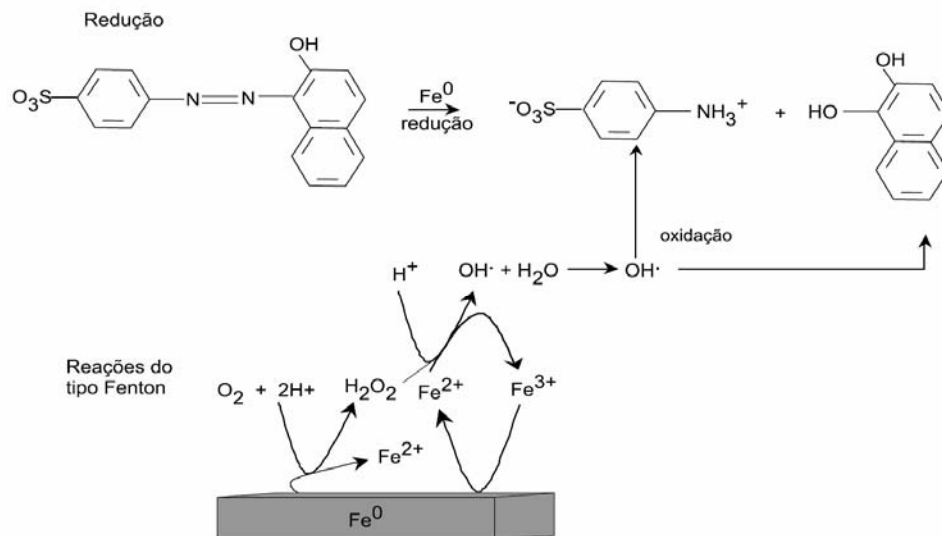


Figura 2.3. Mecanismo de degradação do corante alaranjado ácido II pelo Fe^0 sob condições aeróbias (PEREIRA e FREIRE, 2005).

b) Barreiras Reativas

Baseando-se na redução de solventes clorados por limalha de ferro, GILLHAM (1996) iniciou um estudo de campo visando a aplicação *in situ* da técnica desenvolvida para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas. Foi colocada uma barreira reativa permeável, contendo ferro granular e areia, perpendicularmente ao fluxo de uma pluma artificial de hidrocarbonetos clorados (Figura 2.4).

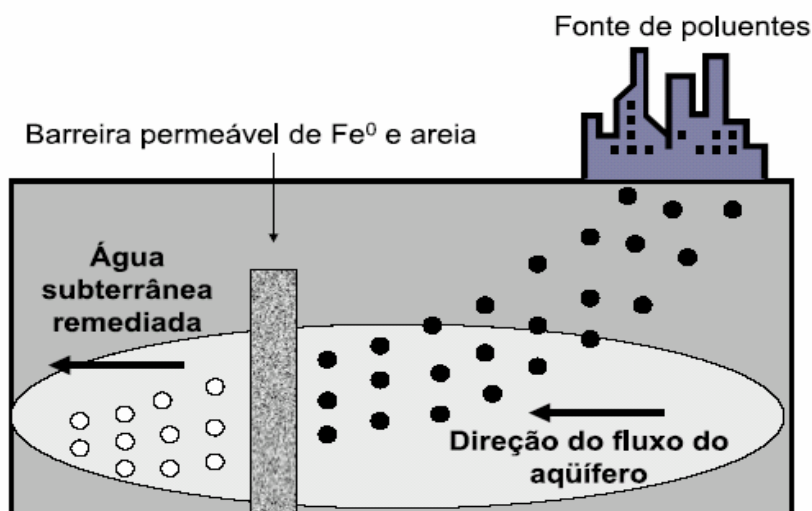
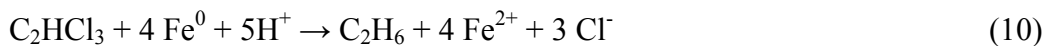


Figura 2.4. Barreira permeável utilizada na remediação de águas subterrâneas. (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Efetivamente foi verificado que havia a interação dos compostos poluentes com o Fe⁰ durante a passagem da água contaminada pela barreira e posterior obtenção de uma água purificada. Portanto, a barreira reduziu efetivamente os compostos poluentes como o tricloroetano (TCE). Este fato foi evidenciado pelo aumento estequiométrico do cloro dissolvido e por identificação de concentrações traços dos compostos principais de desalogações. O produto da desalogação do TCE, dependendo da concentração do reagente, temperatura, pH e condições da superfície do ferro, é o etano seguido de eteno e acetileno (reação 10).



Devido aos resultados dos testes em campo GILLHAM (1996) concluiu que essa tecnologia pode funcionar durante vários anos, substituindo os métodos de “bombeamento e tratamento” utilizados atualmente com a vantagem de não depender de infra-estrutura elaborada e complexa.

Outra grande vantagem deste processo de remediação é sua ótima razão custo/benefício que segundo GILLHAM e O'HANNESIN (1994), cerca de 1 kg de Fe^0 é suficiente para a descloração completa de aproximadamente 500 m² de água contendo tetraclorometano na concentração de 1mg/L.

Portanto os processos redutivos utilizando ferro de valência zero e a ampliação de sua aplicabilidade têm sido objetivos de muitos estudos.

c) Nanopartículas e Sua Influência na Qualidade das Águas

Devido ao o desenvolvimento da nanotecnologia muitas pesquisas têm como foco a busca de agentes que melhorem a eficiência dos tratamentos químicos no controle da poluição ambiental.

O ferro metálico pode reduzir efetivamente uma variedade de compostos orgânicos tais como alifáticos clorados, nitroaromáticos, bifenil policlorados (PCBs) e pesticidas. Portanto, sua aplicação na remediação de solos contaminados, sedimentos e aquíferos tem recebido uma atenção especial (LIEN e ZHANG, 2001).

Muitas pesquisas vêm mostrando que as taxas de descloração de solventes clorados e da redução de compostos orgânicos pelo ferro de valência zero são proporcionais à área superficial do produto utilizado (SAYLES *et al.*, 1997). Assim

sendo, a importância das partículas nanométricas no processo de remediação ambiental passou a ser uma alternativa com muita atratividade.

As partículas nanométricas de ferro são redutores eficientes, possuem alta reatividade devido a sua grande área superficial se comparadas com as partículas micrométricas, possuem alta energia superficial, alta eficiência de filtração e uma maior mobilidade. Elas podem permanecer em suspensão por um longo tempo para estabilizar uma zona de tratamento *in situ* e possuem uma enorme flexibilidade para aplicações *in situ* e *ex situ* (ELLIOT e ZHANG 2001).

Devido ao seu pequeno tamanho e sua alta reatividade, as nanopartículas de ferro podem ser injetadas diretamente sob pressão ou por ação da gravidade em solos contaminados, sedimentos ou aquíferos para tratamento *in situ* de hidrocarbonetos clorados e outros poluentes orgânicos e inorgânicos (Figura 2.5). A injeção de nanopartículas de ferro representa uma alternativa de baixo custo se comparada com as tecnologias convencionais como as barreiras reativas ou com os métodos “pump and treat”. Representa também um procedimento atrativo para imobilização de metais pesados e radionucleados. Depois de injetadas, as nanopartículas irão fluir juntamente com a água subterrânea e agir diretamente no material contaminado.

WANG e ZHANG (1997) desenvolveram um método de síntese de nanopartículas de ferro visando sua utilização na remediação ambiental. Essas nanopartículas foram preparadas usando borohidreto de sódio como redutor. Os íons Fe^{3+} eram reduzidos pelo borohidreto formando os precipitados de Fe^0 (reação 11). Um excesso de borohidreto fez-se necessário para acelerar a reação de síntese e garantir um crescimento uniforme dos cristais de ferro.



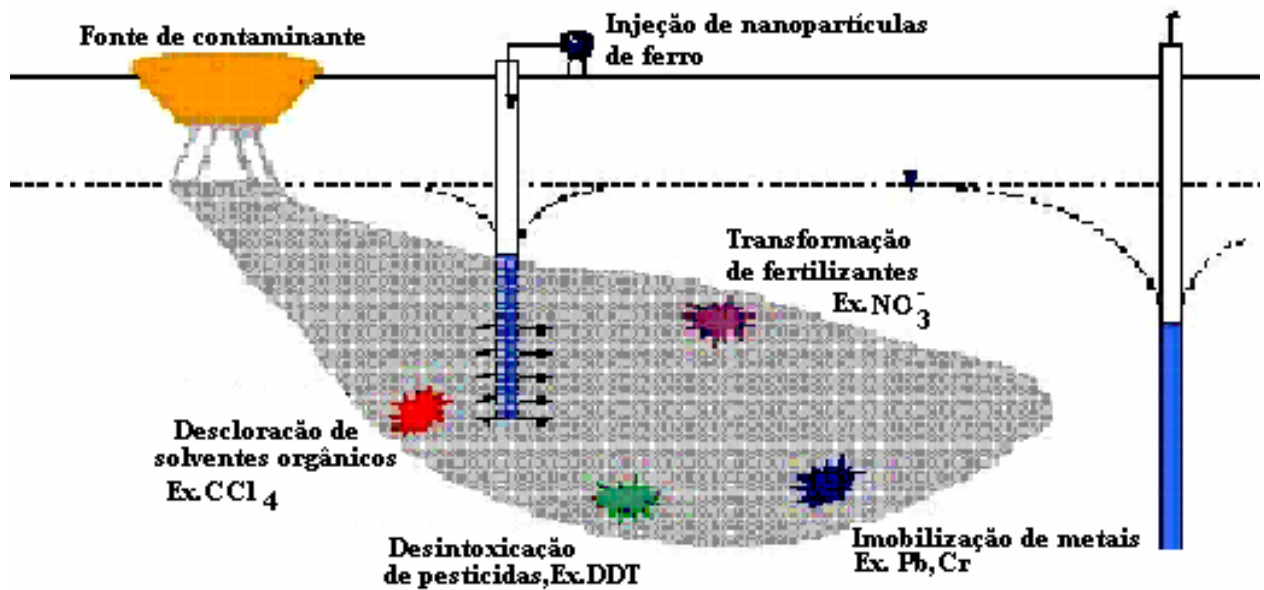


Figura 2.5. Representação da injeção de nanopartículas de ferro para a remediação *in situ* de águas subterrâneas (ZHANG, 2003).

A reatividade das nanopartículas de ferro pode ser aumentada pela deposição descontínua de metais nobres em pontos de sua superfície. O metal assim depositado age como catalisador da reação, na superfície do ferro, realçando mais as taxas de desalogenação. A deposição do metal nobre como o paládio, na superfície do ferro, é feita pela imersão das nanopartículas de ferro, recém preparadas, em uma solução de etanol contendo acetato de paládio. Tem-se assim a redução do paládio e sua posterior precipitação na superfície do Fe⁰. As partículas bi-metálicas como Fe/Pd, Fe/Ag e Fe/Ni têm sido avaliadas devido a sua alta eficiência na transformação de muitos compostos clorados. As partículas de ferro paladizadas têm demonstrado uma rápida desalogenação de etenos clorados como o tricloroeteno (TCE) em poucos minutos (WANG e ZHANG, 1997).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os reagentes e metodologia utilizados para a realização dos ensaios, bem como os equipamentos que foram necessários para a realização dos experimentos.

3.1 – Materiais

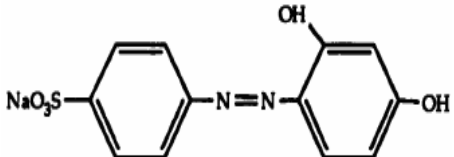
Na síntese das nanopartículas foram utilizadas soluções de NaBH_4 , fornecido pela VETEC e de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fornecido pela ALDRICH. Foram utilizadas nas concentrações de 0,2M e 0,05M, respectivamente, na razão de 1:1 em volume. Para os ensaios de degradação foi selecionado como poluente típico o corante Tropaeolin O (Orange 6) fornecido pela SPECTRUM. Suas fórmulas estrutural e molecular estão apresentadas na Tabela 2. O ferro granular, com partículas apresentando um diâmetro médio de 10 μm , foi fornecido pela MERCK. As soluções do corante foram preparadas com água Milli-Q. Para o ajuste de pH foi utilizado um medidor de pH da Orion, modelo 710 A e soluções de NaOH e HCl. Foi utilizado álcool etílico com 95% de pureza, fornecido pela ISO FAR, para lavagem das partículas produzidas.

Toda a água utilizada, tanto no preparo das soluções quanto na lavagem das vidrarias, era inicialmente destilada e em seguida purificada pelo sistema Milli-Q. Seu pH natural é de 5,8 e sua resistividade igual a 18,2 M Ω . As vidrarias utilizadas (bécheres, pipetas, balões volumétricos, erlenmeyers, etc.) primeiramente eram lavadas

com potassa alcoólica (preparada com KOH a 85%, fornecido pela Reagen) e em seguida com água Milli-Q.

Nas medidas do potencial zeta das partículas de quartzo foram utilizadas soluções de FeCl₂ (400 ppm), fornecido pela SPECTRUM, com valores de pH variados e soluções do corante Orange 6 nas concentrações de 10, 20, 25, 50 e 100 ppm em pH = 6,0 e pH = 8,0.

Tabela 2: Fórmulas estrutural e molecular do composto orgânico utilizado.

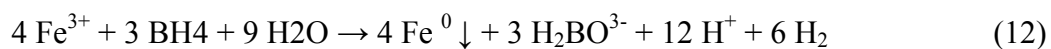
Composto Orgânico (Corante)	Fórmula estrutural	Fórmula molecular
Tropaeolin O (Orange 6)		C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅ SNa

3. 2 - Métodos

a) Produção e Caracterização das Nanopartículas

A síntese das nanopartículas de ferro foi efetuada utilizando-se a metodologia desenvolvida por SUN *et al.* (2006). As soluções de FeCl₃ (0,05M) e NaBH₄ (0,2M) foram preparadas com água Milli-Q. O pH da solução de FeCl₃ (0,05M) foi ajustado com soluções de NaOH e HCl. As soluções de NaBH₄ e FeCl₃ forma utilizadas na proporção de 1:1.

A adição do borohidreto de sódio promove a redução dos íons Fe³⁺ a Fe⁰ de acordo com a reação 12.



Inicialmente foram utilizadas soluções de FeCl_3 (0,05M), variando-se o valor do pH e a temperatura da solução. A finalidade destes ensaios foi verificar se o pH da solução e a temperatura são parâmetros que influenciam no tamanho das partículas.

O sistema utilizado para a síntese das nanopartículas de ferro está apresentado na Figura 3.1. Na parte central do reator foi colocado um agitador mecânico que era acionado na velocidade de 400 rpm. A taxa de adição da solução de NaBH_4 (0,2M) foi de 0,625mL/s, com um tempo de reação de 30min, após a adição do NaBH_4 . Depois de filtrada, as partículas eram lavadas com água Milli-Q e etanol diluído.

A distribuição do tamanho de partículas foi determinada através da análise no equipamento Zetasizer-nano Series (Malvern). Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz, para determinação da distribuição das partículas na faixa de diâmetro entre 0,6nm a 6,0 μm .

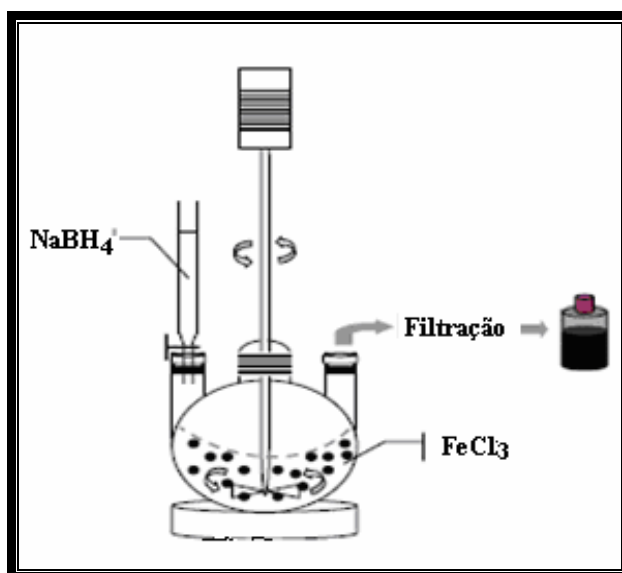


Figura 3. 1. Sistema utilizado para a síntese das nanopartículas de ferro (SUN *et al.*, 2006).

A morfologia das partículas de ferro sintetizadas foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em instrumento Jeol JEM 2000 FX, com módulo de microanálise por EDX (energia dispersiva de raios X). Para a análise no MET, as amostras de partículas de ferro foram dispersas em etanol e depositadas em grades de cobre revestida com carbono.

b) Ensaios de Degradação

Os ensaios de degradação foram realizados em bécheres e tubos de ensaios onde eram colocadas as soluções de corantes com o valor de pH ajustado e adicionadas a elas a quantidade de ferro desejada. Em seguida esses tubos eram colocados no ultra-som por 2 minutos e depois eram colocados no agitador orbital e deixados por variados períodos de tempo. Em seguida alíquotas eram retiradas, colocadas em uma centrífuga, Centra-CL3, modelo OM 3750 da Thermo IEC, por 3 minutos a velocidade de 3000 rpm. As concentrações finais das soluções eram analisadas em um espectrofotômetro UV-1601PC da Shimadzu Corporation. Um esquema dos procedimentos adotados nos ensaios de degradação está representado na Figura 3.2.

Para verificar o efeito da quantidade de ferro na taxa de degradação do corante Orange 6 foram adicionadas à solução do corante (5 ppm, pH = 4,0), as seguintes quantidades de ferro (10µm): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5g/100mL da solução. As amostras eram colocadas em contato com as partículas de ferro por um longo intervalo de tempo e alíquotas eram retiradas para análise no UV-Vis, depois de 21, 48 ou 116 horas.

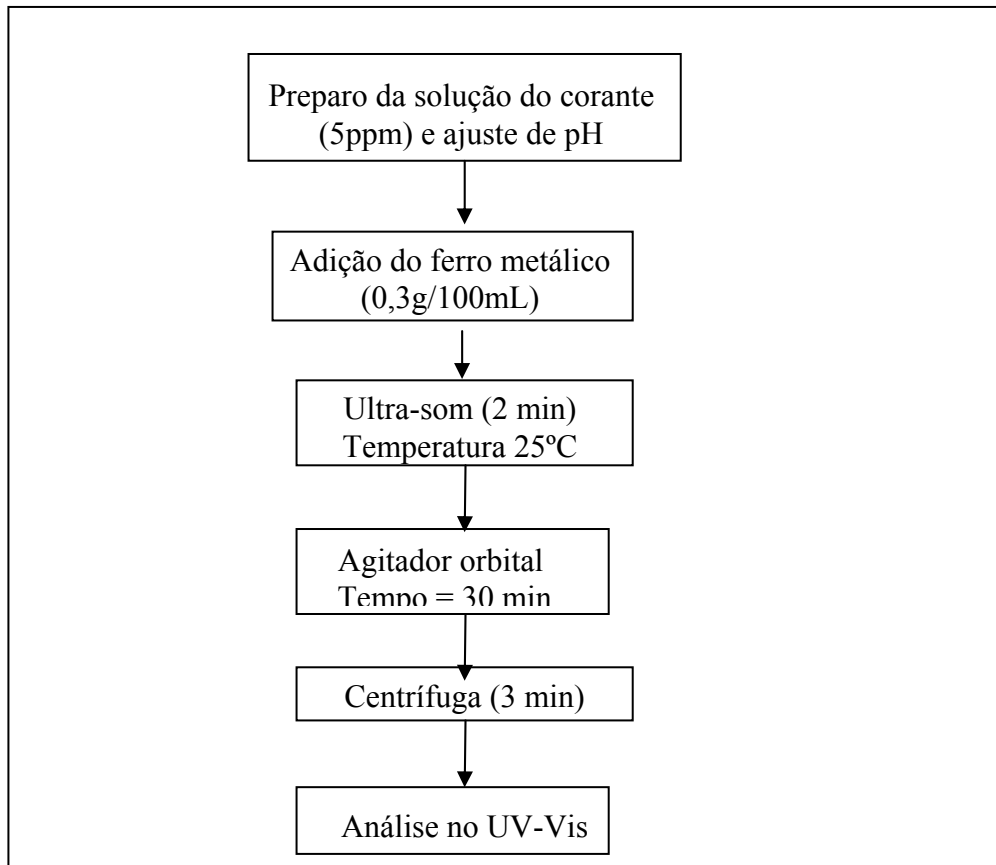


Figura 3. 2. Esquema ilustrativo dos ensaios de degradação do corante Orange 6 pelo Fe⁰.

Para verificar a influência do pH do processo de degradação foram preparadas soluções do corante Orange 6 (5ppm) com valores de pH variando de 2 a 7 e adicionadas 0,3g de partículas de ferro (10 μ m) para cada 100mL da solução do corante. O ferro granular era deixado em contato com a solução por um longo intervalo de tempo e alíquotas eram retiradas para análise no UV-Vis.

c) Ensaios de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram efetuadas visando verificar a influência dos íons Fe²⁺ e do corante Orange 6 nas propriedades de superfície do quartzo, por ser este mineral um dos principais constituintes das rochas presentes nos aquíferos.

Para realização destas medidas foi utilizado o equipamento Rank Brothers Ltd., UK, modelo Mark IV. As suspensões de quartzo foram preparadas em solução de FeCl_2 400 ppm com pH variando de 4,0 a 12,0. As soluções do corante foram testadas nas concentrações de 10, 20, 25, 50 e 100 ppm em $\text{pH} = 6,0$ e $\text{pH} = 8,0$.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos de produção das nanopartículas de ferro, ensaios de degradação do corante Orange 6 (Tropaeolin O) e nos ensaios de potencial zeta visando estudar sua interação com o quartzo, por ser este mineral um dos constituintes mais comuns das rochas que formam os aquíferos.

4.1 – Processo de síntese das nanopartículas de ferro

A Figura 4.1 apresenta a distribuição granulométrica das partículas de ferro sintetizadas com uma solução de FeCl_3 0,05M em $\text{pH} = 2,0$ e temperatura de 25°C através da reação com NaBH_4 (0,2M). Observa-se que o diâmetro das partículas sintetizadas nestas condições encontra-se na faixa de 1,5 a 3,0 μm . Nestas condições, não foi atingido o objetivo de formação de partículas nanométricas.

Com a elevação do pH para 3,0, observa-se pela Figura 4.2 que a variação granulométrica das partículas sintetizadas com a solução de FeCl_3 0,05M e temperatura de 25°C acarreta uma diminuição do tamanho das partículas sintetizadas que passam a concentra-se na faixa de 50 a 250 nm, com duas faixas de tamanho predominantes (78 e 150 nm).

No entanto, nos ensaios realizados com a solução de FeCl_3 (0,05M) em $\text{pH} = 4,0$, verificou-se que não houve precipitação de partículas de ferro. Observa-se, desta

forma, que quando se aumenta o pH da solução de FeCl_3 (0,05M), para valores maiores que 4,0 não há precipitação.

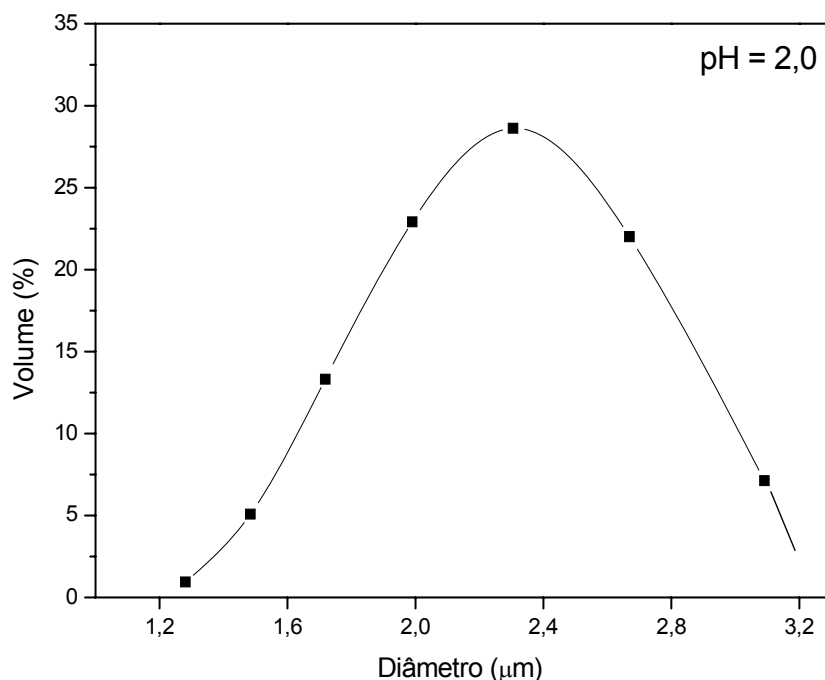


Figura 4. 1. Distribuição granulométrica das partículas de ferro sintetizadas com a solução de FeCl_3 (0,05M), em $\text{pH} = 2,0$ e temperatura de 25°C .

A Figura 4.3 apresenta a distribuição granulométrica das partículas sintetizadas com a solução de FeCl_3 (0,05M) em $\text{pH} = 3,0$ e a temperatura de 10°C . Observa-se que a diminuição da temperatura acarreta uma predominância de partículas com diâmetro na faixa de 60 a 100 nm.

Estes resultados mostram que partículas de ferro sintetizadas em $\text{pH} = 3,0$ e a temperatura de 10°C , apresentam um menor diâmetro e uma distribuição granulométrica mais homogênea. A Figura 4.4 apresenta imagens destas partículas observadas em microscópio eletrônico de transmissão (MET). Estas imagens mostram que as referidas partículas possuem forma esférica e grande tendência de se aglomerarem.

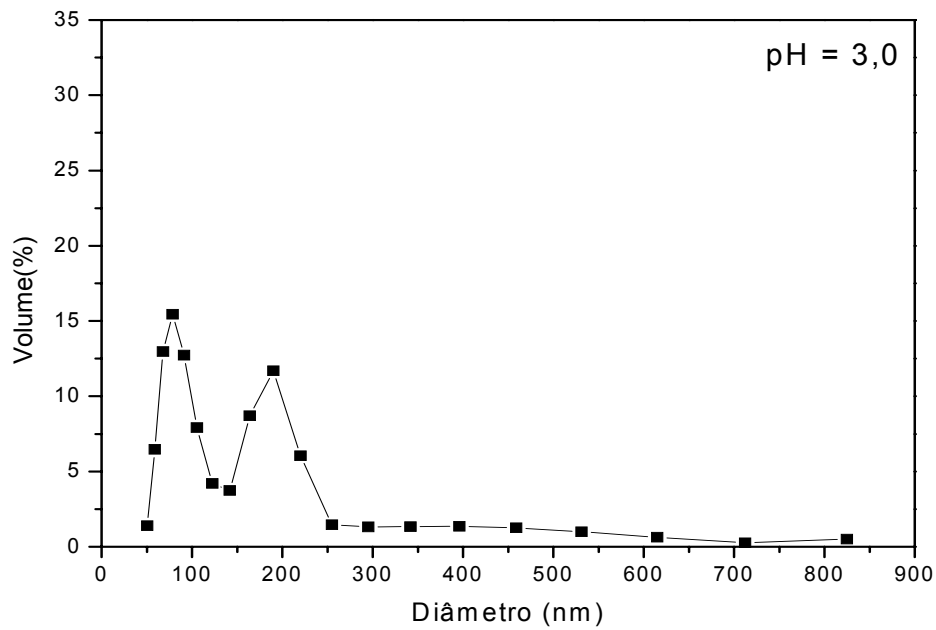


Figura 4. 2. Distribuição granulométrica das partículas sintetizadas com a solução de FeCl_3 (0,05M), em $\text{pH} = 3,0$ e temperatura de 25°C .

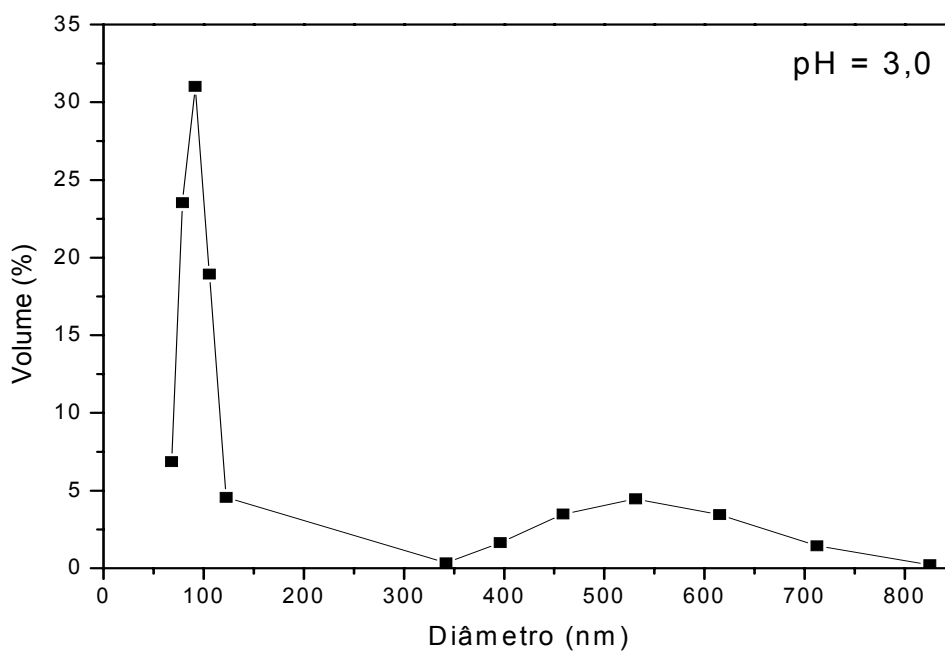


Figura 4. 3. Distribuição granulométrica das partículas de ferro sintetizadas com a solução de FeCl_3 (0,05M), em $\text{pH} = 3,0$ e temperatura de 10°C .

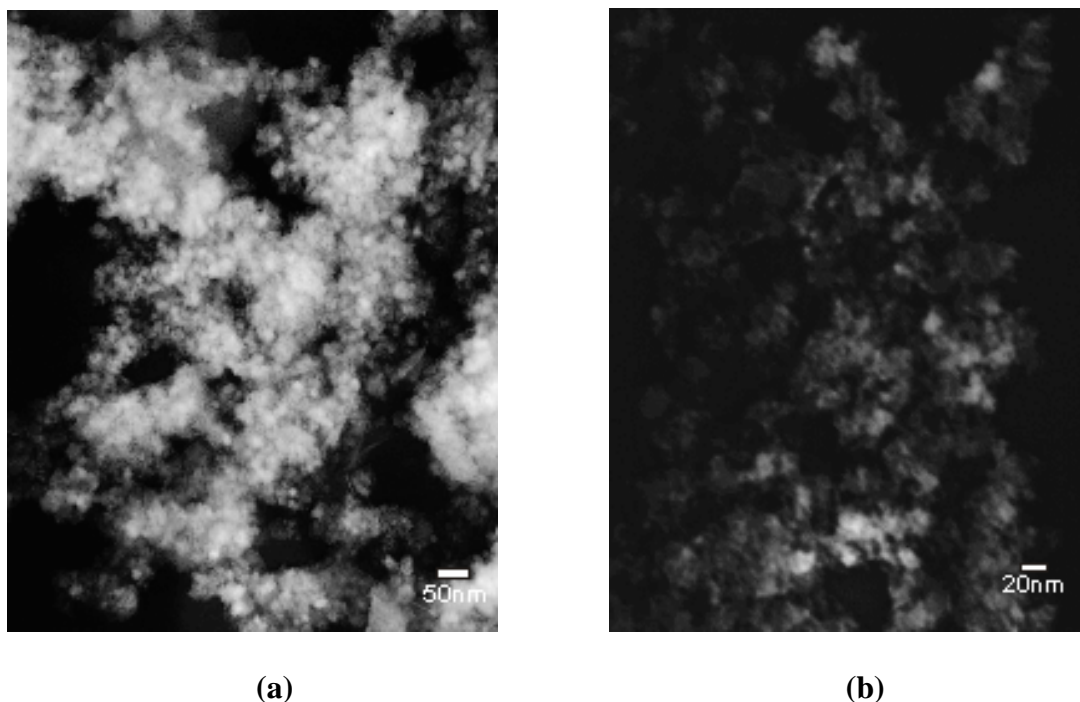


Figura 4. 4. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, das partículas produzidas em pH = 3,0 e temperatura de 10°C.

4.2 – Ensaios de degradação do corante Orange 6

I - Ensaios preliminares com a solução do corante Orange 6

A Figura 4.5 apresenta a absorbância do corante efetuada no espectrofotômetro de absorção molecular (UV-Vis) na região de comprimento de onda variando de 190 a 600 nm em pH = 2,0. Observa-se que mesmo variando a concentração do corante o perfil da curva permaneceu o mesmo e o comprimento de onda de maior absorbância foi 383 nm, valor este que também foi obtido para a solução do corante em pH = 3,0 e pH = 4,0. Com base nesta metodologia, sugerida por ROY *et al.*, (2003) foram traçadas as curvas de calibração para, com a equação da reta, calcular o valor da concentração resultante do corante após o processo de degradação pela adição do Fe⁰. A Figura 4.6

apresenta a curva de calibração do corante Orange 6, nas concentrações 5, 10, 15, 20 ppm em soluções no pH = 2,0, em comprimento de onda de 383 nm.

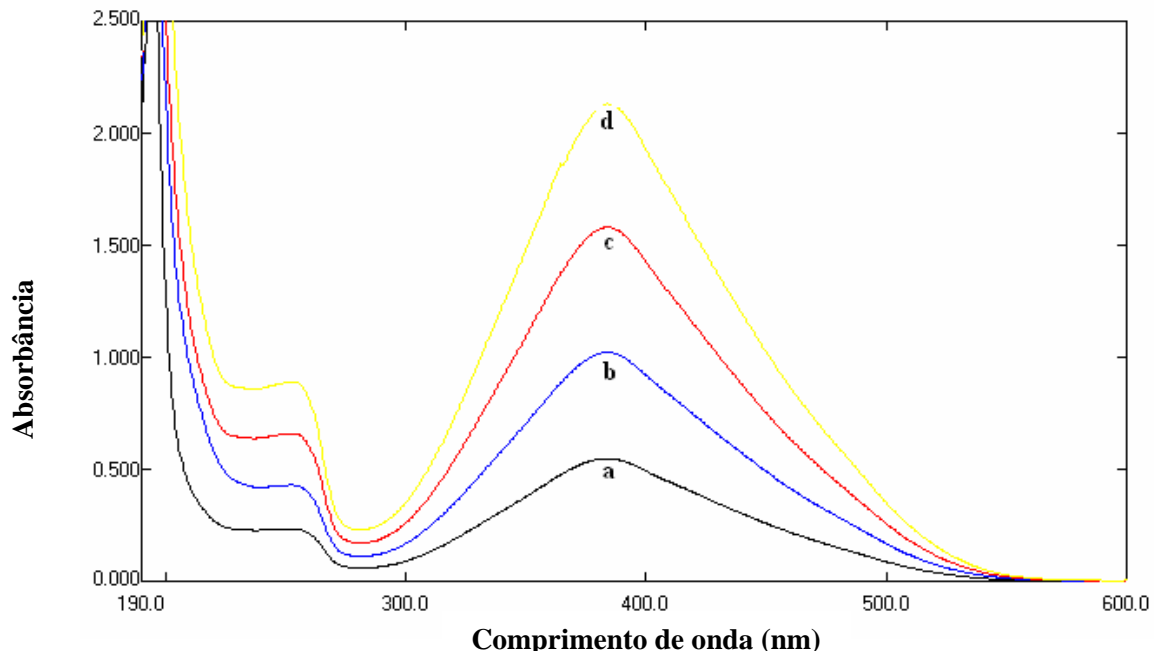


Figura 4. 5. Espectro de absorbância do corante Orange 6, nas concentrações de 5ppm (a), 10ppm (b), 15ppm (c) e 20 ppm (d) em pH = 2,0 em função do comprimento de onda (nm).

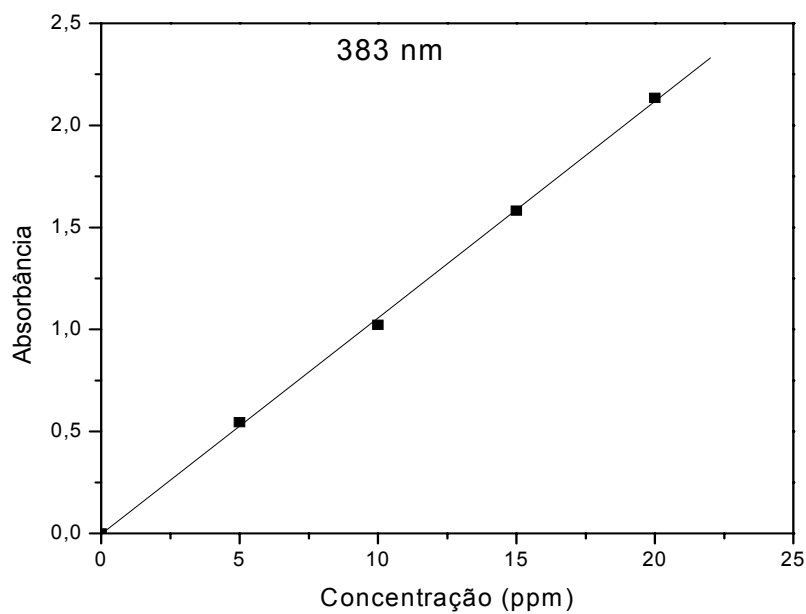


Figura 4. 6. Curva de calibração do corante Orange 6, em função das concentrações da solução em pH = 2,0 e em comprimento de onda de 383 nm.

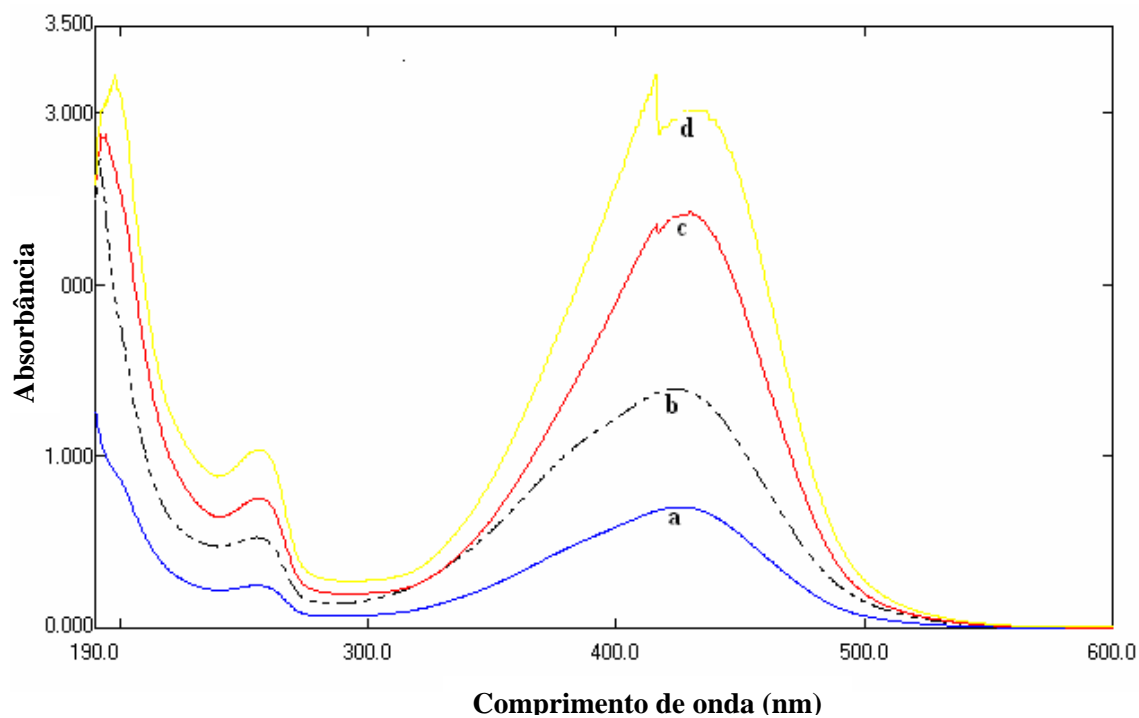


Figura 4. 7. Espectro de absorvância do corante Orange 6, nas concentrações de 5ppm (a), 10ppm (b), 15ppm (c) e 20 ppm (d) em pH = 5,0 em função do comprimento de onda (nm).

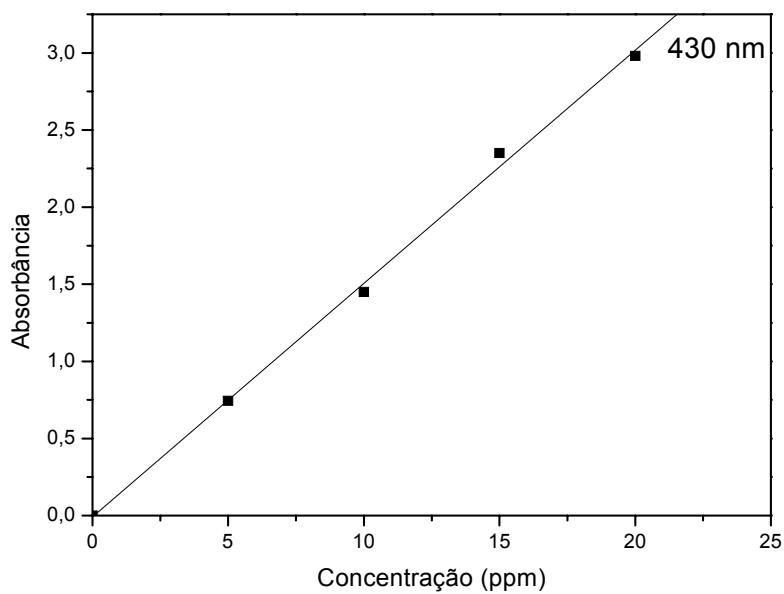


Figura 4. 8. Curva de calibração do corante Orange 6, em função das concentrações da solução em pH = 5,0 e em comprimento de onda de 430 nm.

A Figura 4.7 apresenta o espectro de absorvância do corante Orange 6 nas concentrações 5, 10, 15, 20 ppm e pH = 5,0, para verificação do comprimento de onda de maior absorvância. Observa-se que o valor do comprimento de onda do corante, nas condições descritas, foi de 430 nm. Este mesmo valor foi observado para soluções do corante em pH = 6,0 e pH = 7,0. Na Figura 4.8 encontra-se a curva de calibração relativa ao comprimento de onda de 430 nm.

II - Ensaio de degradação do corante Orange 6

a) Efeito da quantidade de ferro e tempo de contato na taxa de degradação do composto Orange 6

Monitorando o processo de degradação por espectroscopia UV-Vis, verificou-se que a percentagem de degradação aumenta com o acréscimo da quantidade de ferro adicionada, até atingir um patamar limitado pelo tempo de contato estipulado. Observa-se pelas Figuras 4.9 e 4.10 que aproximadamente 0,2g de ferro por 100mL da solução do corante representa a quantidade necessária para degradar os grupos cromóforos que são responsáveis pela coloração alaranjada das soluções.

Por outro lado, para quantidades de ferro metálico maiores que 0,2g/100 mL, não se observa nenhuma variação na percentagem de degradação que apresenta-se semelhante, independentemente da quantidade (0,3 a 0,5 g/ 100 mL) adicionada. Na Figura 4.11 observa-se uma quantidade de ferro residual que não reagiu com o composto orgânico.

Os resultados obtidos com 0,1g/100 mL de solução do corante são ilustrativos, pois observa-se que mesmo com um tempo prolongado de interação (116 h) a degradação não ultrapassa os 50% (Figura 4.9).

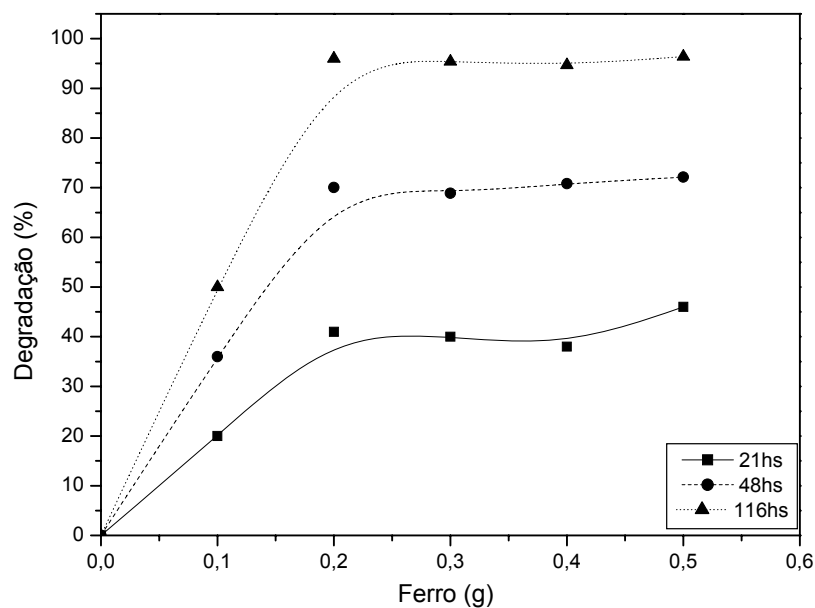


Figura 4. 9. Variação da degradação do corante Orange 6 com a quantidade de ferro (10 μ m) adicionada a 100 mL de solução do corante (10 ppm), em pH = 4,0.

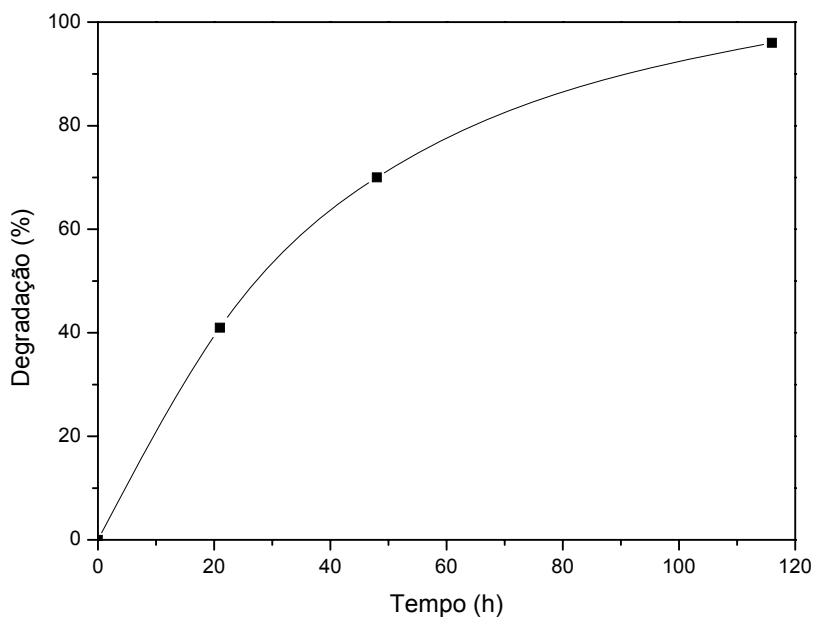


Figura 4. 10. Variação da degradação do corante Orange 6 com o tempo de contato de 0,2 g de ferro (10 μ m) adicionado a 100 mL de solução do corante (10 ppm) em pH = 4,0.



(I)



(II)

Figura 4. 11. Amostras da solução do corante: (I) Antes da adição do ferro ($10\mu\text{m}$) e (II) Depois do processo de degradação.



Figura 4. 12. Etapas do processo de degradação do corante com o tempo de contato entre a solução e as partículas de ferro $10\mu\text{m}$ (0, 21, 48 e 116 h respectivamente).

O tempo de contato é, obviamente, uma variável importante no processo, pois como mostram os resultados apresentados na Figura 4.10, observa-se que é necessário um tempo de contato da ordem de 116 horas para que essa degradação ocorra em percentagem significativa. Estes resultados podem ser observados visualmente na

Figura 4.12 que apresenta a mudança de coloração da solução do corante decorrente do processo de degradação do composto presente em solução.

b) Influência do pH do processo de degradação

O efeito do pH na taxa de degradação do corante pode ser observado na Figura 4.13, onde se verifica que para valores de pH mais baixos, o processo de degradação ocorre mais rapidamente. No entanto, com o aumento do valor do pH da solução observa-se uma diminuição na degradação.

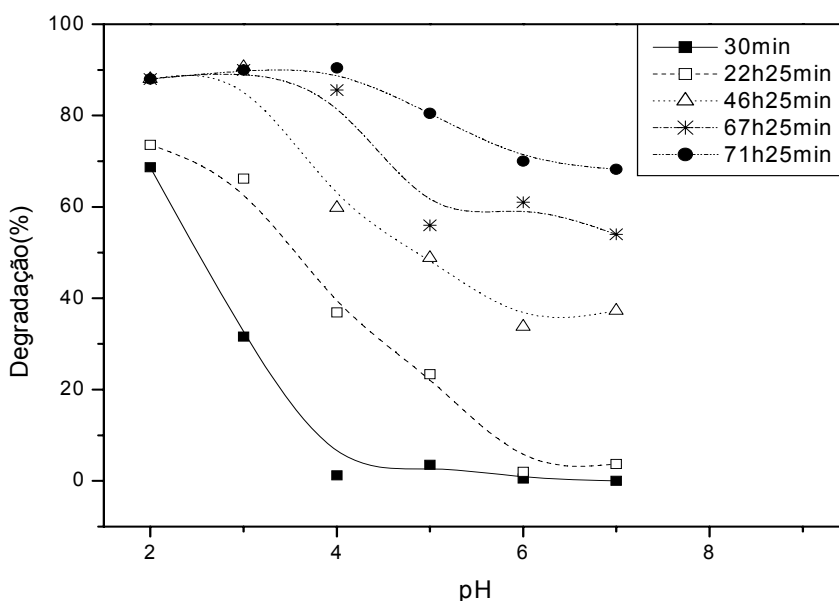


Figura 4. 13. Degradação do corante Orange 6 em função do pH da solução 5 ppm (0,3 g de partículas de ferro 10 μ m para 100 mL da solução do corante).

Na Figura 4.14, estes resultados estão apresentados em função do tempo de contato para valores de pH 5,0, 6,0 e 7,0 e evidenciam a necessidade de um tempo de contato mais longo entre o poluente (Orange 6) e a suspensão de ferro metálico adicionada.

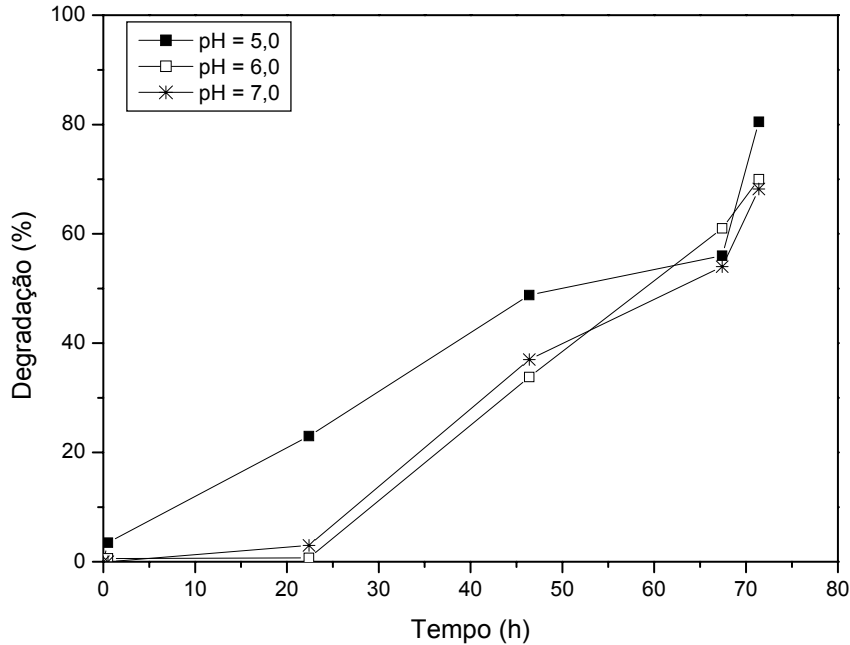


Figura 4. 14. Degradação do corante Orange 6 com o tempo de contato entre a solução do corante (5 ppm) e as partículas de ferro 10 μm (0,3 g /100 mL).

c) Influência do tamanho de partícula no processo de degradação

Estes ensaios foram realizados utilizando-se partículas de ferro micrométricas, com diâmetros de 10 μm e partículas nanométricas de 78 nm. As partículas de 78 nm foram sintetizadas no laboratório, de acordo com a metodologia anteriormente descrita.

Com base nos ensaios realizados para verificar a influência da quantidade de ferro na taxa de degradação, optou-se por adotar uma determinada quantidade de ferro a ser adicionada à solução de corante, na concentração de 5 ppm. Este valor foi de 0,06 g de ferro para cada 20 mL de solução, variando-se o pH de 3,0 a 7,0. Para avaliar a degradação do corante em função do diâmetro das partículas de ferro, foi fixado um tempo de 30 minutos contados a partir da adição do pó de ferro à solução com agitação orbital.

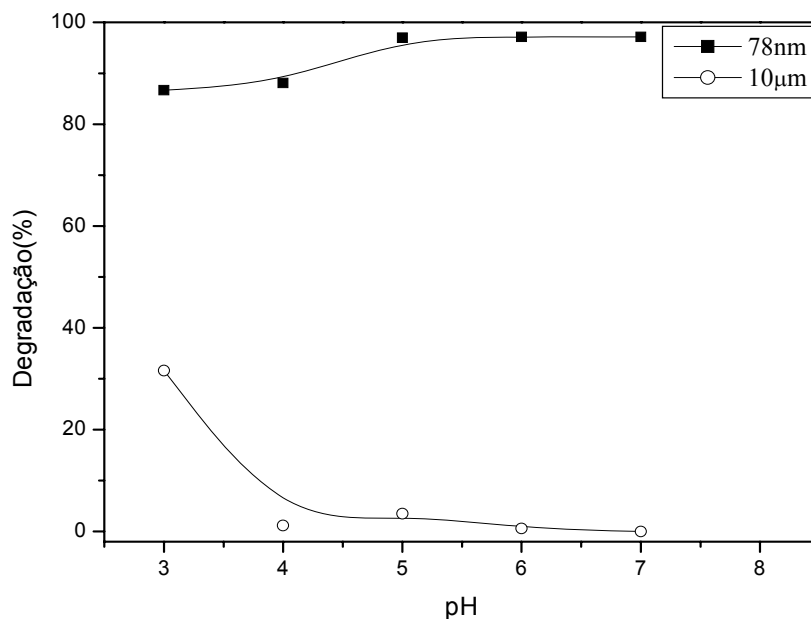


Figura 4. 15. Degradação do corante Orange 6 na concentração de 5 ppm em diferentes valores de pH utilizando-se partículas de ferro de diâmetro 78 nm e 10µm, após 30 minutos de contato.

Pela Figura 4.15 observa-se que o efeito do tamanho da partícula é evidente, pois com a diminuição da granulometria tem-se uma maior superfície específica e, portanto, uma maior área reativa. Estes resultados mostram a importância da dimensão da interface entre a superfície do metal e a solução, conforme já observado por MATHESON e TRATNYEK (1994) e AGRAWAL e TRATNYEK (1996).

A Figura 4.16 apresenta o espectro de absorvância da solução do corante Orange 6 (5 ppm e pH = 5,0), obtido por UV-Vis, antes e depois do tratamento com o pó de ferro metálico (78 nm). Pode-se observar que em apenas 30 minutos de contato da solução do corante com as partículas de ferro, o pico de 430 nm (característico do composto) desapareceu indicando assim uma degradação total do corante. Essa observação é ilustrada na Figura 4.12 pela mudança de coloração de amarelo para incolor resultante da degradação do poluente orgânico.

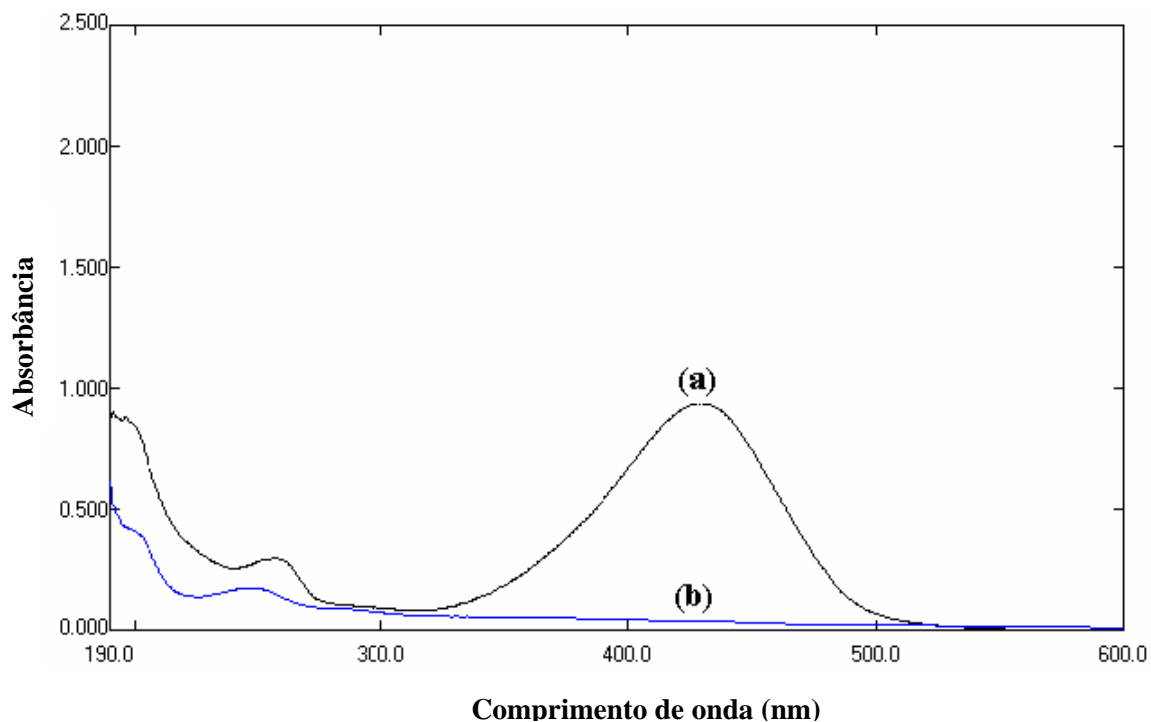


Figura 4. 16. Absorbância em função do comprimento de onda para o corante Orange 6. (a) antes e (b) depois do tratamento com as partículas de ferro metálico (78 nm).

4.3 – Ensaios de Potencial Zeta

Medidas de potencial zeta (ζ) foram realizadas visando estudar a interação do corante Orange 6 com o quartzo e também a influência do Fe^{2+} na carga superficial desse mineral, um dos constituintes mais comuns das rochas formadoras dos aquíferos. Nas Figuras 4.17 e 4.18 estão apresentados os valores de potencial zeta em função da concentração do corante em $\text{pH} = 6,0$ e em $\text{pH} = 8,0$, respectivamente, após 20 horas de condicionamento. Observa-se que houve um decréscimo acentuado, no valor negativo do potencial zeta do quartzo em ambos os casos, indicativo da adsorção do corante poluente na superfície do quartzo. À medida que a concentração do corante aumenta observa-se uma diminuição do potencial zeta até concentrações do corante da ordem de

40 ppm. Para concentrações superiores a este valor, não foram verificadas variações no potencial zeta do quartzo.

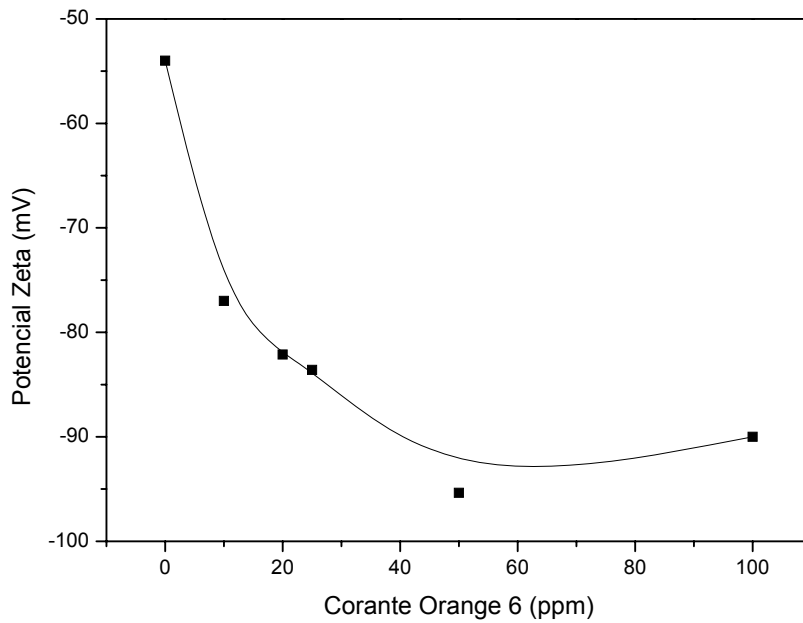


Figura 4. 17. Variação do Potencial Zeta do quartzo com a concentração do corante Orange 6 em pH = 6,0 depois de 20 horas de condicionamento.

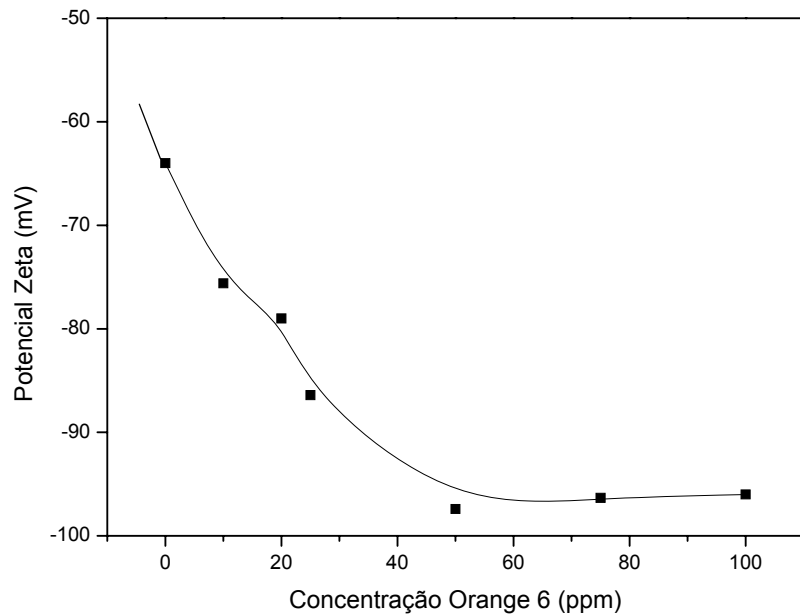


Figura 4. 18. Variação do Potencial Zeta do quartzo com a concentração do corante Orange 6 em pH = 8,0, após 20 horas de condicionamento.

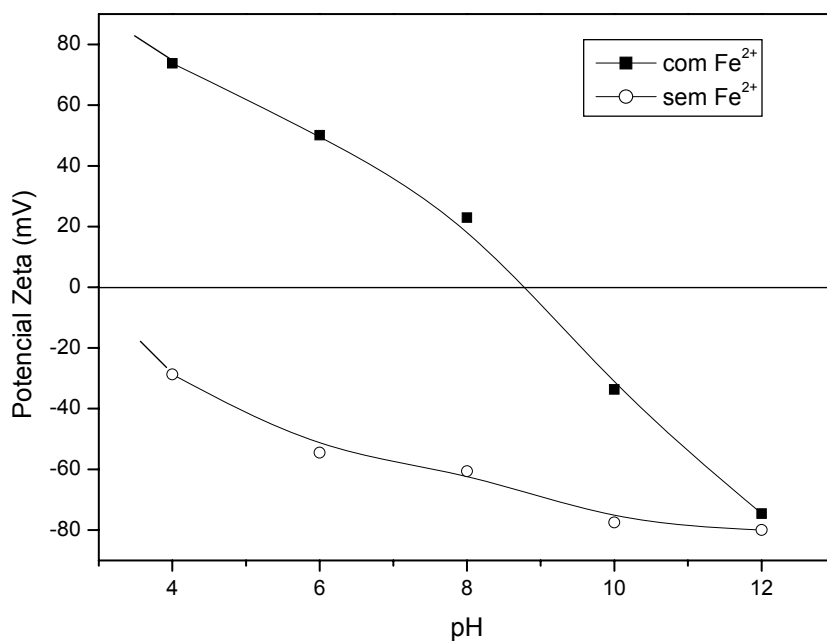


Figura 4. 19. Variação do Potencial Zeta do quartzo na presença e ausência dos íons Fe^{2+} .

A Figura 4.19 apresenta os resultados do potencial zeta do quartzo em função do pH na ausência e na presença de $FeCl_2$ (400 ppm). Na ausência de $FeCl_2$ observa-se valores de potencial zeta negativos com tendência para um ponto isoelétrico em torno de $pH = 2,0$ em concordância com diversos trabalhos encontrados na literatura (RODRÍGUEZ, K. e ARAUJO, M. (2006), VIDYADHAR, A. e RAO, K. H. (2007)). No entanto, o ponto isoelétrico do quartzo na presença dos íons Fe^{2+} ocorreu em pH aproximadamente 9,0. Esta grande alteração no ponto isoelétrico do quartzo é importante porque indica uma alteração na carga de superfície deste mineral na presença de íons Fe^{2+} .

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO

5.1 – Processo de síntese das nanopartículas de ferro

No presente trabalho, de acordo com os resultados apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, observou-se que tanto o pH como a temperatura da solução FeCl_3 são parâmetros que têm grande influência no tamanho das partículas. Quando o pH da solução de FeCl_3 estava em seu valor natural (pH = 2,0), o tamanho das partículas encontrava-se na região entre 1,5 e 3,0 μm .

No entanto, quando o pH da solução foi ajustado para 3,0 houve uma diminuição na granulometria das partículas formadas (50-250 nm). Contudo, com a diminuição da temperatura da solução de 25°C para 10°C, foi possível obter-se uma maior homogeneidade na distribuição granulométrica das partículas, as quais passaram a apresentar também um tamanho médio menor, na faixa entre 60 e 100 nm. Isto pode acontecer porque durante uma reação de precipitação existem dois processos ocorrendo, a nucleação e o crescimento do grão. A diminuição da temperatura acelera o processo de nucleação e retarda o crescimento do grão provocando desta forma uma distribuição mais homogênea na granulometria das partículas.

5.2 – Ensaios de degradação do corante Orange 6

O presente trabalho está centralizado no estudo da degradação do poluente Orange 6 pelo ferro metálico. Inicialmente foi verificada a influência da quantidade

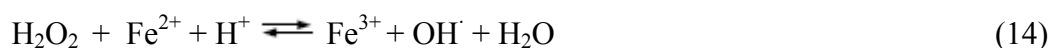
relativa de ferro neste processo de degradação. Considerando-se que a reação de degradação ocorre na superfície do metal, quanto maior for a quantidade de ferro adicionada maior será a superfície de contato e conseqüentemente a degradação. Através dos resultados apresentados (Figura 4.9) observou-se que, de fato, a degradação deste poluente aumentou com o acréscimo da quantidade de ferro. Contudo, existe uma massa de ferro mínima necessária para que seja mantida a mesma taxa de degradação, que neste caso foi 2mg/mL, pois este processo é limitado pela cinética da reação.

O tempo de contato entre as partículas de ferro e o composto poluente é um parâmetro que influencia o processo de degradação, pois de acordo com a Figura 4.10 verificou-se que para o corante (Orange 6) ser totalmente degradado pelas partículas micrométricas de ferro (10 μ m) são necessárias aproximadamente 116 horas. Este tempo, levando-se em consideração a remediação ambiental, não é grande, mas se comparado aos resultados obtidos utilizando-se as nanopartículas de ferro, onde foi necessário apenas 30 minutos, torna-se evidente a importância destas nanopartículas no processo de remediação. A mudança de coloração da solução, resultante deste processo de degradação (Figura 4.12), certamente está relacionada à quebra do grupo cromóforo -N=N- pelos elétrons liberados no processo de corrosão do ferro, como foi sugerido por ROY *et al.*, (2003).

O pH da solução do corante, de acordo com a literatura, é um parâmetro que deve ser levado em consideração, quando se trata da degradação de compostos orgânicos pela adição de ferro metálico (DENG *et al.*, 2000, CHEN *et al.*, 2001 e ZHANG *et al.*, 2005).

A Figura 4.13 mostra que a taxa de degradação aumenta com a diminuição no pH da solução, fato também observado por diversos autores (DENG *et al.*, 2000, ZHANG *et al.*, 2005). Isto acontece, provavelmente, porque em meio ácido, o oxigênio

dissolvido na água reage com os íons H^+ formando peróxido de hidrogênio H_2O_2 (reação 13). A presença simultânea de Fe^{2+} e H_2O_2 conduz à ocorrência de reações do tipo Fenton (reação 14) que aceleram o processo de degradação.



Para valores de pH mais elevado, os íons ferrosos e hidroxilas formam hidróxidos e precipitados. Desta forma, a precipitação de hidróxidos na superfície do ferro metálico pode formar um bloqueio nos sítios reativos deste metal, dificultando assim a liberação de elétrons. Contudo, o pH poderá afetar tanto a taxa de corrosão do ferro como a formação de precipitados na superfície deste metal, comprometendo assim a degradação dos compostos orgânicos.

O tamanho das partículas de ferro foi um dos parâmetros mais importantes, no processo de degradação do corante. Na Figura 4.15 observou-se que as partículas de ferro com 78 nm de diâmetro degradaram o corante totalmente no tempo fixado e que o valor do pH da solução não influenciou neste processo de degradação. Desta forma, quanto maior a área superficial das partículas mais rápido será o processo de degradação. Outro fator que pode ter contribuído para uma rápida degradação do corante, além da grande área superficial, seria o fato de que as nanopartículas foram produzidas e, após um intervalo de tempo curto, utilizadas na degradação do corante, possuindo assim uma superfície mais livre de oxidação ou contaminação.

O espectro de absorção do corante observado na Figura 4.16, antes e após o tratamento com as partículas de ferro (78 nm) mostra, com o desaparecimento do pico característico do corante Orange 6, que este poluente foi totalmente degradado. Os

produtos principais dessa degradação seguindo o mecanismo proposto por ROY *et al.*, (2003), provavelmente são o 1,2 diidroxinaftaleno e o benzeno.

O processo de degradação deste mesmo poluente (Orange 6) utilizando o fungo *Phanerochaete chrysosporium*, foi observado somente depois de 12 dias de tratamento (CRIPPS *et al.* 1990). Fica evidente, assim, a eficiência do processo de degradação de compostos orgânicos utilizando-se nanopartículas de ferro metálico como fonte de elétrons.

5.3 – Ensaio de Potencial Zeta

A diminuição do potencial zeta do quartzo observada nas Figuras 4.17 e 4.18, resultante da adição do corante, sugere uma adsorção do mesmo na superfície do quartzo. Esta adsorção não se dá por atração eletrostática devido ao fato de ambos possuírem cargas negativas. Provavelmente, o mecanismo de adsorção ocorre por ligações de hidrogênio entre os grupamentos –OH do corante e os grupamentos hidroxilas presentes na superfície do quartzo hidratado. Este mecanismo, que estamos propondo para interpretação dos resultados obtidos, está apresentado esquematicamente na Figura 4.20. O efeito de adsorção foi verificado para ambos os valores de pH utilizados. Com estes resultados pode-se concluir que o corante não será apenas adsorvido na superfície do ferro, haverá também uma adsorção do mesmo nas paredes do aquífero. Como esta adsorção se dá devido ao grupamento –OH presente no corante, o composto 1,2 diidroxinaftaleno, resultante do processo de degradação, também poderá ficar adsorvido nas paredes do aquífero.

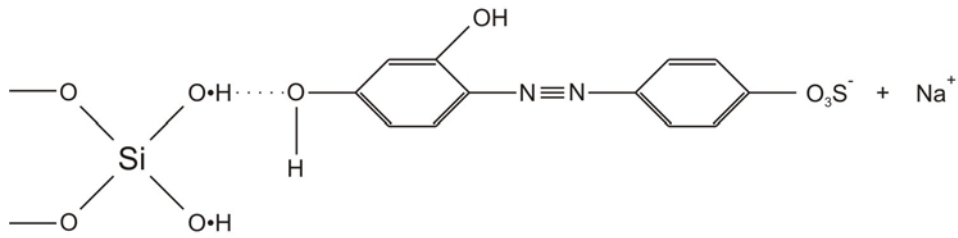


Figura 4. 20. Mecanismo proposto para a adsorção do poluente (Orange 6) na superfície do quartzo.

Quanto a influência dos íons Fe^{2+} na carga superficial do quartzo, utilizando-se a solução de FeCl_2 , verificou-se uma mudança no seu ponto isoelétrico para um valor elevado ($\text{pH} = 9,0$), indicando assim uma adsorção dos íons Fe^{2+} na superfície do quartzo.

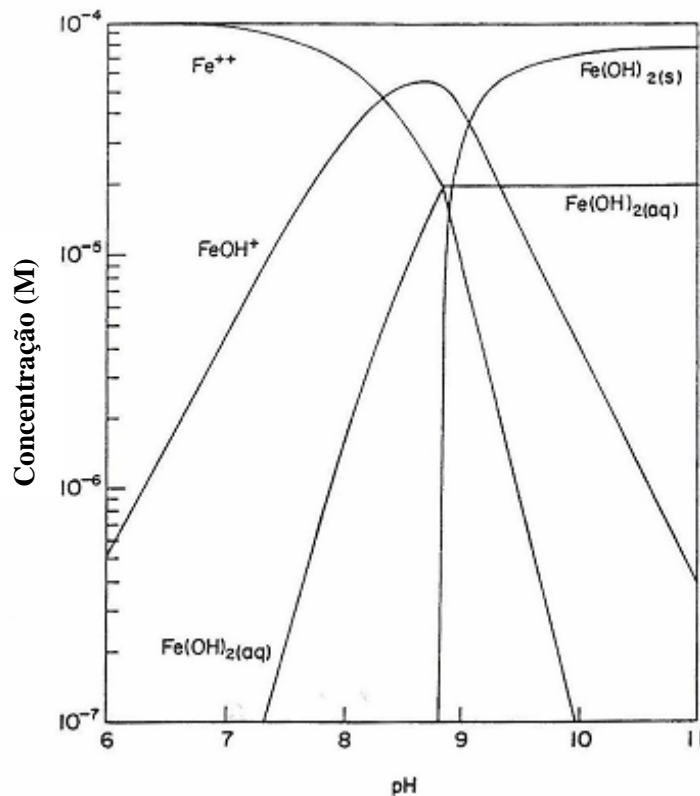


Figura 4. 21. Diagrama das concentrações dos íons Fe^{2+} versus pH (FUERSTENAU *et al.* 1984)

Existem na literatura evidências e resultados experimentais que comprovam que a adsorção de diversos íons metálicos é mais acentuada na região de predominância do primeiro hidróxido (FUERSTENAU *et al.* 1984). Portanto, de acordo com a Figura 4.21 seria esperado que a reversão de carga na superfície do quartzo ocorresse somente entre o pH = 8,0 e pH = 9,0, onde há predominância do primeiro hidróxido formado. No entanto, para valores de pH menores que 8,0 a predominância dos íons Fe^{2+} é indicativa da influência desta espécie na reversão da carga do quartzo.

Por outro lado, conforme observado, a adsorção do corante Orange 6 aumenta significativamente a carga superficial negativa do quartzo. Desta forma, quando os íons Fe^{2+} entrarem em contato com esta superfície modificada eles poderão ser ainda mais fortemente adsorvido pelo mecanismo de atração eletrostática. Este resultado indica que os íons Fe^{2+} , provenientes do processo de corrosão do ferro, poderão ser adsorvidos nas paredes do aquífero diminuindo desta forma, a concentração de precipitados de hidróxidos de ferro nas águas subterrâneas.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Os estudos realizados durante o processo de síntese das nanopartículas de ferro mostraram que os parâmetros pH e temperatura da solução de FeCl_3 têm influencia no tamanho das partículas obtidas.

O processo de degradação com a utilização de ferro metálico mostrou-se eficiente na redução do poluente Orange 6, principalmente quando foram utilizadas nanopartículas de ferro. Parâmetros como pH, tamanho das partículas e tempo de contato devem ser levados em consideração durante este processo. No caso das nanopartículas de ferro produzidas o tempo de contato para que o corante fosse totalmente degradado foi de apenas 30 min.

No que se refere às possibilidades de aplicação desse sistema em campo verificou-se, através dos ensaios de potencial zeta, que tanto o corante Orange 6 como os íons Fe^{2+} , oriundos do processo de corrosão do ferro, podem ser adsorvidos pelas paredes do aquífero. Estes resultados devem ser considerados nas aplicações ambientais.

Através dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que a utilização de nanopartículas de ferro na remediação das águas subterrâneas é uma alternativa promissora na remediação da poluição gerada por compostos orgânicos. Principalmente para o caso dos nitroaromáticos que, normalmente, não são eficazmente remediados pelos processos mais tradicionais.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS:

- Estudar a interação entre a superfície do quartzo, modificada pela presença do corante Orange 6 adsorvido, e os íons Fe^{2+} gerados pela oxidação do ferro metálico, para verificar a eficiência do processo nessas condições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção 2005. Citação de referências e documentos eletrônicos. Disponível em: <http://www.abit.org.br>. Acessado em 22 novembro 2006.

AGRAWAL, A. e TRATNYEK, P.G., 1996, “Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal”, *Environmental Science Technology*, Vol.30, pp. 153-160.

CHEN, J. L., AL-ABED, S. R., RYAN, J. A. e LI, Z., 2001, “Effects of on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron”, *Journal of Hazardous Materials B*, Vol. 83, pp. 243-254.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL CETESB, 2002, *Uso das Águas Subterrâneas para Abastecimento Público no Estado de São Paulo*, São Paulo, CETESB.

CRIPPS, C., BUMPUS, J. A. e AUST, S. D., 1990, “Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *Phanerochaete chrysosporium*”, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 56, pp. 1114-1118.

DENG, N., LUO, F., WU, F., XIAO, M. e WU, X., 2000, “Discoloration of aqueous reactive dye solution in the UV/Fe⁰ system”, *Water Research*, Vol.34, pp. 2408-2411.

ELLIOT, D.W. e ZHANG, W.X., 2001, “Field assessment of nanoscale Bimetallic particles for groundwater treatment”, *Environmental Science Technology*, Vol.35, pp. 4922-4926.

FARRELL, J., KASON, M., MELITAS, N. e LI, T., 2000, “Investigation of long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene”, *Environmental Science Technology*, Vol.34, pp. 514-521.

FREIRE, R.S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L.T., DURAN, N. e PERALTA-ZAMORA, P., 2000, “Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas”, *Química Nova*, Vol.24, pp.504.

FUERSTENAU, M. C., MILLER, J. D. e KUHN, M. C., 1985, *Chemistry of Flotation*, New York, Society of Mining Engineers.

GAUCH, A., 2001, “Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder”, *Chemosphere*, Vol.43, pp. 1109-1117.

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

GRASSI, M.T., 2001, “As águas do planeta terra”, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Edição especial, pp. 31-40.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B., 2000, “Corantes têxteis”, *Química Nova*, Vol. 23, pp. 71-78.

GUILHAM, R. W., 1996, “Advances in groundwater pollution control and remediation”, Kluwer Academic Publishers.

KIRBY, N., MULLAN, G. Mc. e MARCHANT, R., 1995, “Decolourisation of an artificial textile effluent by *Phanerochaete chrysosporium*”, *Biothechnology Letter*, Vol. 17, pp. 761-764.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURAN, N., 2002, “Novas Tendências no Tratamento de Efluentes”, *Química Nova*, Vol. 25, pp. 78-82.

LIEN, H.L. e ZHANG, W.X., 2001, “Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.191, pp. 97-105.

MATHESON, J.L. e TRATNYEK, P.G., 1994, “Reuctive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal”, *Environmental Science Technology*, Vol.28, pp. 2045-2053.

PEREIRA, W.S. e FREIRE, R.S., 2005, “Ferro zero: Uma abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes”, *Química Nova*, Vol.28, pp. 130-136.

PONDER, S. M., DARAB, J. G. e MALLOUK, T. E., 2000, “Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron”, *Environmental Science Technology*, Vol. 34, pp. 2564-2569.

RODRÍGUEZ, K. e ARAUJO, M., 2006, “Temperature and pressure effects on zeta potential values of reservoir minerals”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 300, pp. 788–794.

ROY, G.; DONATO, P.; GORNER, T.; BARRES, O., 2003, “Study of trapaeolin degradation by iron-proposition of a reaction mechanism”, *Water Research*, Vol.37, pp. 4954-4964.

SAYLES, G.D., YOU, M., WANG, M. e KUPFERLE. M.J., 1997, “DDT, DDD and DDE dechlorination by Zero-Valent Iron”, *Environmental Science Technology*, Vol.31, pp. 3448-3454.

SPADARO, G. D., YOU, M., WANG, M. e KUPFERLE, M. J., 1997, “DDT, DDD and DDE dechlorination by Zero-Valent Iron”, *Environmental Science Technology*, Vol. 31, pp. 3448-3454.

SUN, Y.P., LI, X.Q., CAO, J., ZHANG, W.X., e WANG, H.P., 2006, “Characterization of zero-valent iron nanoparticles”, *Advances in colloid and interface science*, Vol.120, pp. 47-56.

VIDYADHAR, A. e RAO, K. H., 2007, “Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 306, pp. 195–204.

WADLEY, S.L.S., GILLHAM, R.W. e GUI, L., 2005, “Remediation of DNAPL source zones with granular iron: laboratory and field tests”, *Ground Water*, Vol.43, pp. 9-18.

WANG, C.B. e ZHANG, W.X., 1997, “Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs”, *Environmental Science Technology*, Vol.31, pp. 2154-2156.

ZHANG, H., DUAN, L., ZHANG, Y. e WU, F., 2005. “The use ultrasound to enhance the decolorization of the C.I. Acid Orange 7 by zero-valent iron”, *Dyes and Pigments*, Vol. 65, pp. 39-43.

ZHANG, W.X., 2003, “Nanoscale iron particles for environment remediation: An overview”, *Journal of Nanoparticles Research*, Vol.5, pp. 323-332.