

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-  
CLOROFENOL POR NANOESTRUTURAS DE FERRO  
METÁLICO**

Autora: Tainara Ferreira Martins  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eloiza da Silva Nunes

Rio Verde - GO  
Agosto – 2017

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-  
CLOROFENOL POR NANOESTRUTURAS DE FERRO  
METÁLICO**

Autora: Tainara Ferreira Martins  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eloiza da Silva Nunes

Dissertação apresentada, como parte das exigências para a obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA, no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, Agroquímica Ambiental.

Rio Verde - GO  
Agosto – 2017

Martins, Tainara Ferreira

MM386            Estudo da degradação catalítica de 4-clorofenol por nanoestruturas de ferro metálico / Tainara Ferreira Martins; orientadora Eloiza da Silva Nunes. -- Rio Verde, 2017.  
86 p.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) -- Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2017.

1. Nanopartículas de ferro metálico. 2. MCM-41. 3. Fenton. 4. Nanoflores. 5. Catálise. I. orient. Nunes, Eloiza da Silva, coorient. I. Marques, Renata Pereira, coorient. II. Moreto, Jéferson Aparecido.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-  
CLOROFENOL POR NANOESTRUTURAS DE FERRO  
METÁLICO**

Autora: Tainara Ferreira Martins  
Orientadora: Eloiza da Silva Nunes

*TITULAÇÃO*: Mestre em Agroquímica - Área de concentração  
Agroquímica.

APROVADA em 25 de agosto de 2017.



Prof. Dr. Wesley Renato Viali  
*Avaliador externo*  
IF Goiano/RV



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro  
Aguiar  
*Avaliadora interno*  
IF Goiano/RV



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eloiza da Silva Nunes  
*Presidente da banca*  
IF Goiano/RV

## AGRADECIMENTOS

A Deus, meu refúgio e fortaleza, por me dar sabedoria, saúde, ter me sustentado até aqui e em todas as dificuldades sempre ter cuidado de mim

À minha família e a minha sogra, pelo carinho e compreensão, por sempre orar e torcer pelas minhas vitórias, por serem exemplos de dignidade e determinação.

Em especial, ao meu companheiro Maroildo Filho, que em todo tempo foi meu apoio, meu confidente, meu maior incentivador. Desde a minha graduação me fazendo bem, trazendo renovo e alegrias. Obrigada por toda paciência a mais sincera amizade e por acreditar que eu poderia alcançar meus objetivos. Minha eterna gratidão!

Gostaria de expressar minha gratidão a minha orientadora Dr.<sup>a</sup> Eloiza pela orientação, os ensinamentos a confiança, paciência e todo suporte dado. Sem você com certeza nada disso seria possível. Obrigada por todas as críticas construtivas e conselhos e amizade, sua orientação me fez crescer como pessoa e profissional.

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAq), pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional e principalmente por ter colocado em meu caminho pessoas maravilhosas que tanto me auxiliaram.

Agradeço a todos os meus amigos do mestrado por acrescentarem tantas alegrias aos meus dias, os levarei para toda a vida. Especialmente, às minhas amigas Daniela Macedo e Danielle Maria, obrigada por todas as vezes que me apoiaram, desde os almoços, pouso e conselhos cedidos, as frustrações da pós-graduação foram menos difíceis com vocês.

Ao meu coorientador Dr. Jéferson Moreto, pela colaboração e por todas discussões benéficas e instrutivas realizadas nesses anos e coorientadora Dr.<sup>a</sup> Renata Marques pela parceria.

À Dr.<sup>a</sup> Carol Aguiar, que gentilmente cedeu seu laboratório Quimera onde realizei todo meu projeto de mestrado.

Ao professor Wesley Viali e Polyana Pereira, por toda solicitude que sempre tiveram comigo todas as vezes que precisei, sou muito grata pela colaboração e amizade.

Ao Prof. Miguel Jafelicci Júnior do Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, do Instituto de Química UNESP – Araraquara, pela colaboração com materiais e caracterizações de microscopia eletrônica.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), pela concessão da bolsa de mestrado.

## BIOGRAFIA DA AUTORA

TAINARA FERREIRA MARTINS, filha de Luzia Ferreira Martins e Cláudio Martins da Silva, nascida no dia 24 de junho de 1991, na cidade de Santa Helena de Goiás, Goiás, GO.

Em 2010, ingressou no curso de Licenciatura e Bacharelado em Química pelo Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde - Goiás, atuou como bolsista no Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID) e também bolsista no Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), graduando-se em 2015. Ainda em 2015, lecionou no Centro de Ensino de Jovens e Adultos Cei Educa, como professora de Química e também na Escola Monteiro Lobato, lecionando as disciplinas de Química, Física e Biologia.

Em agosto de 2015, iniciou no curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, no Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, sob a orientação da Professora Dr.<sup>a</sup> Eloiza da Silva Nunes, atuando na linha de pesquisa II – Agroquímica Ambiental, no estudo de nanocatalisadores de ferro metálico para remediação ambiental.

## ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XVI
OBJETIVOS .....	8
2.1. OBJETIVO GERAL.....	8
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	8
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	9
CAPÍTULO I .....	16
ABSTRACT.....	18
1.1. INTRODUÇÃO .....	19
1.2. EXPERIMENTAL .....	22
1.2.1. Materiais .....	22
1.2.2. Síntese de nanoestruturas de ferro metálico .....	22
1.2.2.1 Síntese de nanoesferas de ferro metálico.....	22
1.2.3. Caracterização das nanoestruturas de ferro metálico.....	24
1.2.4. Métodos analíticos .....	25
1.2.4.1 Procedimento para quantificação de fenol.....	25
1.2.4.2. Procedimento para quantificação de ferro dissolvido.....	27
1.2.4.3 Teste de complexação do ferro .....	28
1.2.4.4 Procedimento para quantificação de 4-CP.....	28
1.2.5 Otimização de variáveis de degradação de 4-CP.....	29
1.2.5.1. Efeito do pH inicial na degradação de 4-CP.....	29



1.2.5.2 Efeito da atmosfera na degradação de 4-CP .....	29
1.2.5.3. Efeito combinado da adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e da variação da concentração de 4-CP .	30
1.2.6 Cinética de degradação de 4-CP por nFeM em diferentes morfologias .....	31
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
1.3.1 Síntese e caracterização de nanoestruturas de ferro metálico.....	34
1.3.3.1. Procedimento para quantificação de fenol.....	38
1.3.3.2. Quantificação de ferro dissolvido .....	40
1.3.5. Otimização de variáveis de degradação de 4-CP.....	43
1.3.5.1. Efeito do pH.....	44
1.3.5.2. Efeito da atmosfera .....	48
1.3.5.3. Efeito da concentração de 4-CP.....	52
1.3.6. Cinética de degradação do 4-CP por nanoestruturas de ferro metálico.....	56
1.3.7. Estudo da velocidade da reação de degradação de 4-CP pelos catalisadores.....	59
1.4. CONCLUSÃO.....	63
1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	64

## ÍNDICE DE TABELAS

### CAPÍTULO I

	Página
<b>Tabela 1.</b> Soluções estoque preparadas para experimentos de degradação e testes analíticos .....	25
<b>Tabela 2.</b> Condições experimentais iniciais das amostras utilizadas para teste de dissolução de ferro .....	27
<b>Tabela 3.</b> Condições experimentais para o estudo do efeito da atmosfera na degradação de 4-CP por NPFe em 6 horas de reação .....	29
<b>Tabela 4.</b> Condições experimentais para o estudo do potencial de 2 g/L de NPFe para a degradação de diferentes concentrações de 4-CP com e sem a adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	31
<b>Tabela 5.</b> Delineamento experimental dos testes cinéticos de degradação de 4-CP pelas diferentes nanoestruturas de ferro metálico .....	32
<b>Tabela 6.</b> Concentrações de 4-CP após teste de degradação por NPFe em diferentes atmosferas em pH 3 e 5 com e sem adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	49
<b>Tabela 7.</b> Valores médios de concentrações de 4-CP obtidos a partir da adição de padrão após 6 horas de reação de degradação .....	52
<b>Tabela 8.</b> Concentração de 4-clorofenol após 24 horas de reação de degradação pelos três nanocatalisadores, NPFe, NF e NPFe/Si. ....	56

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Estrutura química do 4-clorofenol.....	2
<b>Figura 2.</b> Representação da estrutura de nanopartículas de ferro e superfície oxidada pela atmosfera e os mecanismos de remoção de metais e compostos organoclorados. ....	5
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 1:</b> Separação magnética das nanoestruturas de ferro metálico sintetizadas nos poros da MCM-41 (NPFe/Si) .....	24
<b>Figura 2.</b> Imagens de microscopia de varredura (A) das nas nanopartículas de ferro...	34
<b>Figura 3:</b> Imagens de microscopia de transmissão (A) da MCM-41 (B) mesoporos da MCM-41 na ordem de 20 nm (C) nanopartículas de ferro metálico suportadas em MCM-41 (NPFe/Si) .....	35
<b>Figura 4.</b> histograma de tamanhos de partículas (A) NPFe (B) NPFe/Si (C) MCM-4.	36
<b>Figura 5.</b> Difratomogramas de raios-X (A) da NPFe (B) da NF .....	37
<b>Figura 6.</b> Difratomogramas de raios-X da (A) MCM-41 (B) NPFe/Si.....	37
<b>Figura 7.</b> Curva padrão de indofenol nas concentrações de 2 a 20 $\mu\text{molL}^{-1}$ e o ajuste linear .....	38
<b>Figura 8.</b> Espectro UV-Vis da curva de indofenol nas concentrações de 2-2000 $\mu\text{molL}^{-1}$ .....	39
<b>Figura 9.</b> Espectros de UV-Vis do teste colorimétrico com fenol e 4-CP na mesma concentração .....	39
<b>Figura 10.</b> Ajuste linear da curva de calibração de dissolução de ferro, equação da reta e $R^2$ .....	40

<b>Figura 11.</b> Espectro de UV-Vis da banda de 4-CP puro e do complexo formado pelo 4-CP e $\text{Fe}^{3+}$ .....	42
<b>Figura 12.</b> Regressão linear e desvio padrão considerando o valor médio de 5 repetições de adição de padrão.....	43
<b>Figura 13.</b> Espectro UV-vis das amostras após reação de formação do indofenol (A) 6 horas (B) Aumento da concentração de fenol versus o pH em 6 horas (C) Espectro de UV-Vis após 24 horas de reação (D) Aumento da concentração de fenol versus o pH em 24 horas.....	44
<b>Figura 14.</b> Degradação de 4-CP $500 \mu\text{molL}^{-1}$ por NPFe em pH de 2 a 10 em (A) 6 horas e (B) decaimento da absorvância de 4-CP versus pH em 6 horas (C) Degradação de 4-CP $500 \mu\text{molL}^{-1}$ por NPFe em pH de 2 a 10 em 24 horas de reação (D) decaimento da absorvância de 4-CP versus pH em 24 horas.....	46
<b>Figura 15.</b> Espectro de UV-vis de 4-CP $500 \mu\text{molL}^{-1}$ após 6 horas de reação com NPFe em pH 3 e 5, atmosfera oxidante e inerte e adição ou não $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	49
<b>Figura 16.</b> Degradação de 4-CP em diferentes concentrações sendo elas 500, 1000 e 2000 $\mu\text{molL}^{-1}$ por NPFe com a adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	53
<b>Figura 17.</b> Espectro de UV-Vis da degradação de 4-CP em diferentes concentrações por NPFe sem a adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	55
<b>Figura 18.</b> Alteração da concentração percentual de 4-CP por NPFe, NF e NPFe/Si em função do tempo de reação durante 24 horas.....	56
<b>Figura 19.</b> Percentual de remoção de 4-CP por adsorção da MCM-41 em função de 24 horas de reação.....	58
<b>Figura 20.</b> Cinética de degradação de 4-CP pelos três nanocatalisadores nas duas condições com e sem adição de $100 \mu\text{molL}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio com relação ao tempo (A) NPFe (B) NPFe-P (C)NF (D)NF-P (E)NPFe/Si (F)NPFe/Si-P .....	60

**LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES**

NPF <sub>e</sub>	Nanoesferas de ferro metálico
NPF <sub>e</sub> -Si	Nanoesferas de ferro metálico/MCM-41
NF	Nanoflor
NP	Nanopartículas
nFeM	Nanopartículas de ferro metálico
•OH	Radicais hidroxila
MCM-41	Mobil Composition of Matter No.41
4-CP	4-Clorofenol
DRX	Difração de raios-X
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e visível
TEOS	Tetraetilortosilicato
CTAB	Brometo de n-hexadeciltrimetilamônio

## RESUMO

MARTINS, TAINARA FERREIRA. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, agosto de 2017. **Estudo da degradação catalítica de 4-clorofenol por nanoestruturas de ferro metálico.** Orientadora: Dr.<sup>a</sup> Eloiza da Silva Nunes. Coorientadores: Dr. Jéferson Aparecido Moreto, Dr.<sup>a</sup> Renata Pereira Marques

Clorofenóis são substâncias xenobióticas, persistentes e bioacumulativas que causam impactos negativos à saúde humana e a todas as biotas ambientais. Neste contexto, a remoção de 4-clorofenol (4-CP) por nanocatalisadores de ferro metálico em um sistema Fenton heterogêneo foi investigado. As diferentes nanoestruturas, sendo elas nanoesferas (NPFe), nanoflores (NF) e nanoesferas suportadas em sílica mesoporosa MCM-41 (NPFe/Si) foram sintetizadas pelo método de redução química e caracterizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX). Os parâmetros ideais para a degradação de 4-CP, tais como pH ótimo, atmosfera, tempo de reação e concentração de 4-CP foram previamente otimizados. Avaliou-se também o efeito da adição ou não de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para remoção de 4-CP. Os modelos de cinética de primeira ordem com dois estágios e as constantes de velocidade ( $k_{obs}$ ) foram obtidos e mostraram que o desempenho das nanoestruturas de ferro metálico dependia de o catalisador estar suportado ou não e da adição do agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A amostra de nanopartículas com morfologia de flores (NF) apresentou melhor desempenho que as esferas (NPFe) degradando 1082  $\mu\text{molL}^{-1}$  de 4-CP em 24 horas de reação. Todas as nanoestruturas de ferro metálico sintetizadas foram capazes de degradar 4-CP. Contudo, em todos sistemas com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, os catalisadores mostraram melhor desempenho, sendo o mais eficiente NPFe/Si-P que degradou 2629  $\mu\text{molL}^{-1}$ , cerca de 90% da concentração inicial de 4-CP, devido os mecanismos de degradação causados pelo catalisador serem combinados com o de adsorção da MCM-41 e de degradação oxidativa provocada pela reação de Fenton.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanoflores, Catálise; nZVI, Sílica Mesoporosa, Fenton.

## ABSTRACT

MARTINS, TAINARA FERREIRA. **Study of the catalytic degradation of 4-chlorophenol by metallic iron nanostructures.** Advisor: Dr. Eloiza da Silva Nunes. Co-Advisor: Dr. Jéferson Aparecido Moreto, Dr. Renata Pereira Marques

Chlorophenols are xenobiotic, persistent and bioaccumulative substances that cause negative impacts to human health and to all environmental biota. In this context, the removal of 4-chlorophenol (4-CP) by metallic iron nanocatalysts in a heterogeneous Fenton system was investigated. The different nanostructures, being nanospheres (NPF<sub>e</sub>), nanoflowers (NF) and nanospheres supported on mesoporous silica MCM-41 (NPF<sub>e</sub>/Si) were synthesized by the chemical reduction method and characterized by scanning electron microscopy (SEM), electron microscopy transmission (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The ideal parameters for degradation of 4-CP, such as optimum pH, atmosphere, reaction time and concentration of 4-CP were previously optimized. The effect of adding or not adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to 4-CP removal was also evaluated. The two-stage first-order kinetic model and the  $k_{obs}$  were obtained and showed that the performance of metallic iron nanostructures depended on whether the catalyst was supported or not and the addition of the oxidizing agent (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). The nanoparticle sample with flower morphology (NF) showed better performance than the spheres (NPF<sub>e</sub>) degrading 1082  $\mu\text{molL}^{-1}$  of 4-CP in 24 hours of reaction. All synthesized metal iron nanostructures were able to degrade 4-CP. However, in all systems with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition, the catalysts showed better performance, being the most efficient NPF<sub>e</sub>/Si-P that degraded 2629  $\mu\text{molL}^{-1}$ , about 90% of the initial concentration of 4-CP, due to the degradation mechanisms caused by the catalyst are combined with the adsorption of MCM-41 and the oxidative degradation promoted by the Fenton reaction.



**Keywords:** nanoflowers, catalysis, nZVI, mesoporous silica, Fenton.

## INTRODUÇÃO

Os clorofenóis (CPs), são derivados do fenol e apresentam um ou mais átomos de cloro ligados ao anel aromático. São substâncias orgânicas perigosas que possuem elevada toxicidade podendo contaminar organismos biológicos e biotas ambientais, mesmo em concentrações muito baixas, desta forma minimizar as contaminações por esses poluentes em matrizes aquosas é um desafio atual e estudos neste âmbito são de extrema importância [1].

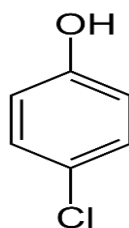
Os clorofenóis podem ser formados por processos naturais, como no tratamento de água potável [2] ou durante a fabricação ou degradação de outros produtos como o pesticida 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) [3]. Apesar de serem nocivos para todas as esferas ambientais e seres humanos, os CPs têm amplas aplicações, sendo usados em diversos setores desde os industriais até agrícolas tanto para síntese de produtos, como intermediários químicos. São principalmente utilizados na síntese de corantes, fármacos, solventes, antissépticos, conservantes de madeira e agroquímicos [4].

Pelo fato de possuírem alta volatilidade, serem pouco biodegradáveis, lipofílicos e terem potencial de bioacumulação e biomagnificação [5], são capazes de transportar-se em longas distâncias, inclusive em lugares em que nunca foram usados, causando sérios danos, principalmente contaminando solos, águas subterrâneas e superficiais, acumulando no meio ambiente e nos níveis tróficos alimentares [6].

A literatura expõe a contaminação por clorofenóis como um problema de saúde pública, os mesmos podem causar efeitos adversos especialmente sobre sistemas biológicos. Dentre os distúrbios causados por organoclorados sobre o corpo humano encontram-se câncer em diversos órgãos [7], são desreguladores endócrinos, causando disfunções na tireoide [8] e em sistemas como imunológico [9] e reprodutivo [10], toda a

toxicidade desses compostos se respalda no fato destes serem persistentes e resistentes a biodegradação [11].

Nesse sentido, dentre os clorofenóis mais comumente utilizados, está o 4-clorofenol ( $C_6H_5ClO$ , 4-CP) que é um xenobiótico listado como substância perigosa pela (Diretiva 67/548 / CEE) da União Europeia (UE) e classificado como poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA - EPA [11]. No Brasil, seus resíduos são classificados como perigosos - classe I, conforme (ABNT-NBR-10004:2004) [12]. A Figura 1 apresenta a estrutura química do 4-clorofenol.



**Figura 1.** Estrutura química do 4-clorofenol

A legislação brasileira é bastante rigorosa quanto a descarga de 4-clorofenol e seus isômeros em águas residuais. Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) a concentração máxima de um de seus isômeros, o 2-clorofenol (2-CP) permitida em água doce é de 0,1  $\mu\text{g/L}$  e em corpos da água de 150  $\mu\text{g/L}$  [13]. Todavia, com a escassez dos recursos hídricos, clorofenóis são problemas de dimensões globais, razão pela qual a preocupação pública quanto a degradação desses compostos, são justificadamente válidas.

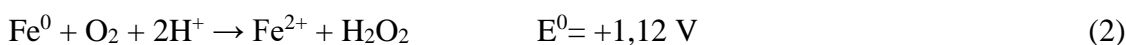
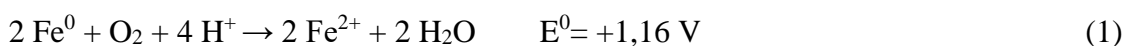
Deste modo, devido o descarte inadequado desses poluentes em águas e as crescentes contaminações em solos, existe a necessidade de métodos eficazes de remoção de clorofenóis, uma vez que os métodos convencionais atualmente disponíveis para a remoção de clorofenóis, tais como tratamentos biológicos são incapazes de remover fenóis clorados com eficiência [14]. Tais tratamentos, incluem incineração[15], floculação[16], eletrocatalise [17] e processos oxidativos avançados [18]. Contudo, os processos oxidativos avançados associados às nanoestruturas de ferro metálico tem se destacado por mostrar alta eficiência para a descontaminação ambiental por compostos organoclorados e vários outros problemas ambientais [19].

Diversos estudos comprovam a eficiência das nanopartículas de ferro metálico (nFeM) para a remediação ambiental [20], as quais são catalisadores promissores no tratamento de águas superficiais e residuais e também na remediação de águas

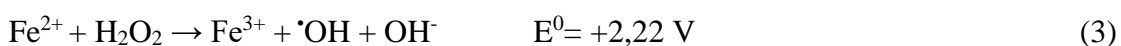
subterrâneas, contaminadas por uma série de contaminantes orgânicos e inorgânicos, tais como: corantes [21], pesticidas [22], cádmio [23] e bisfenol A [24].

Dentre as muitas vantagens em se utilizar as nFeM, estão que estas nanopartículas possuem propriedades ferromagnéticas, versatilidade na aplicação, além da possibilidade de recuperação do catalisador nos finais dos processos [25]. Além disso, o ferro é um metal reativo com potencial redox padrão ( $E^0 = -0,44V$ ), atuando como agente redutor frente a diversos compostos, inclusive, clorofenóis. Deste modo, neste estudo, nanopartículas de ferro metálicas denominadas NPFe, foram sintetizadas e avaliadas quanto à degradação de 4-clorofenol em meio aeróbico e anaeróbico.

No processo eletroquímico das NPFe, a oxidação de ferro metálico ( $Fe^0$ ) a ferro ferroso ( $Fe^{2+}$ ) é a reação anódica, enquanto a reação catódica varia conforme a reatividade das espécies aceptoras de elétrons presentes na reação [26]. Sob condições aeróbicas, ocorre a reação em que o oxigênio atua como uma espécie receptora de elétrons gerando água, (Equação 1) e quando se envolve dois elétrons na reação, gerando peróxido de hidrogênio (Equação 2), ocorrendo a produção de íons ferrosos em ambos os casos [27].



A oxidação de  $Fe^0$  a  $Fe^{2+}$  acompanhada pela produção de  $H_2O_2$  é altamente desejável. Com a formação de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ , ocorre a reação de Fenton, que pode melhorar o desempenho das partículas na degradação dos substratos por vias oxidativas. A reação Fenton (Equação 3) gera radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) os quais são espécies muito reativas e pouco seletivas que possuem potencial padrão de redução ( $E^0 = +2,3 V$ ) sendo capazes de oxidar e/ou mineralizar totalmente a maioria das moléculas orgânicas, como 4-CP [28].



No processo Fenton homogêneo, que é catalisado por  $Fe^{2+}$ , embora as taxas de degradação obtidas sejam altas, algumas desvantagens limitam seu uso, como a necessidade de uma reação em condições ácidas (pH 3) e a dificuldade de se separar o catalisador no fim do processo, gerando excesso de  $Fe^{2+}$  [29]. Pelo contrário a reação Fenton heterogênea, que se utiliza o ferro metálico como catalisador, possui diversas

vantagens como boa atividade catalítica em pH ácido e próximo a neutralidade, além da grande área de superfície específica e alta reatividade do ferro metálico nanoparticulado, que o torna ainda mais vantajoso em relação ao uso do catalisador homogêneo [30].

Ultimamente esse sistema heterogêneo, no qual está envolvido a Equação 2 e 3 tem sido intensivamente demonstrado para tratamento de águas por diversos contaminantes como exemplo, azul de metileno[31], fenol [32] e 2,4-diclorofenol [33]. Wang *et al.* [34] reportaram em seu estudo que a reação de Fenton através do ferro metálico ocorre em duas etapas, nas quais primeiro  $\text{Fe}^{2+}$  é formado quando  $\text{H}_2\text{O}_2$  se decompõe sobre ou perto da superfície das nanopartículas, então na segunda etapa ocorre a reação de Fenton pela reação de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

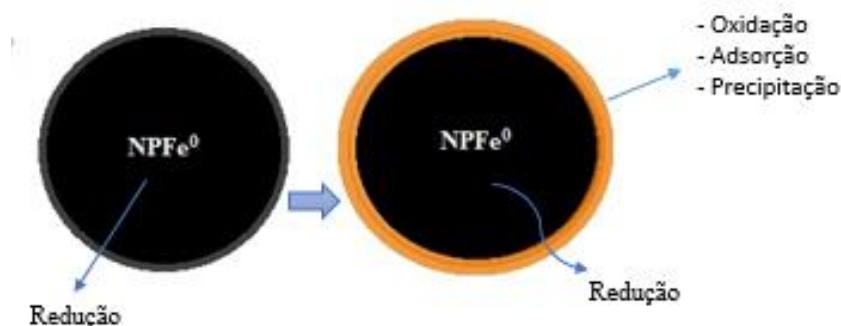
Deste modo, em condições aeróbicas as nanopartículas podem ativar o oxigênio do ar ou dissolvido no meio aquoso para produzir espécies reativas de oxigênio incluindo peróxido de hidrogênio e radicais hidroxilas e peroxilas, que são capazes de oxidar contaminantes que não podem ser removidos pelas nanopartículas de forma redutora e essa combinação em relação ao ponto de vista econômico e ambiental é altamente recomendável [35].

Velosa e Nogueira [26] mostraram em seu estudo que nanopartículas de ferro degradaram 96% da concentração inicial do 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D), após 90 min de reação em condições aeróbicas. As espécies reativas geradas pela oxidação de  $\text{Fe}^0$  com oxigênio do ar foram as responsáveis pela degradação do organoclorado. Shen *et al.* [36] também corroboram com essa ideia em seu estudo, e foi demonstrado que as principais espécies oxidativas para a degradação 4-CP por nanopartículas de ferro metálico no sistema aeróbico são os radicais  $\cdot\text{OH}$ .

Contudo, é importante salientar que quando as nanopartículas de ferro metálico são expostas ao oxigênio atmosférico ou dissolvido na água é formada espontaneamente em sua superfície uma fina camada de oxi-hidróxido de ferro, que geralmente é de cerca de 3 nm, de forma que sua estrutura, nestas condições, é denotada na literatura como caroço@casca ou *core@shell* [37]. Uma vez que o núcleo metálico fornece elétrons que podem ser usados para a redução de clorofenóis e a casca oferece locais de oxidação e de adsorção pelas interações eletrostáticas, além de proteger o núcleo da oxidação excessiva, as condições reacionais oxidantes se tornam bastante interessantes para a degradação de contaminantes orgânicos, como CPs [38].

Através de várias rotas como demonstrado na Figura 2, contaminantes orgânicos e inorgânicos podem ser removidos por nFeM. É amplamente aceito que quatro

mecanismos são responsáveis por isso, ou seja, degradação redutora, degradação oxidativa, adsorção e precipitação [39].



**Figura 2.** Representação da estrutura de nanopartículas de ferro e superfície oxidada pela atmosfera e os mecanismos de remoção de metais e compostos organoclorados.

Fonte: Autor. Adaptado de O' Carrol *et al.* [40]

Com a exposição ao oxigênio do ar e da água, o núcleo metálico é oxidado enquanto se forma uma fina casca composta por óxidos/hidróxidos de ferro na superfície da partícula, que com a evolução da reação vai aumentando, enquanto o tamanho do núcleo metálico vai diminuindo [41]. Deste modo, a superfície das nFeM tendem a se passivar pelos produtos de oxidação e de hidrólise do ferro, resultando em uma diminuição da reatividade e da atividade catalítica das nanopartículas com o tempo de reação, diminuindo a eficiência do catalisador. O desempenho de nanopartículas metálicas também é afetado pela agregação das mesmas, causada pelas interações dipolo magnéticas e interações eletrostáticas [42].

Para superar esses problemas, um método que é comumente usado é imobilizar nanopartículas de ferro em suportes, tais como matrizes de carbono [43], argilas [44] e sílica mesoporosas [45]. Em sistemas em que as nFeM são suportadas a partícula se torna mais reativa pelo aumento da proporção de átomos de ferro disponíveis para a reação, isto ocorre porque o tamanho da partícula se mantém nanométrico, devido a menor agregação das partículas gerada pelo suporte [46]. O uso de sílicas mesoporosas tais como MCM-41, como suportes para nanopartículas de ferro metálico para catálise heterogênea de contaminantes ambientais, têm sido bastante estudadas [47].

MCM-41 é um tipo de sílica mesoporosa que possui grande área superficial, além de ser excelente adsorvente, atrai muita atenção pelo seu grande volume de poros uniformes de tamanho ajustável e a possibilidade de modificação de superfície pela introdução de grupos funcionais [48].

Diversos estudos comprovam que quando suportadas em materiais MCM-41, nFeM se tornam mais eficientes [49–51]. Isto ocorre pois com as nanopartículas incorporadas dentro e fora dos poros da sílica sua aglomeração é diminuída, o núcleo magnético é protegido contra a oxidação, bem como a capacidade de remoção do contaminante é melhorada por processos de adsorção provocados pelos grupos silanóis presentes na superfície do suporte [52].

Neste sentido, MCM-41 foi utilizada neste estudo como suporte para nanopartículas de ferro metálico (NPFE/Si), com intuito de proteger a partícula da oxidação excessiva, diminuir a agregação das mesmas e tamanho da nanopartículas e aumentar a remoção do 4-CP pelos processos de adsorção provocados pelo suporte, visto que a eficiência do catalisador em nanoescala é altamente influenciada pela sua forma e variedade de tamanhos da partícula [53].

Uma vez que as propriedades estruturais da nanopartículas afetam diretamente na atividade catalítica e no desempenho das nanoestruturas, se faz necessário estudar diferentes morfologias de nanoestruturas de ferro para catálise em remediação ambiental e a correlação precisa entre o comportamento das nanopartículas e a sua morfologia, tamanho e composição.

Além da estrutura esférica das partículas caroço@casca, têm sido estudadas outras nanopartículas metálicas com morfologias diferentes tais como nanofios, nanobastões, nanoestrelas, nanoprismas, nanofilmes e nanoflores. Entre essas morfologias, nanoflores são uma das mais raramente conhecidas, que no entanto, têm se destacado nos últimos anos, sendo de particular relevância para catálises [54,55].

Nanoflores (NF) são partículas compostas por placas que exibem espessura de alguns nanômetros, formando fractais que se assemelham a flores. Uma característica peculiar desses nanomateriais é a estrutura porosa de suas pétalas e seu arranjo e orientação com variações morfológicas conforme a sua composição [56]. As NF exibem uma elevada área superficial e atividade específica alta, que são derivadas de seus átomos presentes em suas pétalas, o que as tornam excelentes catalisadores [53].

Nos últimos anos, estudos de nanopartículas com morfologia de flores têm se intensificado e despertado bastante interesse. Além das áreas de catálise [57], nanoflores também são aplicadas com êxito para a degradação de contaminantes ambientais como azul de metileno [58], corantes [59] e metais pesados [60]. Além disso, também se mostraram eficientes moléculas funcionais [61] e muito eficazes para aplicações biomédicas como nos diagnósticos de câncer e entrega direcionada de fármacos [62].

Atualmente, para obtenção de nanoestruturas inorgânicas com morfologia de flor, diversos metais têm sido utilizados como precursores, tais como zinco [63], platina [64], cobre [58] ouro [65] paládio [66], como também é relatada na literatura a síntese de nanoflores orgânicas através de moléculas biológicas [67]. Embora nanoflores sintetizadas a partir de óxidos de ferro sejam frequentemente relatados [68,69], a obtenção de nanoflores por ferro metálico ainda é muito rara.

Apesar da remediação ambiental de organoclorados por nanoflores de ferro metálico permanecer inexplorada, devido ao fato de serem formadas por placas em dimensão nanométrica, sua área superficial ser mais elevada que em relação as nanopartículas esféricas, pode se inferir que as mesmas são mais reativas e podem ser mais atraentes para aplicações ambientais catalíticas que as nFeM [70].

Portanto, estudou se a atividade catalítica de nanoflores de ferro metálico para degradação de 4-CP neste trabalho, a fim de preencher esta lacuna existente na literatura sobre nanoflores de ferro metálico para descontaminação ambiental de organoclorados, como o 4-clorofenol. Além disso, devido às nanoflores serem frequentemente recomendadas para atividades catalíticas e por suas elevadas proporções de superfície, associada as vantagens do uso de ferro metálico como precursor, espera-se que nanoflores de ferro metálico sejam potenciais catalisadores para aplicação no campo de remediação ambiental promovendo reações de degradação de 4-CP na superfície de suas finas placas bidimensionais com maior eficiência que os catalisadores esféricos.

À vista disso, neste estudo foram sintetizados catalisadores de ferro metálico com três morfologias distintas, sendo elas nanoesferas (NPFe), nanoesferas suportadas em MCM-41 (NPFe/Si) e nanoflores de ferro metálico (NF). Os três catalisadores foram avaliados para a degradação de 4-CP em meio aquoso aeróbico. Estudou-se também o efeito da adição de  $H_2O_2$  ao sistema, para obtenção de maior rendimento de radicais oxidantes produzidos pela reação de Fenton, a fim de promover o mecanismo majoritário para a degradação de 4-CP.



## OBJETIVOS

### *2.1. Objetivo geral*

Obter três nanoestruturas de ferro zero valente com morfologias distintas e avaliar a sua aplicabilidade para degradação do contaminante 4-clorofenol.

### *2.2. Objetivos específicos*

- Obter nanoestruturas de ferro zero valente com morfologias diferentes;
- Caracterizar as nanopartículas de ferro via microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX);
- Avaliar a degradação de 4-clorofenol por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis);
- Estudar as variáveis de degradação de 4-clorofenol por nanoestruturas de ferro metálico, tais como atmosfera, pH, concentração de 4-CP, tempo e adição de  $H_2O_2$ .
- Estudar a cinética de degradação do 4-clorofenol catalisada pelas nanopartículas de ferro em condições ótimas e o efeito da adição do  $H_2O_2$  ao meio reacional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Chaliha, K.G. Bhattacharyya, P. Paul, Catalytic destruction of 4-chlorophenol in water, *Clean - Soil, Air, Water*. 36 (2008) 488–497.
- [2] S.L. Liu, H. Wang, Z.Y. Bian, Comparative study on electrochemical 4-chlorophenol degradation in different diaphragm systems with combined reduction and oxidation properties, *Water Sci. Technol.* 71 (2015) 126–130.
- [3] L. Rocío, C. Mougin, G. Peñuela, E. Barriuso, Formation of 2,4-D bound residues in soils : New insights into microbial metabolism, *Sci. Total Environ.* 15 (2017) 715–722.
- [4] K.K. Singh, K.K. Senapati, C. Borgohain, K.C. Sarma, Newly developed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanocomposite for photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol in water, *J. Environ. Sci.* 52 (2015) 333–340.
- [5] D. Botaro, J. Paulo, M. Torres, O. Malm, M. Freitas, B. Henkelmann, K. Schramm, Organochlorine pesticides residues in feed and muscle of farmed Nile tilapia from Brazilian fish farms, *Food Chem. Toxicol.* 49 (2011) 2125–2130.
- [6] U. Ali, J.H. Syed, R.N. Malik, A. Katsoyiannis, J. Li, G. Zhang, K.C. Jones, Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: A review, *Sci. Total Environ.* 476–477 (2014) 705–717.
- [7] H.P. Jr, M.S. Wolff, L.S. Engel, A.J. White, S.M. Eng, R.J. Cleveland, N.K. Khankari, S.L. Teitelbaum, A.I. Neugut, M.D. Gammon, Organochlorine insecticides DDT and chlordane in relation to survival following breast cancer, *575* (2016) 565–575.
- [8] B. Xu, H. Yang, M. Sun, H. Chen, L. Jiang, X. Zheng, G. Ding, Y. Liu, Y. Sheng, D. Cui, Y. Duan, 2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl induces inflammatory responses in the thyroid through JNK and Aryl hydrocarbon receptor-mediated pathway, *Toxicol. Sci.* 149 (2016) 300–311.
- [9] B. Serdar, W.G. LeBlanc, J.M. Norris, L.M. Dickinson, Potential effects of polychlorinated biphenyls (PCBs) and selected organochlorine pesticides (OCPs) on

immune cells and blood biochemistry measures: a cross-sectional assessment of the NHANES 2003-2004 data, *Environ. Heal.* 13 (2014) 114.

[10] M.F. Sweeney, N. Hasan, A.M. Soto, C. Sonnenschein, Environmental endocrine disruptors: Effects on the human male reproductive system, *Rev. Endocr. Metab. Disord.* 16 (2015) 341–357.

[11] M.D. Marković, B.P. Dojčinović, B.M. Obradović, J. Nešić, M.M. Natić, T.B. Tosti, M.M. Kuraica, D.D. Manojlović, Degradation and detoxification of the 4-chlorophenol by non-thermal plasma-influence of homogeneous catalysts, *Sep. Purif. Technol.* 154 (2015) 246–254.

[12] A.B. de N.T. (ABNT), Abnt nbr 10004, Util. Resíduos Sólidos. ABNT NBR 10.0042004 - Resíduos Sólidos - Classif. (2004).

[13] Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, Resolução no 357, 17 março 2005 publicada no dou nº 053, 18/03/2005. (2011) 58-63.

[14] M. Vallejo, M.F. San Romon, I. Ortiz, A. Irabien, The critical role of the operating conditions on the fenton oxidation of 2-chlorophenol: Assessment of PCDD/Fs formation, *J. Hazard. Mater.* 279 (2014) 579–585.

[15] Y. Peng, J. Chen, S. Lu, J. Huang, M. Zhang, A. Buekens, X. Li, Chlorophenols in Municipal Solid Waste Incineration : A review, *Chem. Eng. J.* 292 (2016) 398–414.

[16] C. Sharma, S. Kumar, Removal of chlorinated phenols , from (C+E) effluents of mixed wood pulp by flocculants and adsorbent, 37 (2011) 3673–3677.

[17] J. De Coster, W. Vanherck, L. Appels, R. Dewil, Selective electrochemical degradation of 4-chlorophenol at a Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode in chloride rich wastewater, *J. Environ. Manage.* 190 (2017) 61–71.

[18] G.B. Ortiz De La Plata, O.M. Alfano, A.E. Cassano, 2-Chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 233 (2012) 53–59.

[19] F. Fu, D.D. Dionysiou, H. Liu, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *J. Hazard. Mater.* 267 (2014) 194–205.

[20] A. Thomé, K.R. Reddy, C. Reginatto, I. Cecchin, Review of nanotechnology for soil and groundwater remediation: Brazilian perspectives, *Water. Air. Soil Pollut.* 226 (2015) 1–20.

[21] H. Wu, J.J. Yin, W.G. Wamer, M. Zeng, Y.M. Lo, Reactive oxygen species-related activities of nano-iron metal and nano-iron oxides, *J. Food Drug Anal.* 22 (2014) 86–94.

- [22] Y.S. El-Temsah, A. Sevcu, K. Bobcikova, M. Cernik, E.J. Joner, DDT degradation efficiency and ecotoxicological effects of two types of nano-sized zero-valent iron (nZVI) in water and soil, *Chemosphere*. 144 (2016) 2221–2228.
- [23] Y. Zhang, Y. Li, C. Dai, X. Zhou, W. Zhang, Sequestration of Cd(II) with nanoscale zero-valent iron (nZVI): Characterization and test in a two-stage system, *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 218–226.
- [24] L. Ma, H. He, R. Zhu, J. Zhu, I.D.R. Mackinnon, Y. Xi, Bisphenol A degradation by a new acidic nano zero-valent iron diatomite composite, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 6066–6075.
- [25] A.S. Adeleye, J.R. Conway, K. Garner, Y. Huang, Y. Su, A.A. Keller, Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability, *Chem. Eng. J.* 286 (2016) 640–662.
- [26] A. Correia de Velosa, R.F. Pupo Nogueira, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic suspensions, *J. Environ. Manage.* 121 (2013) 72–79.
- [27] J.A. de L. Perini, B.F. Silva, R.F.P. Nogueira, Zero-valent iron mediated degradation of ciprofloxacin - Assessment of adsorption, operational parameters and degradation products, *Chemosphere*. 117 (2014) 345–352.
- [28] H. Wu, J.-J. Yin, W.G. Wamer, M. Zeng, Y.M. Lo, Reactive oxygen species-related activities of nano-iron metal and nano-iron oxides, *J. Food Drug Anal.* 22 (2014) 86–94.
- [29] D. Yin, L. Zhang, X. Zhao, H. Chen, Q. Zhai, Iron-glutamate-silicotungstate ternary complex as highly active heterogeneous Fenton-like catalyst for 4-chlorophenol degradation, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 2203–2210.
- [30] J. He, X. Yang, B. Men, D. Wang, Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review, *J. Environ. Sci.* 39 (2016) 97–109.
- [31] X. Sun, T. Kurokawa, M. Suzuki, M. Takagi, Y. Kawase, Removal of cationic dye methylene blue by zero-valent iron: Effects of pH and dissolved oxygen on removal mechanisms, *Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 50 (2015) 1057–1071.
- [32] Y. Segura, F. Martínez, J.A. Melero, R. Molina, R. Chand, D.H. Bremner, Enhancement of the advanced Fenton process ( $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ ) by ultrasound for the mineralization of phenol, *Appl. Catal. B Environ.* 113–114 (2012) 100–106.
- [33] M. Guo, X. Weng, T. Wang, Z. Chen, Biosynthesized iron-based nanoparticles

used as a heterogeneous catalyst for the removal of 2,4-dichlorophenol, *Sep. Purif. Technol.* 175 (2017) 222–228.

[34] L. Wang, J. Yang, Y. Li, J. Lv, J. Zou, Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 1058–1067.

[35] D.H. Bremner, A.E. Burgess, D. Houlemare, K.-C. Namkung, Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 15–19.

[36] W. Shen, Y. Mu, B. Wang, Z. Ai, L. Zhang, Enhanced aerobic degradation of 4-chlorophenol with iron-nickel nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 393 (2017) 316–324.

[37] C. Wang, D.R. Baer, J.E. Amonette, M.H. Engelhard, Morphology and Electronic Structure of the Oxide Shell on the Surface of Iron Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8824–8832.

[38] Y. Huo, W. Li, D. Min, D. Wang, H. Liu, Q. Kong, Zero-valent iron nanoparticles with sustained high reductive activity for carbon tetrachloride, *R. Soc. Chem.* 5 (2015) 54497–54504.

[39] M. Tomizawa, S. Kurosu, M. Kobayashi, Y. Kawase, Zero-valent iron treatment of dark brown colored coffee effluent: Contributions of a core-shell structure to pollutant removals, *J. Environ. Manage.* 183 (2016) 478–487.

[40] D. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, C. Kocur, Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resour.* 51 (2013) 104–122.

[41] A. Liu, J. Liu, W. Zhang, Transformation and composition evolution of nanoscale zero valent iron (nZVI) synthesized by borohydride reduction in static water, *Chemosphere.* 119 (2015) 1068–1074.

[42] R. Ghasemzadeh, Y. Nikparast, Z. Hejri, E. Koohestanian, Experimental and Kinetic Study of Zero-valent Iron Nanoparticles Performance for the Removal of Chromium from Oil Industry Waste water, *J. Appl. Environ. Biol. Sci.* 5 (2015) 31–39.

[43] Y. Dai, Y. Hu, B. Jiang, J. Zou, G. Tian, H. Fu, Carbothermal synthesis of ordered mesoporous carbon-supported nano zero-valent iron with enhanced stability and activity for hexavalent chromium reduction, *J. Hazard. Mater.* 309 (2016) 249–258.

[44] B.S. Kadu, R.C. Chikate, *Journal of Environmental Chemical Engineering* nZVI based nanocomposites : Role of noble metal and clay support on chemisorptive removal of Cr (VI), *Biochem. Pharmacol.* 1 (2013) 320–327.

- [45] E. Petala, K. Dimos, A. Douvalis, T. Bakas, J. Tucek, R. Zbořil, M.A. Karakassides, Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 261 (2013) 295–306.
- [46] B. Han, X.S. Hi, Y.I. Zhang, Q. Kong, Q. Sun, Y. Kong, Influences of Pore Sizes on the Catalytic Activity of Fe-MCM-41 in Hydroxylation of Phenol, *Asian J. Chem.* 25 (2013) 9087–9091.
- [47] H. Zhang, C. Tang, F. Gao, L. Dong, Synthesis and Catalytic Activity of Fe-MCM-41 Nanoparticles, 933 (2014) 17–22.
- [48] Y. Guo, W. Huang, B. Chen, Y. Zhao, D. Liu, Y. Sun, Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite A loaded nano zero valent iron : Synthesis , characteristic , adsorption performance and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 339 (2017) 22–32.
- [49] M. Lu, Y. Cheng, J. Pan, W. Fan, C. Jiao, X. Liu, Synthesis of MCM-41 stabilized NZVI and its use in removal of Cr ( VI ) from aqueous solution, *J. Water Reuse Desalin.* 5 (2015) 149–156.
- [50] M.R. Sazegar, A. Dadvand, A. Mahmoudi, Novel protonated Fe-containing mesoporous silica nanoparticle catalyst : excellent performance cyclohexane oxidation †, *R. Soc. Chem.* 7 (2017) 27506–27514.
- [51] N. Srividhya, Synthesis Characterization and Catalytic Evaluation of Mesoporous Fe-MCM-41 and Si-MCM-41 Materials, *J. Appl. Chem.* 7 (2014) 41–49.
- [52] C.K. Lee, S.S. Liu, L.C. Juang, C.C. Wang, K.S. Lin, M. Du Lyu, Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 997–1005.
- [53] K. Mao, Y. Chen, Z. Wu, X. Zhou, A. Shen, J. Hu, Catalytic strategy for efficient degradation of nitroaromatic pesticides by using gold nanoflower, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 10638–10645.
- [54] M. Wen, Y. Sun, X. Li, Q. Wu, Q. Wu, C. Wang, Ru-capped / FeCo nanoflowers with high catalytic efficiency towards hydrolytic dehydrogenation, 243 (2013) 299–305.
- [55] B. Xu, H. Yang, M. Sun, H. Chen, L. Jiang, X. Zheng, G. Ding, Y. Liu, Y. Sheng, D. Cui, Y. Duan, 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl Induces Inflammatory Responses in the Thyroid Through JNK and Aryl Hydrocarbon Receptor-Mediated Pathway, *Toxicol. Sci.* 149 (2016) 300–311.
- [56] B. Hilczer, R. Pankiewicz, A. Pietraszko, P. Cieluch, F. Matelski, B. Andrzejewski, Synthesis and Properties of Bismuth Ferrite Multiferroic Nanoflowers,

(2012) 1–8.

[57] S.W. Lee, S.A. Cheon, M. Il Kim, T.J. Park, Organic – inorganic hybrid nanoflowers: types, characteristics, and future prospects, *J. Nanobiotechnology*. 13 (2015) 1–10.

[58] M. Agarwal, A.S. Bhadwal, N. Kumar, A. Shrivastav, B.R. Shrivastav, M.P. Singh, F. Zafar, R.M. Tripathi, Catalytic degradation of methylene blue by biosynthesised copper nanoflowers using *F.benghalensis* leaf extract, *IET Nanobiotechnology*. 10 (2016) 321–325.

[59] E. Girgis, C. Tharwat, D. Adel, Ferrites Nanoflowers for Dye Removal Applications, *J. Adv. Nanomater*. 1 (2016) 49–56.

[60] P.K. Raul, R.R. Devi, I.M. Umlong, A.J. Thakur, S. Banerjee, V. Veer, Iron oxide hydroxide nanoflower assisted removal of arsenic from water, *Mater. Res. Bull*. 49 (2014) 360–368.

[61] Z.-F. Wu, Z. Wang, Y. Zhang, Y.-L. Ma, C.-Y. He, H. Li, L. Chen, Q.-S. Huo, L. Wang, Z.-Q. Li, Amino acids-incorporated nanoflowers with an intrinsic peroxidase-like activity, *Sci. Rep*. 6 (2016) 22–41.

[62] W. Hui, F. Shi, K. Yan, M. Peng, X. Cheng, Y. Luo, X. Chen, V.A.L. Roy, Y. Cui, Z. Wang,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoflowers exhibiting tunable saturation magnetization and enhanced bioconjugation, *Nanoscale*. 4 (2012) 747–751.

[63] A. Narayanaswamy, H. Xu, N. Pradhan, X. Peng, Crystalline nanoflowers with different chemical compositions and physical properties grown by limited ligand protection, *Angew. Chemie - Int. Ed*. 45 (2006) 5361–5364.

[64] Rajesh, R.K. Paul, A. Mulchandani, Platinum nanoflowers decorated three-dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid with enhanced electrocatalytic activity, *J. Power Sources*. 223 (2013) 23–29.

[65] J. Xie, Q. Zhang, J.Y. Lee, D.I.C. Wang, The synthesis of SERS-active gold nanoflower tags for in vivo applications, *ACS Nano*. 2 (2008) 2473–2480.

[66] Q. Wang, X. Cui, W. Guan, X. Zhang, C. Liu, T. Xue, H. Wang, W. Zheng, A nanoflower shaped gold-palladium alloy on graphene oxide nanosheets with exceptional activity for electrochemical oxidation of ethanol, *Microchim. Acta*. 181 (2014) 373–380.

[67] L.M. Negròn, T.L. Diaz, E.O. Ortiz-Quiles, D. Dieppa-Matos, B. Madera-Soto, J.M. Rivera, Organic Nanoflowers from a Wide Variety of Molecules Templated by a Hierarchical Supramolecular Scaffold, *Langmuir*. 32 (2016) 2283–2290.

[68] S. Palchoudhury, Y. Xu, A. Rushdi, R.A. Holler, Y. Bao, Controlled synthesis

of iron oxide nanoplates and nanoflowers, *Chem. Commun. Chem. Commun.* 48 (2012) 10499–10501.

[69] M. Levy, D. Alloyeau, Iron Oxide Monocrystalline Nanoflowers for Highly Efficient Magnetic Hyperthermia, (2017).

[70] A.G.M. da Silva, T.S. Rodrigues, L.S.K. Taguchi, H. V. Fajardo, R. Balzer, L.F.D. Probst, P.H.C. Camargo, Pd-based nanoflowers catalysts: controlling size, composition, and structures for the 4-nitrophenol reduction and BTX oxidation reactions, *J. Mater. Sci.* 51 (2015) 603–614.



## CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a revista *Journal Hazardous Materials*)

### RESUMO

MARTINS, Tainara, F. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, agosto de 2017. **Estudo da degradação catalítica de 4-clorofenol por nanoestruturas de ferro metálico.**

Nanopartículas de ferro metálico têm sido investigadas para remediação ambiental de diversos contaminantes recalcitrantes e perigosos, incluindo organoclorados, devido sua elevada área de superfície e alta reatividade. Neste trabalho investigou-se a atividade catalítica de diferentes nanoestruturas de ferro metálico nanoflores (NF), nanoesferas (NPFe) e nanoesferas suportas em sílica mesoporosa MCM-41 (NPFe-Si) para degradação de 4-clorofenol (4-CP) em meio aquoso. As morfologias das nanoestruturas foram confirmadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a fase de ferro identificada por difração de raios-x (DRX). Parâmetros experimentais como pH, concentração do contaminante e atmosfera foram otimizados para determinar as melhores condições de degradação de 4-CP por NPFe e testes cinéticos foram realizados para investigar a atividade catalítica das diferentes nanoestruturas com e sem adição de  $H_2O_2$ . Os teores residuais de 4-CP nos sobrenadantes foram investigados por espectroscopia UV-Vis e os estudos cinéticos apontaram que as nanoestruturas apresentaram cinética de dois estágios e que a diferença na morfologia das nanopartículas influenciou no desempenho do catalisador para degradação de 4-CP. Foi observado que os nanopartículas de ferro metálico nas três morfologias foram capazes de degradar 4-clorofenol. Contudo, com a adição de peróxido de hidrogênio em todos os experimentos, observou-se aumento considerável da degradação de 4-CP. Dentre as nanoestruturas puras a mais eficiente foi com a morfologia de flores (NF). Já quando se adicionou ao sistema  $H_2O_2$ , NPFe suportada em MCM-41 apresentaram maior atividade catalítica, resultando na maior degradação de 4-CP no menor tempo de reação. Neste sistema, além da remoção por adsorção, com a adição de  $H_2O_2$  estavam envolvidos os mecanismos de degradação oxidativa que promoveram

aumento da concentração de espécies reativas geradas através do processo tipo Fenton, que foram capazes de degradar 4-CP com maior eficiência.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanopartículas; Catálise; Ferro metálico; Mcm-41; Fenton

## ABSTRACT

MARTINS, Tainara, F. Goiano Federal Institute - Rio Verde Campus - GO, August 2017.  
**Study of the catalytic degradation of 4-chlorophenol by metallic iron nanostructures**

Metallic iron nanoparticles are being studied for environmental remediation of various recalcitrant and hazardous contaminants, including organochlorines, due to their high surface area and high reactivity. In the present work the catalytic activity of different metallic nano-structures as nanoflowers (NF), nanospheres (NPFe) and nanospheres supported on mesoporous silica MCM-41 (NPFe-Si) for degradation of 4-chlorophenol (4-CP) in medium aqueous were evaluated. The morphologies of the nanostructures were confirmed by transmission electron microscopy (MET), scanning electron microscopy (SEM) and iron phase identified by X-ray diffraction (XRD). Experimental parameters such as pH, contaminant concentration and atmosphere were optimized to determine the best degradation conditions of 4-CP by NPFe and kinetic tests were performed to investigate a catalytic activity of the different nanostructures with and without addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The 4-CP levels in the supernatants were investigated by UV-Vis spectroscopy and the kinetic studies indicated that as nanostructures presented two-stage kinetics and that the difference in the morphology of the nanoparticles influenced in catalyst performance for 4-CP degradation. It was observed that the metallic iron nanoparticles in the three morphologies were able to degrade 4-chlorophenol. However, with the addition of hydrogen peroxide in all experiments was observed a considerable increase in the degradation of 4-CP. Amongst pure nanostructures the most efficient for was the nanoflowers (NF). However, when added to the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to system, NPFe supported in MCM-41 presented higher catalytic activity, resulting in higher degradation of 4-CP in the shortest reaction time. In this system besides adsorption removal, with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, it was involved in the oxidative degradation mechanisms that promote an increase in the concentration of reactive species generated through the Fenton process, which were able to degrade 4-CP with greater efficiency.

**Keywords:** Nanoparticles; Catalysis; Metallic iron; MCM-41; Fenton

## 1.1. Introdução

Clorofenóis (CPs), são um grupo específico de contaminantes prioritários listados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA como poluentes persistentes (POPs) [1]. Em consequência da sua alta toxicidade e elevada resistência à degradação, representam uma ameaça ambiental e também para seres humanos, pois mesmo em níveis baixos provocam distúrbios em diversos sistemas, tais como respiratório, imunológico, nervoso e endócrino e em doses mais elevadas são cancerígenos [2].

Entretanto, CPs são extensivamente utilizados como intermediários químicos em várias indústrias [3], são subprodutos de algumas substâncias [4] e podem ser formados no processo de tratamento de água de consumo humano [5]. Deste modo, a remoção eficiente de clorofenóis em fluxos aquosos é de extrema importância para a proteção humana e ambiental.

Os processos convencionais para remover clorofenóis envolvem diversos tratamentos tais como de biodegradação [6], fotodegradação [7], eletroquímicos [8] dentre outros. No entanto, essas abordagens são geralmente limitadas para degradar completamente contaminantes orgânicos recalcitrantes, outras técnicas são portanto, necessárias. As tecnologias baseadas em nanomateriais metálicos, por outro lado tem mostrado eficiência para a descontaminação ambiental de organoclorados e também para vários outros problemas ambientais [9].

Neste contexto, nanocatalisadores metálicos como os de ferro, apresentam diversas vantagens como baixa toxicidade, versatilidade na aplicação e viabilidade [10]. Sua eficiência se justifica pela grande reatividade e área de superfície elevada que promovem a degradação de diversos contaminantes. Além disso, para utilizações específicas é possível manipular sua atividade catalítica conforme sua morfologia [11].

Associada às nanoestruturas metálicas, a reação de Fenton tem se destacado para a remoção eficiente de organoclorados em águas residuais, superficiais e subterrâneas [12]. Atualmente, o sistema Fenton é uma das tecnologias ambientais mais atraentes e é baseada na geração de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) pela reação de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, existem limitações quanto ao uso direto do catalisador de sal ferroso, pois o mesmo resulta em consumo rápido e inútil de  $\text{Fe}^{2+}$  e sobrecarga dos mesmos no meio ambiente [13,14].

Neste contexto, atualmente em um sistema heterogêneo Fenton ( $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) nanopartículas de ferro metálico (nFeM) tem chamado bastante atenção como catalisador para remediação ambiental [15]. Em relação ao catalisador homogêneo, o ferro metálico nanoparticulado possui elevada área de superfície específica, alta reatividade e excelente atividade catalítica em pH ácido e próximo a neutralidade. Além da completa ou parcial mineralização dos poluentes orgânicos [16]. Deste modo, nanoesferas de ferro metálico, denominadas NPFe, foram sintetizadas neste estudo e avaliadas para degradação de 4-CP.

Em condições aeróbicas de degradação, o poder redutor do ferro é convertido em um sistema oxidante que associado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  é capaz de oxidar contaminantes que não podem ser removidos pelas nFeM de forma redutiva. Por consequência, tanto do ponto de vista ambiental como econômico, a combinação de ferro e oxigênio é altamente desejável para remediação ambiental [17].

O comportamento e a eficiência das nFeM para remoção de contaminantes depende fortemente da morfologia e da superfície do catalisador utilizado. Deste modo, uma série de formas de nanomateriais têm sido descobertos e estudados, tais como nanofios [18], nanotubos [19], nanofibras [20], nanofilmes [21] dentre outros, os quais possuem diversas aplicações como nanodispositivos, transportadores de fármacos e nanocatalisadores para remediação ambiental.

A morfologia e desempenho das nanopartículas são influenciadas pelas condições do meio reacional. Na literatura é estabelecido que em meio aquoso a morfologia das nanopartículas esféricas de ferro metálico é alterada, as mesmas passam a ser constituídas de um núcleo com potencial redutor e uma casca constituída de óxidos e hidróxidos de ferro que promovem adsorção e degradação oxidativa de contaminantes orgânicos [22]. Apesar de todas essas vantagens, as nFeM possuem fortes tendências em se agrupar devido às interações magnéticas e eletrostáticas entre elas, que podem causar a diminuição da sua reatividade e mobilidade para aplicações *in situ* [23].

Neste cenário, materiais de suporte de sílica mesoporosa como MCM-41 surgem como alternativa para evitar essas aglomerações e tornar o contaminante mais disponível para o catalisador [24]. MCM-41 é um tipo de sílica mesoporosa, possui poros de tamanhos uniformes e ajustáveis, grande área superficial e tem emergindo como um candidato muito promissor para suporte de catalisadores, por ser excelente adsorvente e pela possibilidade de modificação de superfície através da deposição de grupos funcionais [25].

Diversos estudos comprovam que quando suportadas em MCM-41, nFeM se tornam mais eficientes [26–28]. Isto ocorre pois com as nanopartículas incorporadas dentro e fora dos poros da sílica sua aglomeração é diminuída, o núcleo magnético é protegido contra a oxidação, bem como a capacidade de remoção do contaminante é melhorada por processos de adsorção provocados pelos grupos funcionais presentes na superfície do suporte [29].

MCM-41 foi utilizada neste estudo como suporte para nanopartículas de ferro metálico (NPFe/Si), com intuito de proteger a partícula da oxidação excessiva, diminuir a agregação das mesmas e tamanho da nanopartículas e aumentar a remoção do 4-CP pelos processos de adsorção provocados pelo suporte, visto que a eficiência do catalisador em nanoescala é altamente influenciada pela sua forma e variedade de tamanhos da partícula [30].

Outro tipo de nanoestrutura intensivamente estudada para aplicação em catálise são as nanoestruturas com morfologia de flor, denominadas na literatura de nanoflores. Na última década, o número de artigos relacionados a nanomateriais em forma de flores têm aumentado, nanoflores são frequentemente recomendadas para atividades catalíticas devido suas elevadas proporções de superfície e alta reatividade [31]. Esses materiais causam interesse particular por possuírem propriedades magnéticas e capacidade de aquecimento [32].

Diversos estudos confirmaram sua excelente eficiência em várias áreas como catálise [31], eletroquímica [32], células solares [33], sensores [20] e aplicações médicas [34]. No entanto, observa-se uma literatura escassa sobre o uso de nanoestruturas de ferro zero valente em forma de flor para remediação ambiental. Portanto, estudou-se neste trabalho a atividade catalítica de nanoflores de ferro metálico (NF) para degradação de 4-CP, a fim de preencher esta lacuna existente na literatura sobre nanoflores de ferro metálico para descontaminação ambiental de organoclorados.

A proposta deste estudo foi avaliar o potencial catalítico de três nanoestruturas de ferro metálico com alterações morfológicas, sendo elas nanoesferas de ferro metálico (NPFe), NPFe suportadas em sílica mesoporosa (NPFe/Si) e nanoflores (NF) para a degradação catalítica de 4-clorofenol em meio aquoso aeróbico, assim como o efeito da adição  $H_2O_2$  nesses sistemas.

## 1.2. Experimental

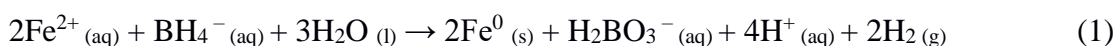
### 1.2.1. Materiais

Cloreto de ferro(II) tetrahidratado (99% Sigma), cloreto de ferro(III) hexahidratado (99% Sigma), triglima (99,5% Sigma), borohidreto de sódio (96% Fluka), 4-clorofenol (98% Sigma), fenol (99% Synth), brometo de n- hexadeciltrimetilamônio (CTAB) (99% Merck), etanol absoluto (99,8% Neon), tetraetoxissilano (TEOS) (98% Sigma) e todos os demais reagentes foram utilizados assim como comprados. Em todos experimentos, utilizou-se água deionizada e quando necessárias condições experimentais inertes, gás argônio.

### 1.2.2. Síntese de nanoestruturas de ferro metálico

Sintetizou-se três nanoestruturas de ferro metálico com morfologias distintas, sendo elas nanoesferas, nanoflores, e nanoesferas de ferro metálico suportadas em sílica mesoporosa, as quais foram nomeadas NPFe, NF e NPFe/Si, respectivamente.

Para síntese de nanoestruturas de ferro metálico, utilizou-se o tradicional método de redução de íons  $\text{Fe}^{2+}$  com borohidreto de sódio. Neste processo, após a dissolução do sal de cloreto de ferro(II) tetrahidratado, ocorre a adição de  $\text{NaBH}_4$  na solução, que reduz os íons de ferro ferroso para o estado metálico (Equação 1).



#### 1.2.2.1 Síntese de nanoesferas de ferro metálico

Para síntese das NPFe empregou-se o método de redução química com borohidreto de sódio, conforme a metodologia adaptada de Glavee *et al.* [35]. Desta forma, em um balão de 500 mL contendo 3 bocas, uma para entrada de gás Ar e adição dos reagentes e outra para saída do gás foram dissolvidos em temperatura ambiente 4 mmol de cloreto de ferro(II) tetrahidratado em 40 mL de água previamente purgada, permanecendo sob agitação por aproximadamente 20 minutos para remoção do oxigênio presente do sistema.

Em seguida injetou-se 12 mmol de borohidreto de sódio dissolvido em 3 mL de água e houve formação instantânea do precipitado preto. O sólido magnético formado foi deixado sob agitação e borbulhamento de gás Ar por mais 30 min e em seguida separado com imã, lavado com água deionizada e guardado em 50 mL de água borbulhada com Ar.

#### *1.2.2.2 Síntese de nanoflores de ferro metálico*

As nanoestruturas de ferro metálico em forma de flor (NF) foram sintetizadas conforme descrito por Nunes, [36]. Dissolveu-se 4 mmol de cloreto de ferro(II) tetra hidratado em 40 mL de triglima previamente purgada sob borbulhamento de gás Ar por 30 min. Em seguida, aqueceu-se a solução a 140 °C e após 15 minutos, injetou-se 12 mmol de borohidreto de sódio disperso em 3 mL de triglima e manteve-se o meio reacional em agitação por 5 horas. O sólido magnético obtido foi separado com imã, lavado com uma mistura de etanol:água (50:50) três vezes e guardado em 50 mL de acetona em atmosfera de gás Ar.

#### *1.2.2.3. Síntese da MCM-41 e das nanoesferas suportadas*

Previamente à síntese de nanopartículas de ferro metálico suportadas nos poros da MCM-41, sintetizou-se a sílica mesoporosa MCM-41 conforme a metodologia de Grun *et al.* [37]. Dissolveu-se 7 mmol de brometo de n-hexadeciltrimetilamônio (CTAB) em 50 mL de água deionizada e em seguida adicionou-se à solução do surfactante 250 mmol de hidróxido de amônio e 1,30 mmol de etanol absoluto por 15 minutos sob agitação magnética. Posteriormente adicionou-se 0,02 mol de tetraetoxissilano (TEOS) de uma só vez e manteve-se em agitação magnética por mais 2 horas. O precipitado branco foi separado por centrifugação de 4000 rpm e lavado 6 vezes com água e metanol na proporção 1:1. O sólido obtido foi colocado em estufa a temperatura de 50°C para a secagem por 12 horas e em seguida calcinado a 550 °C por 5 horas.

A síntese de NPFe suportadas nas matrizes de MCM-41 (NPFe/Si), foi realizada em um balão de 3 bocas de 500 mL, diluindo 4 mmol de cloreto de ferro(II) tetra hidratado em 40 mL de água previamente purgada sob agitação magnética e temperatura ambiente por aproximadamente 20 minutos. Feito isto 0,45 g de MCM-41 obtida anteriormente foi dispersa no meio reacional e mantida assim por 30 min. Em seguida 12 mmol de NaBH<sub>4</sub> foi injetada à suspensão e imediatamente houve a formação de NPFe/Si. As mesmas se



mantiveram em agitação magnética por mais 30 minutos em seguida foram separadas por imã (Figura 1) e centrifugação a 4000 rpm



**Figura 1:** Separação magnética das nanoestruturas de ferro metálico sintetizadas nos poros da MCM-41 (NPF<sub>e</sub>/Si) Fonte: Elaborada pelo autor

Feito isto, as NPF<sub>e</sub>/Si foram lavadas com água deionizada e guardadas em 50 mL de água borbulhada com gás Ar para posteriores testes de degradação.

### *1.2.3. Caracterização das nanoestruturas de ferro metálico*

As fases cristalinas das amostras foram obtidas por difração de raios-X (DRX) de pó. As medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover. Utilizou-se radiação Cu-K $\alpha$  operando em 40 kV e 40 mA, intervalo de  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo de  $0,01^\circ$ . As amostras metálicas foram preparadas para a análise fazendo uma pasta com óleo mineral, saturando as com gás Ar.

A caracterização morfológica das nanopartículas foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (JEOL, modelo JEM-2100), e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL, modelo JSM-7500F) foram obtidas imagens em modo de elétrons secundários e retroespalhados. Para essas análises as amostras foram dispersas em isopropanol previamente purgado, saturadas novamente com Ar e submetidas a sonicação por 1 hora. A amostra se manteve em condições inertes até o momento da análise, na qual a dispersão foi gotejada em tela de cobre recoberta com filme de carbono e em seguida o solvente foi evaporado. A distribuição de tamanho das partículas foi determinada a partir das micrografias da MET E MEV analisadas, usando o software ImageJ.

#### 1.2.4. Métodos analíticos

As concentrações de 4-clorofenol, fenol e ferro dissolvido foram determinadas pelas absorvâncias das amostras obtidas através da espectroscopia UV-Visível, utilizando espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 750. Quando necessário, preparou-se a amostra separando-se o sobrenadante por centrifugação a 4000 rpm ou filtração com filtros de seringa de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Para os respectivos métodos analíticos e posteriores testes de degradação de 4-clorofenol por NPFe, a princípio preparou-se as soluções estoque necessárias para posteriores diluições, as quais foram nomeadas E1, E2 e E3. Suas concentrações estão expressas na Tabela 1. Sendo que a solução E3 foi preparada a partir da diluição da solução E1.

**Tabela 1.** Soluções estoque preparadas para experimentos de degradação e testes analíticos

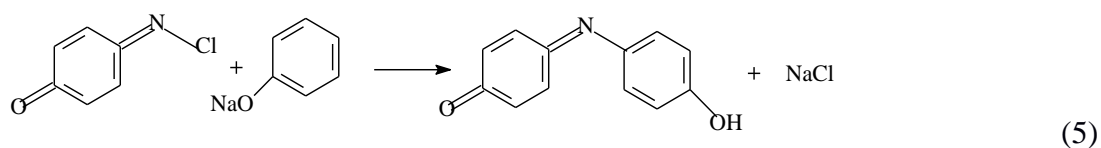
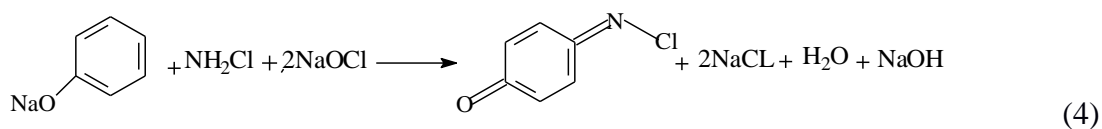
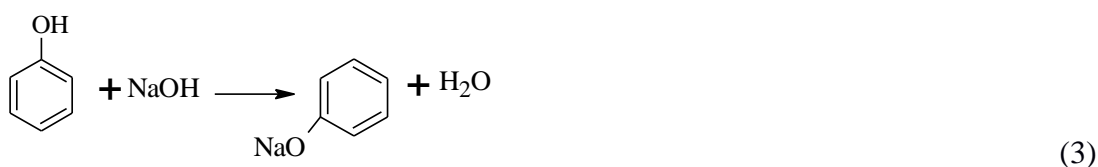
Solução	[4-CP] ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )
E1	100.000
E2	10.000
E3	500

##### 1.2.4.1 Procedimento para quantificação de fenol

O fenol é um dos primeiros intermediários formados no processo de redução do 4-CP por nanoestruturas de ferro metálico e neste trabalho foi quantificado através da reação de indofenol modificada. Para quantificação de fenol, utilizou-se uma metodologia modificada da reação de indofenol que foi descrita por Hwang *et al.* [38].

No teste de indofenol, o produto entre a monocloroamina e o fenol é um corante azul, que pode ser determinado espectrofotometricamente (Equação 2-5). A amônia reage com hipoclorito de sódio para produzir a monocloroamina (Equação 2). A monocloroamina produzida através da Equação 2 reage com o fenóxido de sódio formado em meio básico através do fenol (Equação 3) produzindo n-cloro-p-hidroxibenzoquinona (Equação 4). Este intermediário reage com outro fenol para produzir um indofenol que produzirá uma cor azul (Equação 4) [38].





Inicialmente foram preparados o reagente A e B, para a preparação do reagente A misturou-se 1 mL de solução de hipoclorito de sódio 10% e 66 ml de solução de hidróxido de sódio 0,5 M em um balão de 100 mL e o volume foi completado com água deionizada. O reagente B foi preparado em um balão de 100 mL com a adição de 4,78 g de cloreto de amônia e 0,3 g de nitroprussiato de sódio.

Para os testes de indofenol, utilizou-se amostras em triplicas dos sobrenadantes usados nos testes de degradação de 4-CP  $500 \mu\text{molL}^{-1}$  em atmosfera oxidante com NPFe para uma concentração inicial de ferro metálico no sistema de 2 g/L e pH iniciais 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10, os quais foram ajustados com NaOH e NaCl  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ . Foi necessário pré-tratamento das amostras com cloreto de sódio para remoção de possíveis interferentes de íons de ferro na mistura reacional. Após 30 minutos em repouso, o sobrenadante foi separado por decantação e centrifugação por 5 minutos a 4000 rpm.

Em seguida, fez-se a determinação da concentração de fenol nas amostras através da reação de indofenol modificada. Inicialmente iguais volumes de reagente A e B foram misturados, a fim de formar o reagente AB. Após isso, 4,6 mL de sobrenadante da amostra foi adicionado a um balão de 5 mL e o volume completado com reagente AB. Agitou-se e deixou reagir no escuro por 2 horas e posteriormente fez-se a leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis em 680 nm e determinação de concentração de fenol nas amostras. Fez-se também a curva de calibração do mesmo modo que descrito anteriormente, entretanto ao invés da adição do sobrenadante da amostra, adicionou-se

volumes da solução estoque  $10.000 \mu\text{molL}^{-1}$  para concentrações de 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 1000 e  $2000 \mu\text{molL}^{-1}$ .

#### 1.2.4.2. Procedimento para quantificação de ferro dissolvido

Fez-se a determinação espectrofotométrica de ferro em solução pelo método de o-fenantrolina, conforme Vogel [39]. Para tanto, preparou-se inicialmente as soluções necessárias para a curva de calibração, preparou-se a solução de acetato de sódio na concentração de  $1,22 \text{ molL}^{-1}$  a solução de fenantrolina  $0,03 \text{ molL}^{-1}$  e a solução de hidroxilamina  $3,05 \text{ molL}^{-1}$ . Por último fez-se a solução padrão de sulfato ferroso amoniacal  $0,002 \text{ molL}^{-1}$ . Em seguida, adicionou-se 8 mL de tampão acetato, 5 mL de fenantrolina, 1 mL de hidroxilamina e volumes de uma solução de sulfato ferroso amoniacal para valores finais de concentração de 3,6; 8,9; 17,8; 26,4 e  $36 \mu\text{molL}^{-1}$  de ferro e fez-se a leitura em espectrofotômetro em absorbância em 515 nm. Fez-se o teste de dissolução nas amostras de NPFe em pH 3, com e sem a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e em atmosfera de argônio e oxidante.

As amostras foram nomeadas conforme a atmosfera reacional e a adição de peróxido ou não, sendo NPFe/Ar as nanopartículas esféricas em atmosfera inerte e NPFe/O as partículas esféricas em atmosfera de oxigênio, quando se adicionou peróxido aos sistemas a letra P foi adicionada aos nomes das respectivas amostras, NPFe/Ar-P e NPFe/O-P, como está descrito na Tabela 2.

**Tabela 2.** Condições experimentais iniciais das amostras utilizadas para teste de dissolução de ferro

Amostra	[4-CP] / ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )	[Fe] / (g/L)	pH	Atmosfera	$\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )
NPFe /Ar	500	2	3	Argônio	-
NPFe/Ar-P	500	2	3	Argônio	100
NPFe/O	500	2	3	Oxigênio	-
NPFe/O-P	500	2	3	Oxigênio	100

As amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos, filtradas em seringa com filtro de  $0,45 \mu\text{m}$  e o sobrenadante reservado para o teste de dissolução. Iniciou-se o teste em um balão de 10 mL, pela adição de 1,6 mL de tampão acetato, 1 mL de fenantrolina 0,2 mL de hidroxilamina e por último 400  $\mu\text{L}$  da amostra e posteriormente fez-se a leitura de absorbância em 515 nm em espectrofotômetro UV-Vis.

#### 1.2.4.3 Teste de complexação do ferro

Adicionou-se a um balão de 10 mL, 500  $\mu\text{L}$  de solução de 4-CP E2, a fim de se obter uma concentração final em solução de 500  $\mu\text{molL}^{-1}$ . Em seguida adicionou-se à solução 1 mL de solução de cloreto férrico 0,5  $\text{molL}^{-1}$  e o volume final foi completado com água deionizada. A amostra foi deixada em repouso por 30 minutos e em seguida verificou-se o espectro de absorção de 200 a 400 nm no espectrofotômetro UV-Vis.

#### 1.2.4.4 Procedimento para quantificação de 4-CP

A técnica de adição de padrão foi usada para remover interferências da matriz da amostra com o objetivo de quantificar 4-CP após os testes de degradação. Para validação do respectivo método analítico, uma sequência de 5 experimentos de adição de padrão idênticos simulando as condições das amostras foram realizadas. Tal procedimento foi realizado inicialmente preparando 50 mL de solução estoque de  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração de 8,900  $\mu\text{molL}^{-1}$ , dissolvendo-se em água 0,1207 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A partir da diluição desta solução e da E1 preparou-se a solução simulando as condições das amostras, a qual foi nomeada 4CP- $\text{Fe}^{3+}$ , com concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{3+}$  e 4-CP de 36  $\mu\text{molL}^{-1}$  e 500  $\mu\text{molL}^{-1}$ , respectivamente. Para o preparo das mesmas, 250  $\mu\text{L}$  da E2 e 200  $\mu\text{L}$  da solução de  $\text{Fe}^{3+}$  preparada foram diluídos em um balão de 50 mL. Preparou-se também uma solução de 4-CP 500  $\mu\text{molL}^{-1}$  pura através da solução E1, sendo esta chamada de solução E3.

As soluções da curva foram preparadas adicionando-se 1 mL da solução de interesse, 4CP- $\text{Fe}^{3+}$ . Em seguida volumes da solução E3 foram adicionados para concentrações finais de 0, 10, 50, 100, 200 e 400  $\mu\text{molL}^{-1}$  de 4-CP e volume completado para 5 mL com água deionizada. No ponto 0, não houve adição da solução E3, foi adicionado somente 1 mL da solução de interesse. Em seguida, foram feitas as leituras das amostras no comprimento de onda de 280 nm no espectrofotômetro UV-Vis.

A quantificação de 4-CP por adição de padrão nos sobrenadantes após degradação por nanoestruturas de ferro metálico com e sem a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi realizada nos testes de otimização de condições de degradação e nos experimentos cinéticos, os quais estão descritos nas seções (1.2.5) e (1.2.6).

### 1.2.5 Otimização de variáveis de degradação de 4-CP

#### 1.2.5.1. Efeito do pH inicial na degradação de 4-CP

O efeito do pH foi avaliado na degradação de 4-CP por NPFe. Alíquotas de 4-CP e suspensão de NPFe para a concentração final de  $500 \mu\text{molL}^{-1}$  de 4-CP e 2 g/L de  $\text{Fe}^0$  foram adicionadas a tubos cônicos de polipropileno, adicionou-se água deionizada até o volume próximo de 10 mL, o pH inicial foi ajustado para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 com HCl ou NaOH  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  e o volume final completado para 15 mL, todos os ensaios foram realizados em atmosfera oxidante. Os tubos vedados foram levados para mesa agitadora, e se mantiveram por tempos de 6 e 24 horas. Após isso, as partículas foram separadas por centrifugação a 4000 rpm por 5 minutos, os sobrenadantes foram filtrados e posteriormente foram obtidos os espectros UV-Visível no comprimento de onda de 400 a 200 nm.

#### 1.2.5.2 Efeito da atmosfera na degradação de 4-CP

Estudou-se a influência da atmosfera oxidante e inerte para degradação de 4-CP pelas NPFe em pH 3 ou 5 os quais foram determinados anteriormente como mais eficientes, avaliou-se também o efeito da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aos sistemas. Portanto, quatro conjuntos de amostras foram preparados, variando o pH, a atmosfera e adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Conforme está descrito na Tabela 3, o sistema com nanopartículas esféricas em atmosfera de argônio foi nomeado NPFe-Ar-3 quando o pH inicial era igual a 3 e NPFe-Ar-5 quando o pH inicial era igual a 5. Nas amostras nas mesmas condições, quando foi adicionado peróxido de hidrogênio aos sistemas, para nomear estas amostras a letra (P) foi colocada após as siglas (NPFe-Ar-3-P e NPFe-Ar-5-P). Da mesma forma, em atmosfera oxidante as amostras em pH inicial 3 foram nomeadas NPFe-O-3 e em pH inicial 5 NPFe-O-5, com a adição de peróxido de hidrogênio em outro grupo de amostras idêntico as amostras foram nomeadas NPFe-O-3-P e NPFe-O-5-P.

**Tabela 3.** Condições experimentais para o estudo do efeito da atmosfera na degradação de 4-CP por NPFe em 6 horas de reação

Amostra	[4-CP] / ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )	[Fe] / (g/L)	pH	Atmosfera	$\text{H}_2\text{O}_2$ / ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )
NPFe-Ar-3	500	2	3	argônio	-
NPFe-Ar-5	500	2	5	argônio	-

NPFe-Ar-3-P	500	2	3	argônio	100
NPFe-Ar-5-P	500	2	5	argônio	100
NPFe-O-3	500	2	3	oxigênio	-
NPFe-O-5	500	2	5	oxigênio	-
NPFe-O-3-P	500	2	3	oxigênio	100
NPFe-O-5-P	500	2	5	oxigênio	100

Deste modo, em um conjunto de amostras, alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  da solução E1 foi adicionada a tubos cônicos de polipropileno de 50 mL. Em seguida, adicionou-se água deionizada previamente purgada com gás Ar, por volta de 15 mL em cada tubo, o pH foi ajustado com HCl ou NaOH  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  para valores de 3 ou 5, cada suspensão foi purgada e então adicionadas 5 mL de NPFe, após isso os tubos foram vedados e deixados sob agitação mecânica por até 6 horas. Em outro conjunto de amostras preparadas semelhantemente, após as NPFe serem inseridas nos tubos cônicos, adicionou-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao sistema para a concentração final em 20 mL de  $100 \mu\text{molL}^{-1}$ , em seguida os tubos foram vedados e agitados mecanicamente por 6 horas.

Em outros dois conjuntos de amostras em que se adicionou  $\text{H}_2\text{O}_2$  a um e a outro não, todas as condições de síntese permaneceram inalteradas, exceto que os solventes utilizados não foram purgados com gás Ar e os tubos cônicos contendo as amostras ficaram expostos ao ar atmosférico.

Em todas as amostras as concentrações finais em 20 mL de 4-CP e  $\text{Fe}^0$  nas suspensões eram de  $500 \mu\text{molL}^{-1}$  e 2 g/L, respectivamente. Após 6 horas de reação os sobrenadantes foram separados através de centrifugação e filtrados com filtro de seringa de  $0,45 \mu\text{m}$  e em seguida determinou-se a concentração remanescente de 4-CP por adição de padrão e leitura das amostras em espectrofotômetro UV-Vis em 280 nm. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

#### *1.2.5.3. Efeito combinado da adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ e da variação da concentração de 4-CP*

Avaliou-se qual concentração de 4-CP seria ideal para os posteriores testes cinéticos e também o efeito de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional em diferentes concentrações do contaminante. Conforme otimizadas em testes anteriores, os experimentos foram conduzidos em atmosfera oxidante e pH inicial 3.

A Tabela 4 mostra o delineamento experimental para o estudo do efeito da concentração do 4-CP, as amostras foram nomeadas conforme a adição de peróxido de hidrogênio e a concentração de 4-CP. Nas amostras denominadas NPFe-500, NPFe-1000

e NPFe-2000 variou-se a concentração de 4-CP de 500, 1000 e 2000  $\mu\text{molL}^{-1}$ , respectivamente. Enquanto em outro grupo idêntico de amostras, após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as mesmas foram nomeadas NPFe-500-P, NPFe-1000-P e NPFe-2000-P.

**Tabela 4.** Condições experimentais para o estudo do potencial de 2 g/L de NPFe para a degradação de diferentes concentrações de 4-CP com e sem a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Amostra	[4-CP] ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )	pH	Atmosfera	$\text{H}_2\text{O}_2$ / ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )
NPFe-500	500	3	Oxigênio	-
NPFe-500-P	500	3	Oxigênio	100
NPFe-1000	1000	3	Oxigênio	-
NPFe-1000-P	1000	3	Oxigênio	100
NPFe-2000	2000	3	Oxigênio	-
NPFe-2000-P	2000	3	Oxigênio	100

Em tubos cônicos de 50 mL, adicionou-se alíquotas de suspensão de NPFe para a concentração final de 2 g/L de  $\text{Fe}^0$  e volumes de 4-CP para a concentração inicial de 500, 1000 e 2000  $\mu\text{molL}^{-1}$  em um volume final de 10 mL. O pH foi ajustado para 3 com HCl ou NaOH 0,1  $\text{molL}^{-1}$ . Outro conjunto de amostras idêntico foi preparado, contudo após adição das NPFe adicionou-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a concentração final de 100  $\mu\text{molL}^{-1}$  em 10 mL. Em seguida, as amostras foram agitadas mecanicamente por 6 horas. Todas as amostras foram preparadas em triplicata e retiradas em tempos de 0 e 6 horas e o sobrenadante separado através de centrifugação e filtração. Após isso foi feita determinação da concentração remanescente de 4-CP por adição de padrão e leitura das amostras em UV-Vis em 280 nm.

#### 1.2.6 Cinética de degradação de 4-CP por nFeM em diferentes morfologias

Após a síntese de NPFe, NF e NPFe/Si e otimizados os parâmetros reacionais ideais, tais como atmosfera de reação, pH e concentração do contaminante, realizou-se experimentos para estudo da cinética da reação de degradação de 4-CP por nanoestruturas de ferro metálico com variadas morfologias, com e sem adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Alíquotas de 4-CP e NPFe, NF ou NPFe/Si foram adicionados em tubos cônicos para a concentração inicial em 10 mL de 3000  $\mu\text{molL}^{-1}$  e 2 g/L, respectivamente. Os experimentos foram realizados em triplica e conduzidos em pH 3 e atmosfera oxidante. Amostras foram retiradas no tempo inicial e em seguida os tubos foram levados para mesa agitadora e se mantiveram em agitação constante e temperatura ambiente até o tempo de



reação específico de cada amostra, sendo os mesmos 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 e 24 horas. Um conjunto de amostras idêntico ao descrito anteriormente foi preparado, entretanto após se ajustar o pH, adicionou-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a concentração de  $100 \mu\text{molL}^{-1}$ .

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, a Tabela 5 demonstra o delineamento experimental do teste cinético e a nomenclatura de todas as amostras estudadas. Neste caso, variou-se os nanocatalisadores, o tempo de reação e a adição do agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou não.

Com relação ao catalisador metálico, todas as amostras com o prefixo NPFe são referentes às nanopartículas esféricas, com o prefixo NF referente às nanoflores e o prefixo NPFe/Si é atribuído às nanopartículas esféricas suportadas em MCM-41. A numeração adicionada à frente do nome do catalisador se refere ao tempo reacional de degradação de 4-CP em horas e quando em outras amostras idênticas adicionou-se  $100 \mu\text{molL}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio a letra (P) foi acrescentada depois do nome do catalisador utilizado e do tempo reacional.

**Tabela 5.** Delineamento experimental dos testes cinéticos de degradação de 4-CP pelas diferentes nanoestruturas de ferro metálico

Amostra	[4-CP] / ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )	[Fe] / (g/L <sup>-1</sup> )	Tempo / (h)	$\text{H}_2\text{O}_2$ /( $\mu\text{molL}^{-1}$ )
NPFe1	3000	2	1	-
NPFe1P	3000	2	1	100
NPFe2	3000	2	2	-
NPFe2P	3000	2	2	100
NPFe3	3000	2	3	-
NPFe3P	3000	2	3	100
NPFe4	3000	2	4	-
NPFe4P	3000	2	4	100
NPFe5	3000	2	5	-
NPFe5P	3000	2	5	100
NPFe6	3000	2	6	-
NPFe6P	3000	2	6	100
NPFe7	3000	2	7	-
NPFe7P	3000	2	7	100
NPFe8	3000	2	8	-
NPFe8P	3000	2	8	100
NPFe10	3000	2	10	-
NPFe10P	3000	2	10	100
NPFe24	3000	2	24	-
NPFe24P	3000	2	24	100

NF1	3000	2	1	-
NF1P	3000	2	1	100
NF2	3000	2	2	-
NF2P	3000	2	2	100
NF3	3000	2	3	-
NF3P	3000	2	3	100
NF4	3000	2	4	-
NF4P	3000	2	4	100
NF5	3000	2	5	-
NF5P	3000	2	5	100
NF6	3000	2	6	-
NFL6P	3000	2	6	100
NF7	3000	2	7	-
NF7P	3000	2	7	100
NF8	3000	2	8	-
NF8P	3000	2	8	100
NF10	3000	2	10	-
NF10P	3000	2	10	100
NF24	3000	2	24	-
NF24P	3000	2	24	100
NPFe/Si1	3000	2	1	-
NPFe/Si1P	3000	2	1	100
NPFe/Si2	3000	2	2	-
NPFe/Si2P	3000	2	2	100
NPFe/Si3	3000	2	3	-
NPFe/Si3P	3000	2	3	100
NPFe/Si4	3000	2	4	-
NPFe/SiP	3000	2	4	100
NPFe/Si5	3000	2	5	-
NPFe/Si5P	3000	2	5	100
NPFe/Si6	3000	2	6	-
NPFe/Si6P	3000	2	6	100
NPFe/Si7	3000	2	7	-
NPFe/Si7P	3000	2	7	100
NPFe/Si8	3000	2	8	-
NPFe/Si8P	3000	2	8	100
NPFe/Si10	3000	2	10	-
NPFe/Si10P	3000	2	10	100
NPFe/Si24	3000	2	24	-
NPFe/Si24P	3000	2	24	100

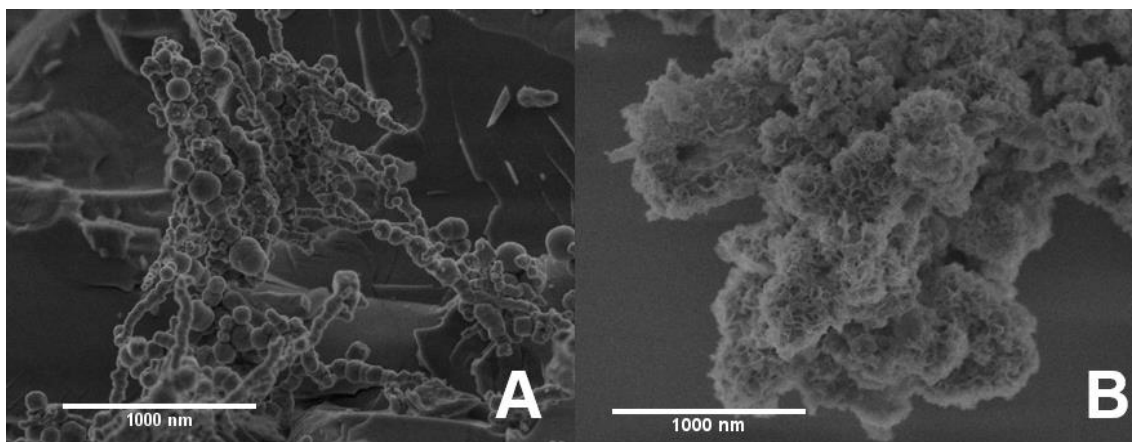
---

Em cada alíquota após seu tempo de reação relativo fez-se a separação do sobrenadante através de centrifugação e quando necessário por filtração com filtro de seringa de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida a quantificação de 4-CP remanescente foi realizada pelo método da adição de padrão e leitura da absorbância 280 nm em espectrofotômetro UV-Vis.

### 1.3. Resultados e discussão

#### 1.3.1 Síntese e caracterização de nanoestruturas de ferro metálico

Todos os nanocatalisadores obtidos, sendo eles com morfologia esférica (NPFe), em forma de flor (NF) e nanopartículas esféricas suportadas nos poros da sílica mesoporosa MCM-41 (NPFe/Si), apresentaram comportamentos ferromagnéticos e sensibilidade ao ar atmosférico e ao oxigênio dissolvido na água. Os aspectos da morfologia das nanoestruturas foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 2 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura da NPFe e das NF.

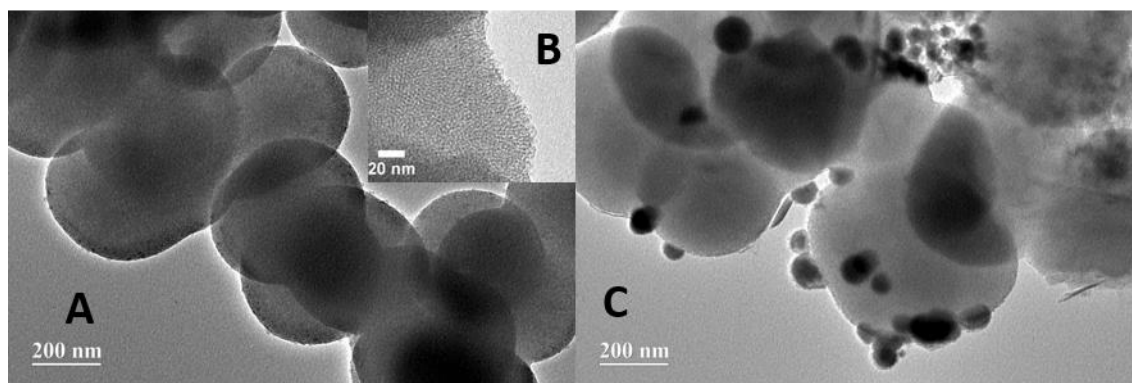


**Figura 2.** Imagens de microscopia de varredura (A) das nas nanopartículas de ferro metálico (NPFe); (B) nanoflores (NF)

A Figura 2A mostrou que conforme o esperado, as NPFe apresentavam uma morfologia esférica com tamanho médio de  $113 \pm 66$  nm, sugerindo alta polidispersão em tamanhos de partículas. Também foi observado que houve a formação de cadeias, que segundo a literatura podem ocorrer devido às interações dipolo magnéticas que ocorrem entre as partículas [40]. Na Figura 2B, constatou-se que para as nanopartículas preparadas em triglima e com aquecimento houve a formação das NF, aparentemente esses fatores foram determinantes para a formação desta morfologia [36]. A micrografia mostrou que

as NF estavam organizadas como fractais na forma de placas interconectadas, adquirindo uma morfologia semelhante a flores (Figura 2B).

A Figura 3A apresenta a micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da MCM-41, enquanto a Figura 3B mostra na dimensão de 20 nanômetros seus mesoporos. NPFe foram sintetizadas nos poros da MCM-41 (NPFe/Si) e a micrografia dessas partículas está apresentada na Figura 3C.



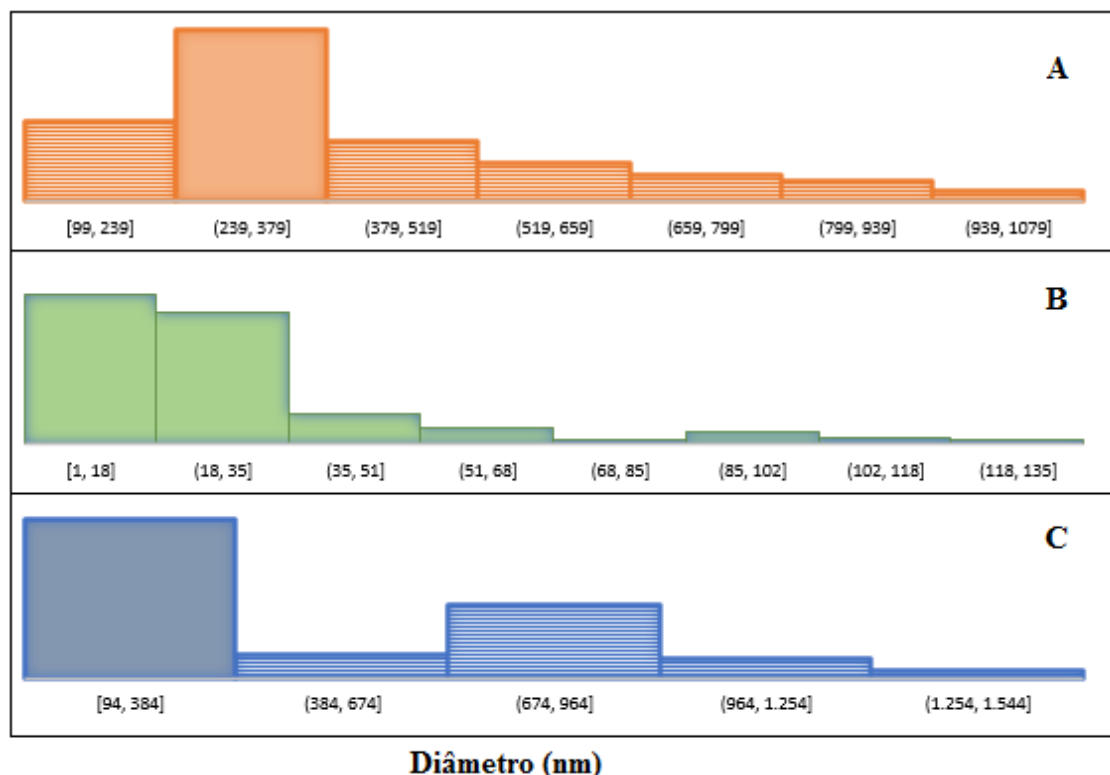
**Figura 3:**Imagens de microscopia de transmissão (A) da MCM-41 (B) mesoporos da MCM-41 na ordem de 20 nm (C) nanopartículas de ferro metálico suportadas em MCM-41 (NPFe/Si)

As partículas de MCM-41 apresentaram morfologia esférica, apesar de ser sido observada a formação de aglomerados. O tamanho médio das partículas foi de 410 nm e poros em ordem nanométrica foram observados (Figura 3A). Verificou-se que a MCM-41 apresentou baixa cristalinidade, acredita-se que isto pode ter ocorrido pela rápida adição de TEOS na solução, que impediu a organização dos poros e devido isso, uma estrutura com arranjos de poros pouco ordenados foi formada. Entretanto, a redução da organização estrutural e cristalinidade da MCM-41 não impediu a sua utilização como um suporte para as NPFe, como foi observado na Figura 3C.

Percebeu-se na Figura 3C, que quando suportadas as NPFe possuíam morfologia esférica com uma faixa de tamanho de cerca de 30 nm, este tamanho de partícula é comparável as preparadas por Dai *et al.* [41]. Verificou-se também que as nanopartículas aprisionadas na superfície da MCM-41 apresentaram uma morfologia semelhante a caroço casca, que foi facilmente observado pelo contraste nas imagens dos óxidos/hidróxidos na borda da partícula e o centro metálico mais escuro, este resultado está de acordo com o de Shen *et al.* [42].

Os diâmetros das nanoestruturas foram calculados através do programa ImageJ e histogramas foram obtidos medindo a área de circunferência das partículas individuais, de modo que nos fractais das NF os diâmetros não puderam ser mensurados. A Figura 4

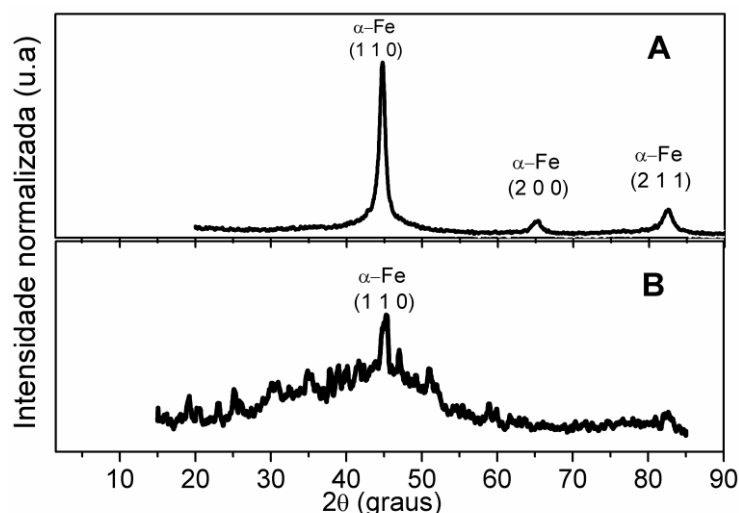
apresenta um histograma no qual pode-se perceber a dispersão de tamanhos da NPFe, NPFe/Si e MCM-41.



**Figura 4.** Histogramas de tamanhos de partículas (A) NPFe (B) NPFe/Si (C) MCM-41

As análises de difratogramas de raios-X foram feitas nas NPFe, NF e NPFe-Si e MCM-41. A Figura 5 apresenta o padrão de DRX das duas nanopartículas de ferro metálico sintetizadas com morfologias distintas, NPFe e NF.

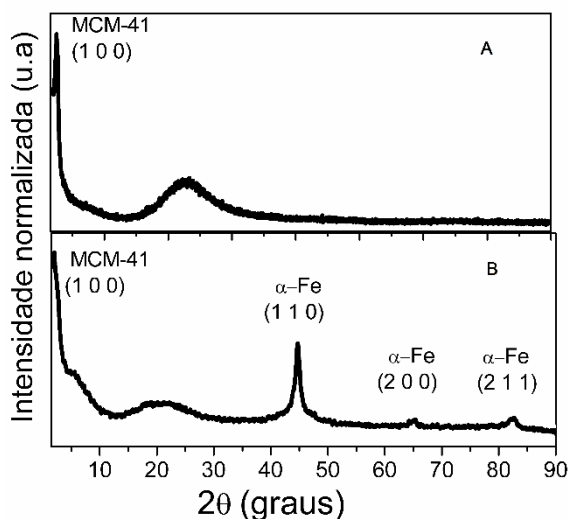
Na Figura 5A, no difratograma da amostra de NPFe foram observados todos os picos de difração da estrutura cúbica de  $\alpha$ -Fe em comparação com padrões descritos na literatura para esta fase (JCPDF 6-696), sendo as reflexões características em  $44,8^\circ$  (1 1 0),  $65,11^\circ$  (2 0 0) e  $82,4^\circ$  (2 1 1). Deste modo, pode-se comprovar a existência da fase de ferro metálico na nanoestrutura.



**Figura 5.** Difratomogramas de raios-X (A) da NPFe (B) da NF

Na Figura 5B, devido à natureza não cristalina da NF é possível distinguir apenas a reflexão principal, a presença deste halo difratado em  $2\theta = 44,8^\circ$  característico do plano (1 1 0) da fase  $\alpha$ -Fe, confirmando a existência de ferro metálico, a ausência dos outros picos descritos na literatura da fase  $\alpha$ -Fe e o alargamento dos picos observado no difratograma das nanopartículas pode ser justificado pela baixa cristalinidade do material.

Os padrões de difração de raios-X da sílica mesoporosa MCM-41 e das NPFe sintetizadas nos poros da sílica mesoporosa MCM-41 (NPFe/Si), estão representados na Figura 6.



**Figura 6.** Difratomogramas de raios-X da (A) MCM-41 (B) NPFe/Si

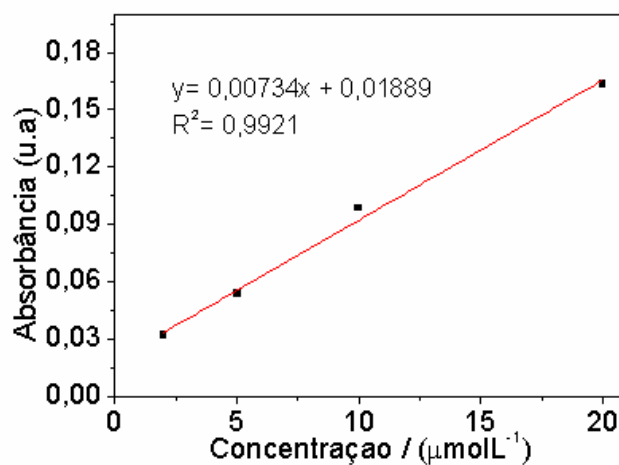
A Figura 6A mostra o difratograma da MCM-41 isolada, um pico intenso está presente em  $2\theta = 2,5^\circ$  o qual pode ser atribuído à reflexão no plano (1 0 0) que é característico da sílica mesoporosa MCM-41. A ausência de outros picos evidencia que o

material é pouco cristalino, assim como o halo difratado em  $2\theta = 24^\circ$ , o qual é característico de sílica amorfa. Na Figura 6B, confirmou-se a obtenção de ferro metálico na estrutura da MCM-41 pela presença do pico intenso em  $2\theta = 2,5^\circ$  no difratograma e os halos característicos da sílica amorfa. Como é evidente, o padrão de DRX da amostra de NPF<sub>e</sub>/Si exibiu reflexões do material mesoporoso e da NPF<sub>e</sub>. Podendo-se observar que os padrões para a fase ferro estão de acordo com a literatura (JCPDF 6-696) do  $\alpha$ -Fe de estrutura cúbica exibindo reflexões nos planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 1), sugerindo que o suporte da MCM-41 não alterou a fase cristalina do  $\alpha$ -Fe.

### 1.3.3 Métodos analíticos

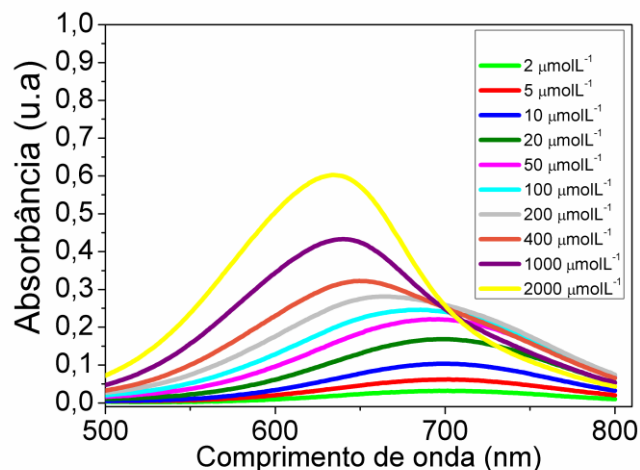
#### 1.3.3.1. Procedimento para quantificação de fenol

A reação de indofenol modificada adaptada por Hwang *et al.* [38] foi utilizada neste trabalho para avaliar a conversão de 4-clorofenol em fenol nos testes de degradação com diferentes pH iniciais e uma curva de calibração do método de indofenol foi preparada, o melhor ajuste linear, a equação da reta e o  $R^2$  estão detalhados na Figura 7.



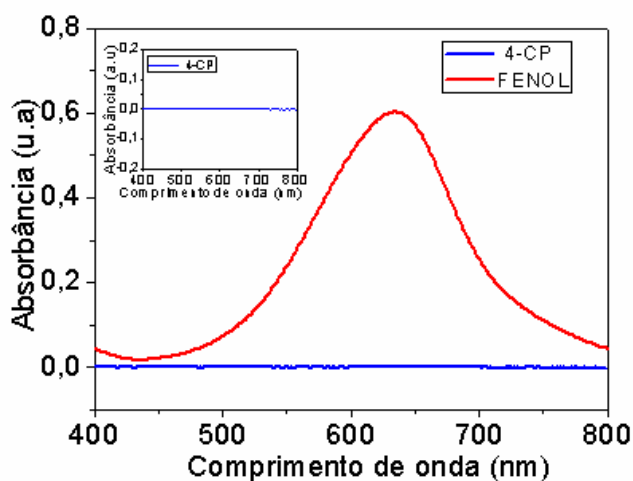
**Figura 7.** Curva padrão de indofenol nas concentrações de 2 a  $20 \mu\text{molL}^{-1}$  e o ajuste linear

A Figura 8 mostra os espectros de absorção na faixa de concentração de 2 a  $2000 \mu\text{molL}^{-1}$ . Uma alteração do máximo de absorvância de banda foi observada na gama de concentrações de  $100$ - $2000 \mu\text{molL}^{-1}$  com o aumento da concentração de fenol. O máximo de absorvância em concentrações até  $100 \mu\text{molL}^{-1}$  foi de aproximadamente  $690 \text{ nm}$ . Neste sentido, uma vez que a linearidade não foi mantida depois de  $20 \mu\text{molL}^{-1}$ , o intervalo de concentração apropriado para análise foi determinado como  $0$ - $20 \mu\text{molL}^{-1}$  e o comprimento de onda apropriado para análise determinado como  $690 \text{ nm}$ .



**Figura 8.** Espectro UV-Vis da curva de indofenol nas concentrações de 2-2000  $\mu\text{molL}^{-1}$

Avaliou-se a atividade redutora de NPFe para degradar 4-CP em um de seus subprodutos pelo processo de transferência de elétrons através da reação de indofenol modificada, a concentração de fenol pode ser determinada monitorando a absorbância do indofenol a 690 nm. No entanto, a princípio para demonstrar que o 4-CP não era capaz de produzir o indofenol, fez-se o teste colorimétrico com o mesmo e com o fenol. Os espectros da solução do teste colorimétrico do 4-CP e do fenol na mesma concentração estão representados na Figura 9.



**Figura 9.** Espectros de UV-Vis do teste colorimétrico com fenol e 4-CP na mesma concentração

Conforme já mencionado nas Equações 2-5, no procedimento colorimétrico proposto o fenol é convertido a indofenol, este produto de cor azul apresenta absorção da

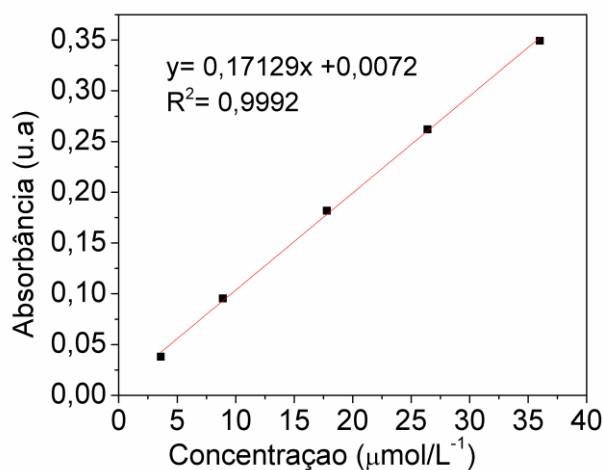


região do visível (500 a 750). Esta mesma reação feita com o 4-CP não gerou o indofenol e isto foi observado na Figura 9, na região entre 800 a 400 nm não há absorbância do 4-clorofenol. Deste modo, o 4-CP não interfere na detecção de fenol e este teste colorimétrico foi utilizado para determinação de concentração de fenol nos sobrenadantes no estudo de degradação de 4-CP em diferentes pH e está descrito com detalhes na seção 1.3.5.1, em que após 6 horas de reação de degradação do 4-CP a concentração de fenol detectada nas amostras estava em torno de  $1 \mu\text{mol/L}^{-1}$ .

### 1.3.3.2. *Quantificação de ferro dissolvido*

O uso de nanopartículas de ferro metálico para a degradação de contaminantes orgânicos promove a oxidação do ferro e geração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  dissolvidos em solução. O método usando o-fenantrolina foi utilizado para determinar o teor de ferro dissolvido, associado à reação de degradação do 4-CP.

As análises de teor de ferro dissolvido foram realizadas concomitante aos experimentos de otimização de condições de degradação e estes resultados estão descritos na seção 1.3.5.2. Através da curva de calibração detalhada na Figura 10, obteve-se a equação da reta para determinação da concentração de ferro dissolvido nas amostras após os testes de degradação por meio da absorbância.



**Figura 10.** Ajuste linear da curva de calibração de dissolução de ferro, equação da reta e  $R^2$

Em pH 3 e 5 a concentração de  $\text{H}^+$  é pequena, o ácido muito diluído torna a velocidade da reação muito lenta, desta forma a concentração média de ferro dissolvido

calculada nas amostras após 6 horas de reação foi menor que  $3,6 \mu\text{molL}^{-1}$ , e estava abaixo do limite mínimo de detecção da curva de calibração.

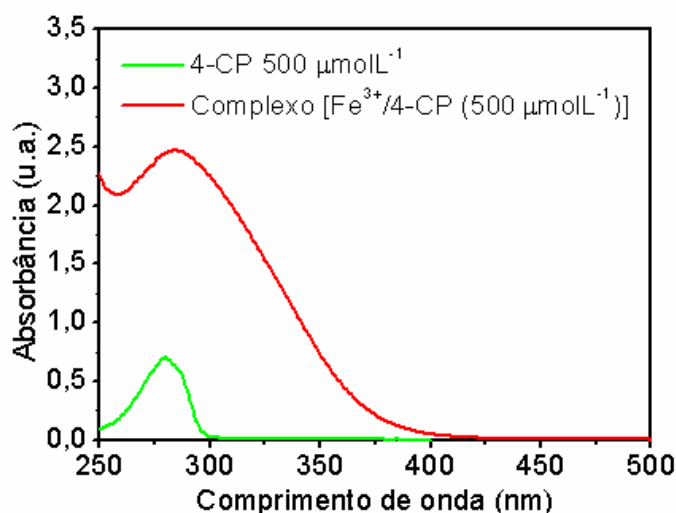
O estudo do teor do ferro residual foi interessante, pois o ferro tem um papel no processo de degradação de clorofenóis que vai além de uma fonte de transferência de elétrons. O  $\text{Fe}^{2+}$  atua no mecanismo de degradação do 4-CP, de forma que a dissolução do ferro e a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentes no meio, iniciam a geração de radicais hidroxila que são capazes de degradar contaminantes efetivamente. Contudo, no processo reacional o ferro metálico também é convertido a óxidos e hidróxidos de ferro. Enquanto os íons de ferro podem se ligar a superfície contribuindo também para as reações de degradação de 4-CP.

#### *1.3.3.3. Identificação de complexo de fenol/ferro*

O teste do cloreto férrico para detecção de fenóis vem sendo utilizado há muitos anos e é bastante eficiente para este propósito. Isto ocorre porque todos os fenóis reagem com o  $\text{Fe}^{3+}$  e a reação entre eles forma um complexo colorido que pode ser determinado espectrofotometricamente [43] (Equação 6).



Este complexo colorido formado possui banda no espectro de UV-Vis na mesma região que o 4-CP, porém possui maior absorvidade molar. Desta forma, investigou-se nesse experimento se os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  estariam se complexando com o 4-clorofenol e se pela presença desses complexos nos sobrenadantes, alterações positivas nos valores de absorbâncias obtidas através dos testes de degradação poderiam ocorrer. A Figura 11 mostra o espectro UV-Vis de uma amostra de 4-clorofenol  $500 \mu\text{molL}^{-1}$  pura e de uma amostra de 4-CP preparada nessa mesma concentração contendo  $0,05 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figura 11.** Espectro de UV-Vis da banda de 4-CP puro e do complexo formado pelo 4-CP e  $\text{Fe}^{3+}$

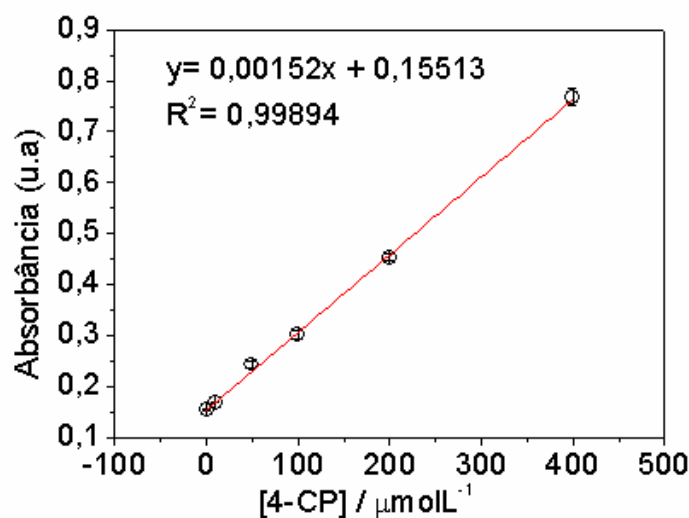
Os espectros de UV-Vis da Figura 11, mostram que o complexo de 4-CP com  $\text{Fe}^{3+}$  apresenta banda de absorção na mesma região do espectro que o 4-CP puro. No entanto, a absorvidade molar no complexo é maior, sendo 1.200 L/cm.mol para 4-CP e 5.000 L/cm.mol para o complexo de 4-CP e ferro. Sendo assim, concluiu-se que a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  promoveu a formação do complexo com 4-CP e que devido este complexo apresentar  $\epsilon$  cerca de 4 vezes maior que o do 4-CP puro, mesmo em concentrações baixas ele causa fortes interferências nos valores de absorbância das amostras. Desta forma, para corrigir a interferência da matriz da amostra a técnica de adição de padrão foi adotada

#### 1.3.3.4. Validação de procedimento de quantificação de 4-CP

As interferências da matriz da amostra eram bastante significativas e conseqüentemente diminuía a sensibilidade da curva de calibração para quantificação da concentração de 4-CP. Em vista disso, a técnica de adição de padrão foi especialmente importante para corrigir essas problemáticas.

Antes de se empregar o método, fez-se a sua validação. Para isto, preparou-se 5 amostras simulando a formação de complexos do  $\text{Fe}^{3+}$  com o 4-CP, estas amostras continham  $500 \mu\text{molL}^{-1}$  de 4-CP e  $36 \mu\text{molL}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ . A partir disso, foram preparadas a repetição de 5 curvas de adição de padrão destas amostras e feita imediatamente a leitura

da absorvância no espectrofotômetro UV-Vis em 280 nm. A Figura 12 apresenta o ajuste linear e desvio padrão das 5 repetições de adição de padrão.



**Figura 12.** Regressão linear e desvio padrão considerando o valor médio de 5 repetições de adição de padrão

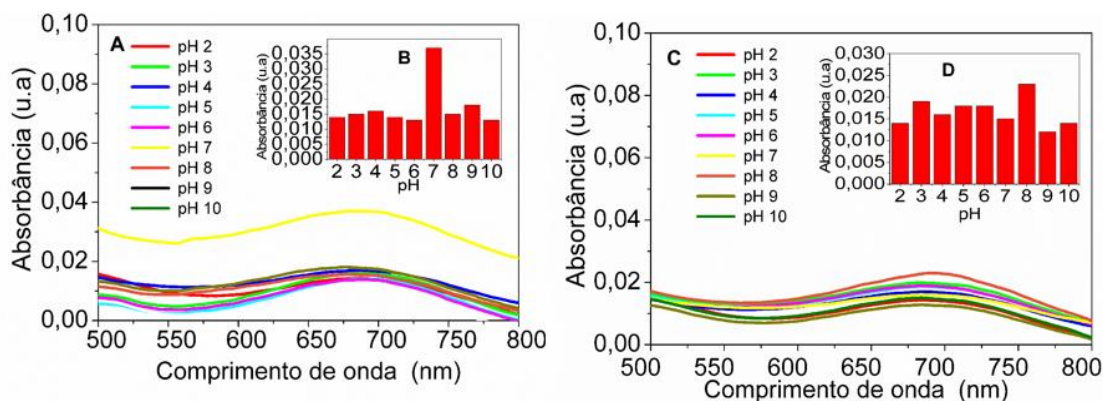
Além de ser utilizado para ratificar a concentração da solução estoque de 4-CP, o procedimento proposto foi testado quanto à concentração da solução na curva, de forma que a concentração calculada através da equação da reta foi de  $510 \mu\text{molL}^{-1} \pm 0,007 \mu\text{molL}^{-1}$ , assim estes resultados corroboraram a confiabilidade do método. Por conseguinte, a eficiência do método pode ser estabelecida pela concentração determinada. Deste modo, o método atendeu às exigências de testes analíticos e assegurou a credibilidade dos resultados de concentração de 4-CP a partir da absorvância obtida pela adição de padrão das amostras.

### 1.3.5. Otimização de variáveis de degradação de 4-CP

Experimentos de otimização foram realizados para determinar as melhores condições de degradação de 4-CP. Todos os experimentos de otimização foram conduzidos com a partícula NPFe, as variáveis investigadas foram pH, tempo de reação, atmosfera, concentração de 4-CP e efeito da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 1.3.5.1. Efeito do pH

As NPFe preparadas foram estudadas quanto à redução de 4-clorofenol em fenol em uma gama de pH de 2 a 10, com concentração inicial de 4-CP  $500 \mu\text{molL}^{-1}$ , em atmosfera oxidante com tempos reacionais de 6h e 24 horas. Após a reação de degradação, os sobrenadantes foram retirados para determinação de fenol pelo método de indofenol. A Figura 13 mostra os espectros UV-VIS destas amostras.



**Figura 13.** Espectro UV-vis das amostras após reação de formação do indofenol (A) 6 horas (B) Aumento da concentração de fenol versus o pH em 6 horas (C) Espectro de UV-Vis após 24 horas de reação (D) Aumento da concentração de fenol versus o pH em 24 horas

Conforme já demonstrado nas reações 2-5, na reação de indofenol a amônia reage com hipoclorito e fenol para formar o indofenol, que possui uma coloração azul e pode ser determinado espectrofotometricamente. Uma vez que o 4-CP não pode formar indofenol, o mesmo não absorve na região do visível e houve a formação da banda respectiva ao indofenol, e comprova a presença de fenol nos sobrenadantes, sendo formado pela degradação do 4-CP (Figura 13A). O máximo de absorção a 690 nm confirma que a produção de fenol foi de acordo com a literatura [38].

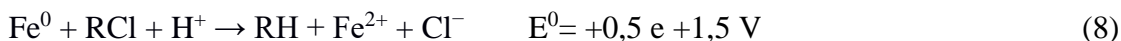
No entanto, a concentração de fenol encontrada foi muito pequena e verificou-se que a concentração não aumentou significativamente com o tempo permanecendo a cerca de  $1 \mu\text{molL}^{-1}$  apontando que a reação de desalogenação redutiva não é a reação majoritária no processo de degradação de 4-CP. Mesmo após 24 horas de reação, não houve conversão significativa de 4-CP em fenol, conforme observado no espectro de UV-Vis na Figura 13B. Na figura 13, observou-se que independente do tempo de reação, em pH ácido e neutro ocorreu maior intensidade da banda do indofenol, que é explicada pela

maior formação de fenol, isso significa que em condições ácidas a desalogenação de 4-CP é mais favorecida.

O par redox formado por  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$  possui um potencial padrão de redução de -0,44 V, de forma que o ferro atua como agente redutor (Equação 7).



Haletos de alquila (RX), como os organoclorados apresentam potenciais padrão de redução de +0,5 e +1,5 V e podem ser reduzidos pelo ferro na presença de  $\text{H}^+$  (Equação 8).

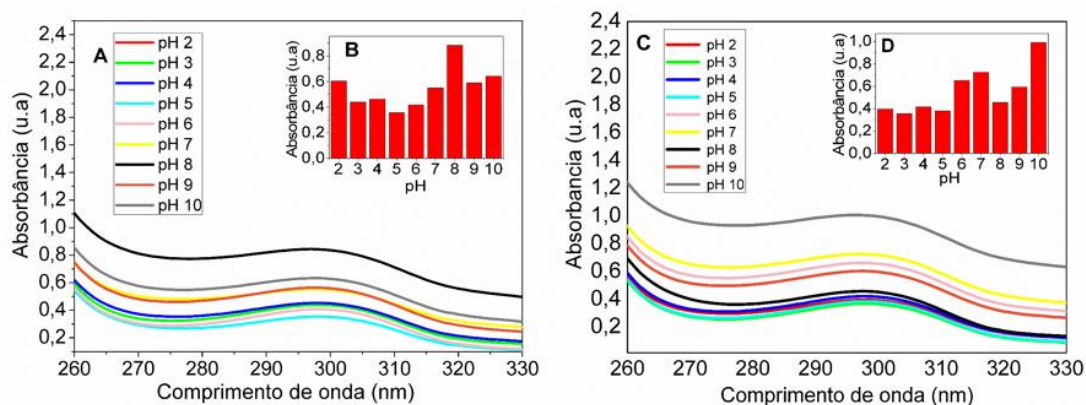


Desta forma, a desalogenação redutiva do 4-clorofenol é uma reação termodinamicamente favorável sobre uma variedade de condições [44]. Observou-se na Figura 13, que a reação de desalogenação de 4-CP ocorre, contudo, a baixa formação fenol como subproduto da descloração do 4-CP pode ter ocorrido devido a fatores cinéticos ou porque estava ocorrendo a degradação do 4-CP em outros subprodutos ou o próprio fenol gerado estar se degradando em outros produtos intermediários [45]. Além dessa reação de desalogenação, ocorrer muito lentamente, a reação de descloração redutiva de clorofenóis não é eficiente sem a adição de um catalisador [46].

No estudo de Cheng *et al.* [45] foram necessários cerca de 4 dias para as nanopartículas de ferro metálico degradarem totalmente 4-CP na faixa de concentração de 20-80 mg/L. Pouco fenol foi detectado e os autores consideraram que existiam outros produtos nesta reação. Através de análises de cromatografia líquida de alta performance e a análise de cromatografia gasosa - espectrometria de massa, Shen *et al.* [42] reportaram que os intermediários formados na degradação de 4-CP por nanopartículas de ferro metálico em atmosfera oxidante foram p-benzoquinona e hidroquinona e em atmosfera inerte, fenol acompanhando da formação de íons cloreto.

O estudo da degradação de 4-clorofenol por NPFe com relação ao tempo e pH foi realizado nas mesmas amostras dos testes colorimétricos, neste caso, fez-se o espectro do sobrenadante puro, diferente dos espectros da Figura 13 em que se fez a leitura das amostras após a reação de indofenol.

Posto que o pH é um parâmetro decisivo que influencia diretamente na atividade catalítica da partícula, no comportamento do metal nanoestruturado e subsequentemente, na degradação dos poluentes [47], experimentos de degradação com diferentes pH iniciais, variando de 2 a 10 foram realizados para investigar a influência dos mesmos na remoção de 4-CP com relação ao tempo por NPFe em atmosfera oxidante (Figura 14).



**Figura 14.** Degradação de 4-CP 500  $\mu\text{molL}^{-1}$  por NPFe em pH de 2 a 10 em (A) 6 horas e (B) decaimento da absorbância de 4-CP versus pH em 6 horas (C) Degradação de 4-CP 500  $\mu\text{molL}^{-1}$  por NPFe em pH de 2 a 10 em 24 horas de reação (D) decaimento da absorbância de 4-CP versus pH em 24 horas

Um deslocamento dos máximos das bandas de 4-CP de 280 nm para 300 foi observado na Figura 14A e 14C, isto pode ter ocorrido pela formação de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  com 4-CP. O valor da absorbância do 4-CP 500  $\mu\text{molL}^{-1}$  puro em 280 nm é 0,75 nm. Na figura 14B e 14D, pode-se observar que em pH 8 e 10 respectivamente, valores de absorbância acima do inicial, que podem ter ocorrido pelo espalhamento de luz gerado pelos coloides em suspensão e este comportamento foi favorecido em pH básico devido a precipitação de hidróxidos de ferro.

Observou-se também que houve maior redução da intensidade de absorção inicial de 0,75 para até 0,35 em condições ácidas de pH 3, 4, 5 e 6 com 6 horas e 2, 3, 4 e 5 com 24 horas, podendo inferir que isto ocorreu devido a diminuição da concentração de 4-CP (Figura 14B e Figura 14D). Houve pequenas diferenças entre os perfis de degradação nos diferentes valores de pH com relação ao tempo de reação, isto porque 6 horas podem ter sido suficientes para as NPFe reagirem reduzindo o contaminante, atingindo um platô. Com o aumento do tempo da reação para até 24 horas, houve também uma passivação da superfície com a formação de óxidos e hidróxidos de ferro, que limitaram a reação de degradação.

Alguns fatores causaram influência sobre a absorvidade molar das amostras, incluindo que como os testes de degradação foram feitos em tubos cônica individuais, não há garantias que ao adicionar a suspensão contendo as nanopartículas o teor de ferro foi o mesmo para todas as amostras. Isto é, devido a formação de complexos, uma amostra contendo maior concentração de ferro pode apresentar maior absorbância, sem necessariamente possuir maior concentração de 4-CP. Nos experimentos posteriores, isto pode ser evitado com a utilização da técnica de adição padrão.

Em pH básico, observou-se menor redução da intensidade da banda de absorção do 4-CP, isto ocorre porque o processo de degradação do contaminante ocorre principalmente a pH mais baixo. E em pH ácido ocorre a dissolução do ferro metálico promovendo reações de degradação oxidativa do 4-CP. Observou-se nos dois experimentos com 6 e com 24 horas que o pH 3 e 5 apresentam maior redução da intensidade da banda de absorção do 4-CP, sendo definidos como melhores pH para os experimentos posteriores.

Segundo Velosa e Nogueira [48] em pH 3, embora haja maior degradação do organoclorado por NPFe a reação atinge um platô rapidamente e logo se paralisa, já em pH 5 há maior atividade do ferro metálico devido ao maior tempo do mesmo em suspensão. Desta forma, os pH 3 e 5 foram definidos como os mais eficientes para os estudos posteriores, assim como tempo reacional de 6 horas.

Como também foi verificada uma pequena remoção do contaminante em pH básico e neutro, isto sugere que conforme mencionado na literatura, quatro mecanismos podem causar a remoção de contaminantes em pH distintos por NPFe, isto é, degradação redutiva, degradação oxidativa, adsorção e coagulação [49].

Com o aumento do pH, ocorre o favorecimento da formação de precipitados de óxidos de ferro tais como FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e hidróxidos de ferro, Fe(OH)<sub>2</sub> ou Fe(OH)<sub>3</sub> que inibem sua reatividade com as espécies reativas de oxigênio, o que justifica a menor degradação do contaminante com o aumento do pH [50] (Equação 9 e 10).



Este perfil de pH em que a degradação dos organoclorados diminuem com o aumento da basicidade também foi verificado por Velosa e Nogueira [48], as autoras



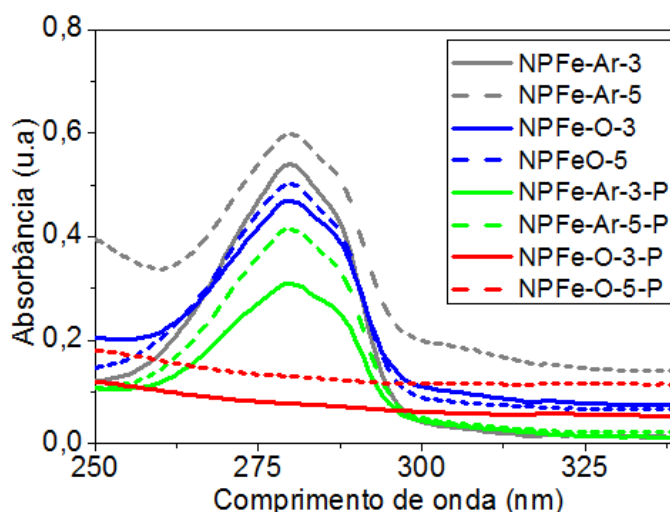
sugeriram que com o aumento do pH ocorre maior afinidade do ferro oxidado ( $\text{Fe}^{2+}$ ) pela superfície da NPFe e também pelos óxidos/hidróxidos formados espontaneamente na casca da nanopartículas, além de que em pH altos o  $\text{Fe}^{2+}$  não é estável, desta forma o ferro ferroso fica indisponível para reagir através da reação de Fenton, na qual o mesmo é essencial, culminando na menor produção de espécies oxidantes, limitando o processo de degradação do contaminante.

Esses resultados condizem com os de Zhang *et al.* [51], que relataram que o aumento do pH diminuiu significativamente a taxa de degradação do 2-clorofenol, enquanto em pH ácidos e neutro houve total degradação do contaminante em 120 minutos e de Wang *et al.* [52] que estudaram o efeito do pH inicial na degradação de clorfeniramina por nanopartículas de ferro metálico e relataram em seu estudo que obtiveram completa remoção de clorfeniramina em pH 2 e 3, enquanto em pH aumentando para 4,0 e 5,0, sua eficiência de remoção diminuiu para 59,4% e 52,2%, respectivamente.

#### 1.3.5.2. Efeito da atmosfera

Muitos trabalhos atuais envolvendo a utilização de ferro metálico para remediação ambiental, associam os processos de degradação de contaminantes como mecanismos redutivos ou oxidativos, sendo o ferro usado como agente redutor ou oxidante, a depender da atmosfera do meio reacional [48].

Embora a remoção redutora de contaminantes em condições anaeróbicas seja mais demorada e de incompleta mineralização, a degradação oxidativa em condições aeróbicas por nanopartículas metálicas é bem menos estudada [53]. Desta forma, avaliou-se a influência da atmosfera inerte e oxidativa no sistema contendo NPFe e 4-CP. A figura 15 mostra o espectro de UV-Vis destas amostras.



**Figura 15.** Espectro de UV-vis de 4-CP  $500 \mu\text{molL}^{-1}$  após 6 horas de reação com NPFe em pH 3 e 5, atmosfera oxidante e inerte e adição ou não  $\text{H}_2\text{O}_2$

Os experimentos foram realizados em pH 3 e 5 e o efeito causado pela adição de  $100 \mu\text{molL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  também foi avaliado para a degradação do contaminante. Sendo assim, nestes sistemas existiam quatro espécies principais no início da reação, sendo elas ( $\text{Fe}^0$ , 4-CP,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}^+$ ) e em outro conjunto idêntico de amostras, cinco espécies, pela adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

É evidente a partir da Figura 15 a maior diminuição da intensidade da banda de absorção de 4-CP em atmosfera oxidante (NPFe-Ox) e em pH mais ácido, ou seja, em pH 3 ocorreu maior decréscimo da banda. A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no sistema aumentou a degradação de 4-CP em ambas as condições atmosféricas. Entretanto um decaimento mais expressivo foi observado nas amostras NPFe-Ox-P.

A Tabela 6 mostra valores de concentrações de 4-CP obtidos a partir da adição de padrão com os sobrenadantes após 6 horas de reação.

**Tabela 6.** Concentrações de 4-CP após teste de degradação por NPFe em diferentes atmosferas em pH 3 e 5 com e sem adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Amostra	Atmosfera	Ph	$\text{H}_2\text{O}_2 / (\mu\text{M})$	[4-CP]/ ( $\mu\text{M}$ )
NPFe-Ar-3	Argônio	3	-	181
NPFe-Ar-3-P	Argônio	3	100	59
NPFe-Ar-5	Argônio	5	-	208
NPFe-Ar-5-P	Argônio	5	100	77
NPFe-O-3	Oxigênio	3	-	145
NPFe-O-3-P	Oxigênio	3	100	28

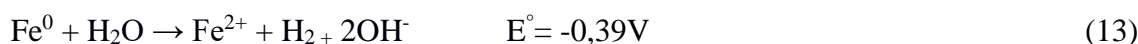
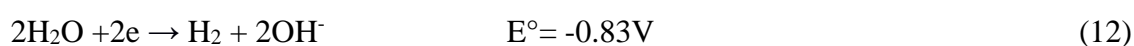
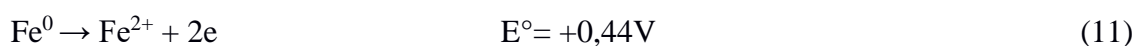
NPFe-O-5	Oxigênio	5	-	155
NPFe-O-5-P	Oxigênio	5	100	36

\*[4-CP] inicial: 500  $\mu\text{molL}^{-1}$

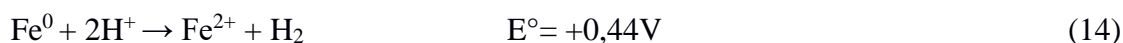
O pH 3 se mostrou mais eficiente na degradação de 4-CP nas duas atmosferas, sendo que na atmosfera de argônio observou-se que houve o dobro de degradação em relação ao pH 5. Uma diferença significativa de concentração do 4-CP foi observada com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Neste caso, a degradação de 4-CP em atmosfera oxidante e pH 3 foi duas vezes maior que em atmosfera de argônio.

Os resultados sugeriram que a atmosfera oxidante apresentou uma eficiência muito maior que a redutiva para a degradação de 4-CP com NPFe, assim como pH 3. O resultado mais promissor, foi a da amostra NPFe-Ox-3-P que degradou mais que 95% do composto em 6 horas de reação.

A depender da atmosfera reacional outras espécies podem estar envolvidas no processo de degradação de 4-CP. Em meio aquoso anaeróbico, a água não pode atuar como um agente oxidante na reação com o ferro, isto porque nestas condições reacionais a água é termodinamicamente estável. Para atuar como um agente oxidante para o metal, antes a água deveria ser reduzida a  $\text{H}_2$ . Uma vez que a oxidação do ferro tem um potencial padrão de redução de -0,44 V (Equação 11) e o da água é -0,83 V (Equação 12), a Equação 13 representa a diferença das duas semi-reações, que portanto, possui  $E^\circ = -0,39\text{V}$ .



Desta forma, em ambientes anaeróbicos a reação demonstrada na Equação 13 não ocorre, pois, a oxidação do ferro pela água não acontece de forma espontânea. Deste modo, em um meio anaeróbico os aceptores de elétrons são  $\text{H}^+$ . Segundo a reação abaixo [48]:

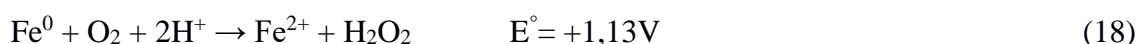
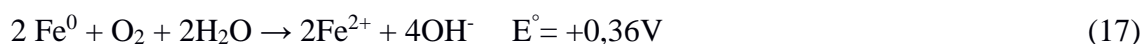


O gás hidrogênio na ausência de um catalisador efetivo neste sistema é incapaz de reduzir 4-CP. Desta forma, os mecanismos possíveis no processo anaeróbico são

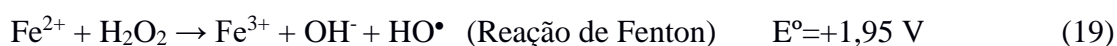
redução direta do 4-CP pela superfície metálica ou pelo ferro dissolvido [54]. O elétron formado na oxidação do ferro metálico, pode reagir com o 4-CP que possui potencial de redução de  $E^\circ = +0,8$  e  $+1,2V$  (Equação 15). O cloreto se separa do 4-CP, reagindo com um  $e^-$  em um processo redutor. A reação global entre NPF<sub>e</sub> e o 4-CP está detalhada na Equação 16:[55]



Em condições aeróbias o oxigênio atua como acceptor de elétrons, formando  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  segundo as reações abaixo:



Desta forma, o progresso de degradação ocorreu a partir da reação de Fenton, e a mesma é iniciada a partir da Equação 20, as espécies desse processo o  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  são formados espontaneamente pela reação do ferro metálico com o oxigênio. A dissolução do ferro da partícula e a formação de  $H_2O_2$  são essenciais produzir radicais hidroxilas, que são espécies altamente reativas, pouco seletivas que podem degradar contaminantes orgânicos com eficiência (Equação 19).



A aplicação de nanomateriais de ferro em sistemas tipo Fenton foi resumida por He *et al.* [13]. No sistema estudado, a reação de Fenton foi induzida pela oxidação do ferro metálico por  $H^+$ ,  $O_2$  e  $H_2O_2$ . O ferro foi solubilizado reagiu com o  $H_2O_2$  presente no meio e com a subsequente adição de  $H_2O_2$ , o 4-CP em atmosfera oxidante foi degradado quase que totalmente pela produção acentuada de  $^\bullet OH$  através da reação de Fenton.

Quando  $100 \mu molL^{-1}$  de  $H_2O_2$  são adicionados ao meio reacional, a quantidade de espécies reativas formadas para degradação do 4-CP é consideravelmente maior. Os resultados experimentais corroboram que a atmosfera aeróbica, assim como a adição de  $H_2O_2$  ao meio reacional favorecem a maior degradação do 4-CP, significando que as

espécies reativas de oxigênio formadas promoveram maior degradação em atmosfera oxidativa do que em condições com ausência de oxigênio.

A presença de oxigênio do ar e dissolvido na água modificam a superfície das nanopartículas e também contribuem para geração de espécies reativas que são quimicamente diferentes das existentes em atmosfera inerte, tais como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), radical superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), e radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) que degradam contaminantes que não podem ser removidos por NPFe na forma redutiva [56]. A decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para produzir radicais hidroxilas depende de condições ideais e isoladamente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  não é capaz de degradar contaminantes recalcitrantes, antes é necessário que ele seja ativado por um catalisador, como ferro(II).

O teste de dissolução de ferro foi realizado nestas mesmas amostras e um valor  $<3,6 \mu\text{molL}^{-1}$  foi detectado em ambas as condições experimentais. Este valor de concentração de íons de ferro é devido a formação de partículas coloidais de óxidos de ferro, da adsorção das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície da NPFe e da complexação do  $\text{Fe}^{3+}$  com o 4-CP. Entretanto, existia uma concentração de ferro dissolvida em equilíbrio com as partículas e esses íons participavam das reações que foram descritas com  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### 1.3.5.3. Efeito da concentração de 4-CP

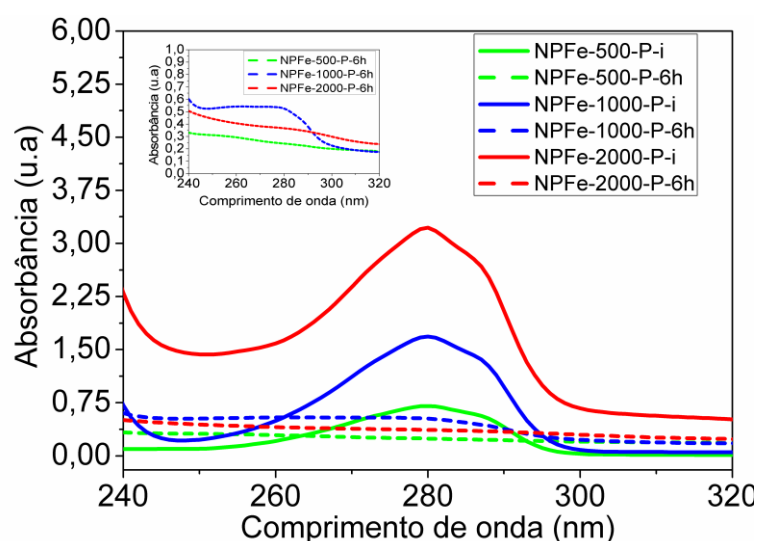
A degradação de 4-CP em três concentrações (500, 1000 e 2000  $\mu\text{molL}^{-1}$ ) por NPFe e NPFe-P foi avaliada em pH 3, uma vez que em testes anteriores 4-CP na concentração de 500  $\mu\text{molL}^{-1}$  foi degradado quase que totalmente por NPFe (2 g/L) em 6 horas de reação. Após 6 horas de reação fez-se adição de padrão das amostras, a Tabela 7 mostra os valores das concentrações de 4-CP obtidos.

**Tabela 7.** Valores médios de concentrações de 4-CP obtidos a partir da adição de padrão após 6 horas de reação de degradação

Amostra	[4-CP] inicial / ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ / ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )	[4/CP] final / ( $\mu\text{molL}^{-1}$ )
NPFe-500-6h	500	-	191
NPFe-500-P-6h	500	100	78
NPFe-1000-6h	1000	-	805
NPFe-1000-P-6h	1000	100	244
NPFe-2000-6h	2000	-	1663
NPFe-2000-P-6h	2000	100	152

Os resultados das concentrações finais mostram que mesmo em concentrações maiores, quando se adicionou  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao sistema se potencializou a degradação do contaminante através nas NPFe, pois com 6 horas de reação, 4-CP com a concentração inicial de  $2000 \mu\text{molL}^{-1}$  foi degradado quase que totalmente, resultando na concentração residual de  $152 \mu\text{molL}^{-1}$ . Observou-se que as NPFe também degradaram o 4-CP sem a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , porém, neste processo a concentração de espécies reativas produzidas é menor, logo houve menor degradação de 4-CP por oxidação.

A Figura 16 mostra os espectros de UV-Vis das amostras iniciais e com 6 horas de reação no sistema em que se fez a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e confirma a diminuição da concentração após 6 horas de reação pelo decréscimo da absorbância do 4-CP.



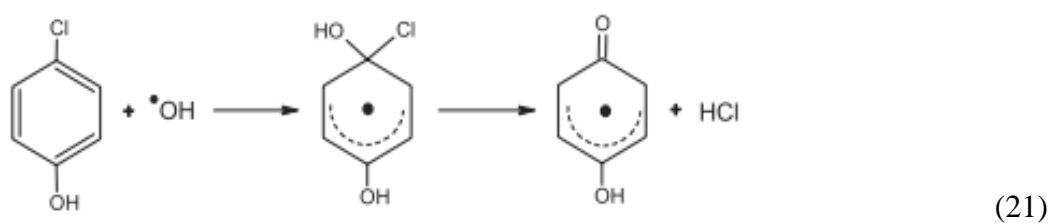
**Figura 16.** Degradação de 4-CP em diferentes concentrações sendo elas 500, 1000 e  $2000 \mu\text{molL}^{-1}$  por NPFe com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Conforme observado houve a rápida degradação de 4-CP em todas as concentrações estudadas com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao meio reacional. Com 6 horas de reação foi possível observar redução bastante expressiva na intensidade da banda de absorção de 4-Cp em todas as amostras. Na amostra contendo  $500 \mu\text{molL}^{-1}$  (NPFe-500-P-6h), observou-se decréscimo de absorbância 0,7 no início da reação para 0,2 após 6 horas. Enquanto isso, um decréscimo significativo foi observado nas bandas de 4-CP nas concentrações de 1000 (NPFe-1000-P) e  $2000 \mu\text{molL}^{-1}$  (NPFe-2000-P) que no final da reação apresentaram absorbância de 0,50 e 0,35, respectivamente.

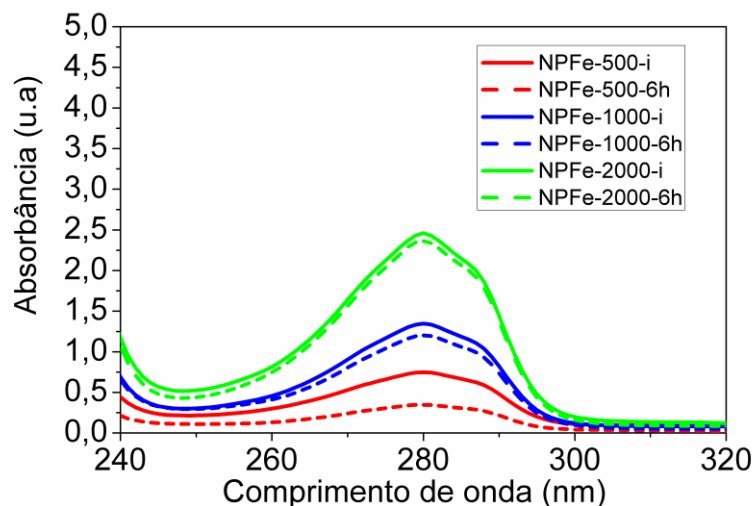
Os resultados indicaram mudança na intensidade da banda que sugeriu maior eficiência do sistema com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , devido ao aumento da produção das espécies oxidativas reativas para degradação do 4-CP. O que está de acordo com a literatura, vários

estudos têm apontado que os radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) gerados são as principais espécies ativas no processo de degradação de contaminantes por nanopartículas de ferro metálico [57].

Estes radicais por sua vez, podem degradar o contaminante por três vias: sendo elas abstração de hidrogênio do grupo hidroxila, que gera radicais orgânicos (Equação 20), adição nas duplas ligações do composto orgânico, que é interpretada como descloração de organoclorados (Equação 21) e transferência de elétrons, quando as outras duas rotas não são favoráveis (Equação 22) [58].



Foi realizado outro experimento para avaliar o efeito das NPFe na degradação de 4-CP, em diferentes concentrações nas mesmas condições do experimento anterior, com exceção a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 17). Pode-se observar através dos espectros UV-Vis que remoção de 4-CP foi significativa somente na menor concentração  $500 \mu\text{molL}^{-1}$ , enquanto a degradação de 4-CP  $1000$  e  $2000 \mu\text{molL}^{-1}$  não foi considerável em 6 horas de reação.



**Figura 17.** Espectro de UV-Vis da degradação de 4-CP em diferentes concentrações por NPFe sem a adição de  $H_2O_2$

Entretanto, através da Tabela 7, pode-se observar que em 6 horas de reação nas três amostras: NPFe-500-6h, NPFe-1000-6h e NPFe-2000-6h houve remoção de 4-CP em torno de  $300 \mu\text{molL}^{-1}$ . Acredita-se que essa diferença de degradação do 4-CP sem a adição  $H_2O_2$ , se deva ao mecanismo de remoção por adsorção, uma vez que nesse sistema a presença de espécies reativas para degradação oxidativa do 4-CP era baixa. Os clorofenóis podem se adsorver na superfície oxidada da nanopartículas de ferro, a carga da superfície das NPFe em pH 3 estava carregada positivamente, o pKa do 4-CP é igual a 9,1 e o pH final da reação foi determinado em torno de 5,5, o 4-CP estava protonado em todos experimentos e por isso é favorecida a adsorção do contaminante na superfície da NPFe [58].

Desta forma, concluiu-se que as a NPFe foram capazes de remover 4-CP em todas as concentrações, sendo que a maior eficiência da nanopartícula estava relacionado à adição de  $H_2O_2$ . Devido as NPFe associadas à adição de  $H_2O_2$  degradarem o 4-CP  $2000 \mu\text{molL}^{-1}$  quase que completamente em apenas 6 horas de reação, nos testes cinéticos posteriores para o estudo da velocidade de degradação de 4-CP pelas três nanoestruturas adotou-se uma concentração alta o suficiente para avaliar esse processo em 24 horas, sendo esta de  $3000 \mu\text{molL}^{-1}$ .

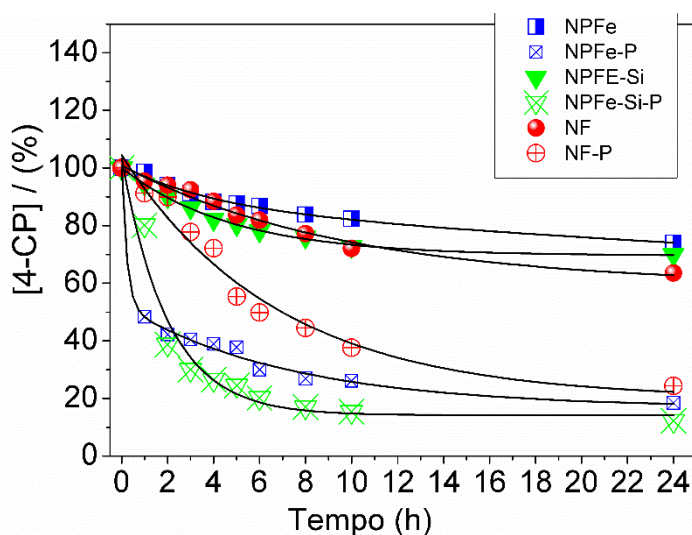


### 1.3.6. Cinética de degradação do 4-CP por nanoestruturas de ferro metálico

Estabelecidas as melhores condições de degradação do 4-CP por NPFe, fez-se experimentos de degradação do 4-CP em função do tempo com o objetivo de estudar a cinética dos sistemas contendo as diferentes nanoestruturas de ferro metálico.

Os três nanocatalisadores, sendo eles: nanopartículas esféricas (NPFe), nanoflores (NF) e nanoesferas suportadas em sílica mesoporosa, MCM-41 (NPFe/Si) associadas ou não com adição de  $100 \mu\text{molL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foram avaliados quanto a sua aplicação na degradação de 4-clorofenol  $3000 \mu\text{molL}^{-1}$  em pH 3 e condições aeróbicas. Todos os experimentos de degradação foram realizados em triplicata.

O estudo da cinética de degradação de 4-CP em temperatura ambiente pelos três nanocatalisadores, NPFe, NF e NPFe/Si com e sem a adição de peróxido de hidrogênio foi acompanhado por 24 horas de reação e está representada na Figura 18.



**Figura 18.** Alteração da concentração percentual de 4-CP por NPFe, NF e NPFe/Si em função do tempo de reação durante 24 horas

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos através de adição de padrão da concentração de 4-CP residual nos sobrenadantes após 24 horas de reação.

**Tabela 8.** Concentração de 4-clorofenol após 24 horas de reação de degradação pelos três nanocatalisadores, NPFe, NF e NPFe/Si.

Amostra	$[\text{H}_2\text{O}_2] / \mu\text{molL}^{-1}$	$[\text{4-CP}] \text{ residual} / \mu\text{molL}^{-1}$
NPFe	-	2233
NPFe-P	100	555
NF	-	1918
NF-P	100	749

NPFe/Si	-	2147
NPFe/Si-P	100	371

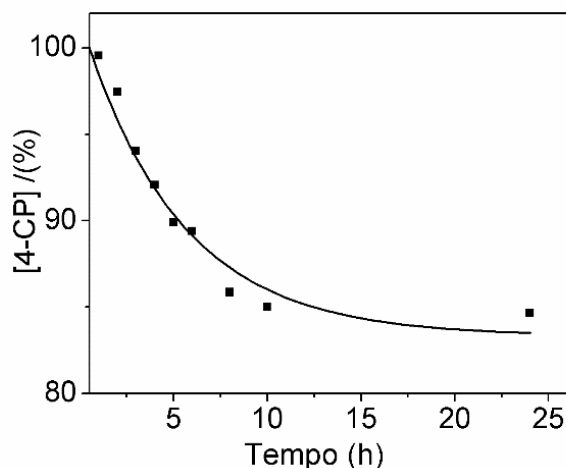
Conforme observado na Figura 18, todas as nanoestruturas apresentaram comportamento de decaimento exponencial. Em 10 horas de reação as NPFe haviam degradado  $516 \mu\text{molL}^{-1}$  do 4-CP e a reação atingiu um patamar com  $2484 \mu\text{molL}^{-1}$ . Nesse mesmo tempo as NF apresentaram a degradação de  $823 \mu\text{molL}^{-1}$  e um platô em  $1918 \mu\text{molL}^{-1}$  de 4-CP foi alcançado após 24 horas (Tabela 8). Observou-se que as NF foram mais eficientes que a NPFe e que a NPFe/Si, degradando a maior concentração de 4-CP com 24 horas de reação.

Este comportamento das NF era esperado devido sua alta reatividade relacionada à sua elevada área superficial. Essas nanoestruturas possuem uma morfologia de placas formando fractais tridimensionais semelhantes as pétalas de flores, devido a espessura nanométrica de suas placas, NF são mais susceptíveis às reações de degradação com o contaminante, que as nanopartículas com morfologia esférica.

Com relação a NPFe/Si comparada com a NPFe observou-se que o fato da mesma estar suportada na sílica mesoporosa tornou a remoção do 4-CP maior em todo o tempo reacional, um patamar foi alcançado com a degradação de  $766 \mu\text{molL}^{-1}$  de 4-CP em 10 horas de reação e a concentração residual do mesmo em 24 horas de  $2234 \mu\text{molL}^{-1}$ . Sem a adição de peróxido, o fato da partícula NPFe/Si não ter apresentado a maior remoção do 4-CP com relação a NF, mostra que embora a MCM-41 favoreça a adsorção, a capacidade de degradação é limitada pela partícula de ferro.

Uma vez que o material mesoporoso adsorve moléculas orgânicas em meio aquoso, o 4-CP foi adsorvido pela MCM-41, ficando disponível para a degradação pelas NPFe suportadas em seus poros. No sistema NPFe/Si, o fato das partículas de ferro metálico estarem aprisionadas nos poros e na superfície da MCM-41 aumentou a interação entre o metal e o 4-CP, que com o contaminante aprisionado em sua superfície contribuiu para as reações de degradação pelos catalisadores de forma mais eficiente que quando livre em suspensão. Desta forma, a maior eficiência na remoção do 4-CP é devido a associação de mecanismos de adsorção da MCM-41 e degradação pelas NPFe.

Fez-se um experimento cinético com todas as condições idênticas às dos experimentos com os catalisadores para avaliar a capacidade da MCM-41 adsorver o 4-CP isoladamente, sem a presença das NPFe. A Figura 19 mostra o decaimento exponencial de terceira ordem da concentração de 4-CP.



**Figura 19.** Percentual de remoção de 4-CP por adsorção da MCM-41 em função de 24 horas de reação

Através da adição de padrão, determinou-se a concentração de 4-CP adsorvida pela MCM-41. A sílica mesoporosa adsorveu sozinha  $471 \mu\text{molL}^{-1}$  de 4-CP, e significa uma capacidade de remoção do contaminante de 15% em 24 horas.

O comportamento cinético das nanopartículas foi alterado quando outra espécie oxidativa foi adicionada ao sistema reacional e isto é possível observar com todos os nanocatalisadores. A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  causou o aumento das espécies reativas de oxigênio, e conseqüentemente causou maior decaimento da concentração de 4-CP pela reação de Fenton. Na Tabela 8, pode-se evidenciar a pronunciada diferença na remoção de 4-CP com e sem adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

No início da reação diversos fatores influenciaram na degradação de 4-CP, tais como a elevada área de superfície do metal, o potencial de adsorção da MCM-41 e a quantidade de espécies reativas de oxigênio presentes no meio reacional formados pela adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que resultaram em remoção rápida de 50% de 4-clorofenol com 2 horas de reação (Figura 18).

As NPFe-P degradaram o 4-CP quatro vezes mais que a partícula isolada (NPFe), ao se comparar o sistema em que houve a combinação de NPFe/Si com a adição de  $100 \mu\text{molL}^{-1}$  de peróxido, NPFe/Si-P conseguiu degradar quase que 5 vezes mais que o sistema NPFe/Si. Esta partícula apresentou a maior atividade catalítica, causando 90% de degradação do 4-CP  $3000 \mu\text{molL}^{-1}$  em 24 horas de reação.

Observou-se que a degradação menos significativa com a adição de mais uma espécie oxidante na reação foi a das NF, ainda assim nesse processo uma degradação de

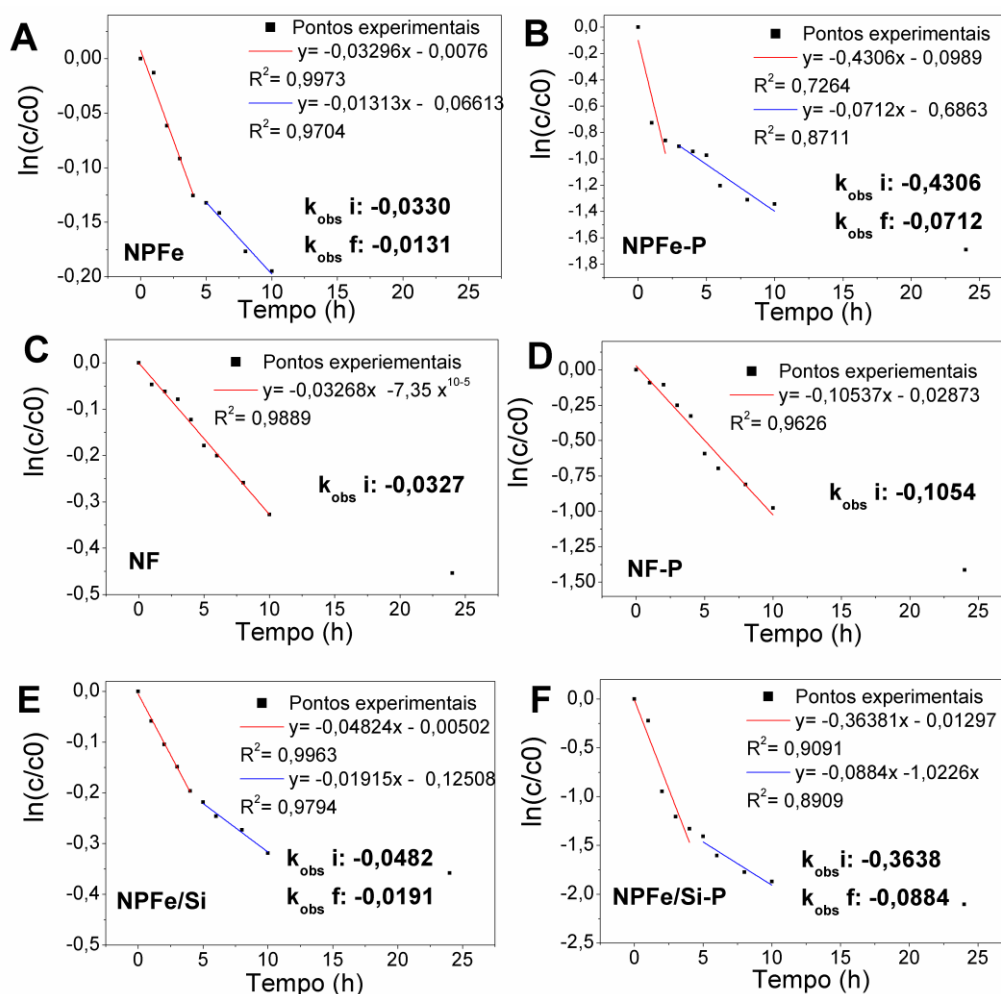
mais de 40% foi alcançada com NF-P. Sendo assim, a partir da Figura 18, pode-se concluir que este catalisador sozinho (NF) foi o mais eficiente, isto devido sua excelente atividade catalítica provocada por sua elevada área superficial. Porém, NF se revelaram menos eficientes quando combinadas com a adição de uma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (NF-P), isto porque neste caso a alta reatividade da superfície da partícula provocou rápida oxidação do ferro metálico, que diminuiu a produção de radical hidroxila durante o tempo reacional e por consequência decresceu a degradação de 4-CP.

Desta forma, conclui-se que tanto as nanoestruturas de ferro metálico isoladas ou incorporadas a MCM-41, quanto as nanoflores, na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram capazes de degradar 4-clorofenol, sendo que das nanoestruturas sintetizadas, a mais eficiente foi a NF. Contudo, com a adição de peróxido de hidrogênio em todos os experimentos se percebeu aumento da degradação de 4-CP, sendo o catalisador mais eficiente NPFe/Si-P, devido a união das propriedades das nanopartículas com as do material mesoporoso, que permitiu não apenas que mais 4-CP fosse degradado pela degradação oxidativa, mas também maior adsorção do contaminante pelo nanomaterial.

### *1.3.7. Estudo da velocidade da reação de degradação de 4-CP pelos catalisadores*

Para obtenção de informações sobre a velocidade de degradação do 4-CP pelos nanocatalisadores NPFe, NF, NPFe/Si, os dados experimentais obtidos na seção 1.3.6 foram expressos na forma de  $\ln(C/C_0)$  versus o tempo de reação e utilizados para calcular a cinética de degradação do 4-CP, conforme apresentados na Figura 20. Aplicou-se o modelo cinético de primeira ordem para descrever os dados de cinética de degradação do 4-CP e é representado pela equação 23:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \tag{23}$$



**Figura 20.** Cinética de degradação de 4-CP pelos três nanocatalisadores nas duas condições com e sem adição de  $100 \mu\text{molL}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio com relação ao tempo (A) NPF<sub>e</sub> (B) NPF<sub>e</sub>-P (C)NF (D)NF-P (E)NPF<sub>e</sub>/Si (F)NPF<sub>e</sub>/Si-P

A figura 20 apresenta o modelo de cinética de primeira ordem com um e dois estágios e os valores das constantes de velocidade observadas ( $k_{obs}$ ) obtidas. Todos os ajustes apresentaram  $R^2 > 0,9$ , com exceção da amostra NPF<sub>e</sub>-P ( $R^2 > 0,7$ ). Desta forma, os dados experimentais apresentaram perfil linear e foram ajustados pela equação de uma reta, da qual o coeficiente angular foi equivalente a constante de velocidade. O sinal negativo apresentado na  $k_{obs}$  é devido a inclinação que decresce, ou seja é negativa. Entretanto os valores são considerados em módulo.

A partir dos gráficos de velocidades das reações apresentados acima, pode observar que as nanopartículas esféricas, NPF<sub>e</sub> (Figura 20A) e com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NPF<sub>e</sub>-P (Figura 20B), suportas em sílica mesoporosa, NPF<sub>e</sub>/Si (Figura 20E) e suportadas em sílica com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NPF<sub>e</sub>/Si-P (Figura 20F) seguiram cinética de primeira ordem em dois estágios. Enquanto a degradação de 4-CP por nanoflores com (NF-P) ou

sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (NF) seguiram uma cinética de primeira ordem em um único estágio (Figura 20C e 20D). Esses comportamentos cinéticos foram observados em diversos estudos envolvendo clorofenóis e ferro metálico [59,60].

Um comportamento semelhante também foi observado por Zhou *et al.* [61], que sintetizaram micropartículas de ferro para degradação de 4-clorofenol, este sistema apresentou uma cinética de degradação de primeira ordem de dois estágios para degradação de 4-CP, sendo que o primeiro estágio da reação foi lento, seguido por uma rápida degradação do 4-CP (2 estágio).

Existem muitos debates na literatura sobre os mecanismos de degradação de poluentes organoclorados como 4-CP, em sistemas heterogêneos Fenton. Conforme já discutido, pode ocorrer influência direta dos radicais hidroxilas produzidos nesse processo para oxidação do 4-CP [62], redução direta pelo ferro metálico [63], a adsorção pelos íons de Fe<sup>2+</sup> ou pelo material de suporte [64], assim como complexação do mesmo com Fe<sup>3+</sup> [43], conseqüentemente, diferentes estágios cinéticos de degradação podem ocorrer.

Conforme pode se constatar nas figuras de microscopia na seção 1.3.1 os aglomerados de cadeia das NPFe foram evitados com o uso do suporte de sílica e por consequência as nanopartículas apresentaram tamanho menor que as mesmas isoladas. Uma vez que com a diminuição do tamanho da partícula, a proporção de átomos na superfície aumenta e sua morfologia colabora para aumentar a tendência de adsorver, reagir e interagir com outros átomos e molécula. Assim, era esperado o melhor desempenho que as NPFe suportadas apresentaram na remoção de 4-CP.

Quando suportados, os catalisadores também foram mais eficientes, as constantes de velocidade observadas ( $k_{obs}$ ) foram  $k_{obs} = -0,0330 \text{ h}^{-1}$  sem suporte NPFe e  $k_{obs} = -0,0482 \text{ h}^{-1}$  com o catalisador suportado em sílica mesoporosa, NPFe-Si, essas  $k_{obs}$  podem ser atribuídas aos processos de adsorção envolvidos que deixavam o 4-CP disponível para reagir com o ferro dentro e fora dos poros da MCM-41.

Ao se comparar a cinética inicial dos catalisadores com morfologia esférica (NPFe) e de flores (NF), estes apresentaram  $k_{obs}$  de  $-0,0330 \text{ h}^{-1}$  e  $-0,0327 \text{ h}^{-1}$  respectivamente, pode se presumir que a morfologia não interferiu consideravelmente na velocidade da reação de degradação de 4-CP. Apesar da similaridades nas constantes de velocidades, as nanoflores apresentaram maior degradação de 4-CP quando a reação chegou ao equilíbrio.

Observa-se que NPFe-P apresentou uma  $k_{obs}$  inicial  $-0,4306 \text{ h}^{-1}$  com relação ao sistema sem adição de oxidante NPFe, que apresentou um  $k_{obs}$   $-0,0330 \text{ h}^{-1}$ . Deste modo, um considerável aumento da velocidade da reação tanto inicial, quanto final só foi observado com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao meio reacional.

Considerando o início da reação, o valor de  $K_{obs}$  de NPFe-P foi maior que para NPFe/Si-P ( $k_{obs} = -0,3638 \text{ V}$ ). Essas  $k_{obs}$  podem ser atribuídas ao fato que foi necessário um tempo para que o 4-CP se difundisse pela estrutura da MCM-41 e interagisse com o ferro no interior dos poros, o que retardou o processo inicial de degradação. Sem adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  os valores de  $k_{obs}$  de NPFe e NPFe-Si foram  $-0,0330 \text{ h}^{-1}$  e  $-0,0482 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente.

Com relação à adição de peróxido de hidrogênio, observou-se nos três catalisadores aumento muito considerável nos valores em módulo de  $k_{obs}$ , de forma que todos catalisadores apresentaram maior atividade catalítica para degradação de 4-CP. Por esta razão pode se inferir que as espécies reativas de oxigênio, principalmente os radicais hidroxilas foram as principais espécies no mecanismo majoritário de degradação de 4-CP.

A oxidação de 4-CP através da reação de Fenton é um processo eficiente e rápido. O  $\text{Fe}^{2+}$  que é adsorvido na superfície ou que está dissolvido na solução, pode reagir o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e reduzir diretamente o contaminante e rapidamente. Por outro lado, os óxidos e hidróxidos de ferro formados com o tempo da reação e acumulados na superfície da partícula diminuem sua reatividade e impedem a transferência eletrônica entre o metal e o contaminante afetando a atividade catalítica das nanoestruturas [65]. Deste modo, a natureza reativa das nanoestruturas podem causar um processo cinético de duas fases.

Neste sistema, a morfologia em forma de pétalas não forma estrutura caroço@casca em contato com oxigênio e apresentou apenas um estágio de degradação de cinética de primeira ordem no estágio inicial. As nanopartículas esféricas, inicialmente a oxidação ocorreu mais rapidamente e foi seguido por um segundo estágio com uma degradação lenta e quase constante. Certamente, nos sistemas com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  houve a rápida oxidação de ferro metálico que reagiu com oxigênio e formou uma grande quantidade de radicais  $\bullet\text{OH}$ , que também foram produzidos pelos oxidantes já presentes no sistema e provocaram a rápida degradação inicialmente.

Desta forma, propõe-se que no início da reação a redução de 4-CP foi impulsionada pelo núcleo de ferro metálico que se oxidou reagiu com oxigênio atmosférico e dissolvido na água, formando  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerados promoveram a

reação de Fenton iniciando uma série de reações de degradação do contaminante. A maior reatividade das nanoestruturas foi obtida com a adição de peróxido, o mecanismo foi potencializado degradando 4-CP parcialmente na primeira fase da reação. No entanto, com o decorrer do tempo de reação, além do tamanho do núcleo diminuir pelo consumo contínuo do metal, a casca de óxidos/hidróxidos foi aumentando e os elétrons de ferro ficando impedidos de se transferir para a superfície, e resultou em uma degradação mais lenta, causando um segundo estágio cinético de degradação.

No estudo de Yin [66], também foi observado que a remoção de 4-CP apresentou duas etapas. O primeiro estágio ocorreu a redução parcial e lenta de 4-CP. Com o objetivo de maior remoção de 4-CP após 20 minutos de reação, adicionou-se mais  $H_2O_2$  no sistema, provocando um segundo estágio mais rápido, a eficiência do catalisador aumentou significativamente, principalmente devido a reação de Fenton.

Pode-se concluir que o tipo da morfologia (nanopartícula esférica ou de flores) não influenciou os valores de constante de velocidade da reação, entretanto o uso da MCM-41 como suporte aumentou a  $k_{obs}$  e degradação de 4-CP. Foi evidenciado ainda que a adição  $H_2O_2$  aumentou a velocidade da reação e o desempenho de todos os catalisadores de ferro metálico.

#### **1.4. Conclusão**

Em resumo, nanopartículas de ferro zero valente com morfologia em forma de flor foram utilizadas pela primeira vez, para promover a degradação aeróbica de 4-clorofenol e seu potencial catalítico comparado com o de nanopartículas de ferro metálico, suportadas em sílica mesoporosa MCM-41 e nanopartículas de ferro metálico isoladas. A atividade catalítica de nanoflores de ferro zero valente revelou ser eficiente para descontaminação ambiental, contudo é necessária a realização de mais estudos para melhorar sua eficiência para remediação ambiental. No entanto, os resultados obtidos oferecem valiosa contribuição na área de síntese de nanomateriais e sua potencial aplicabilidade para remoção de compostos tóxicos em água.

A formação de fenol, como um dos produtos de degradação do 4-CP foi confirmada. As condições de síntese foram avaliadas e o efeito da atmosfera oxidante e pH ácidos foram ótimos para a degradação do contaminante através das NPFe. Uma reação tipo Fenton foi potencializada pela adição de  $H_2O_2$  nos sistemas contendo o 4-CP e as nanopartículas de ferro metálico e os resultados experimentais demonstraram que a



cinética de degradação foi acelerada na presença de peróxido de hidrogênio. Conclui-se que o catalisador mais eficiente no processo de degradação de fenóis clorados, como 4-CP, sem adição de  $H_2O_2$  e sem o uso de suporte, foram as nanoflores de ferro metálico. Entretanto, nanopartículas suportadas em sílica mesoporosa em sistemas com adição de  $H_2O_2$  resultaram na degradação do contaminante alvo quase que totalmente com 24 horas, sendo definido como o mais eficiente neste estudo.

### 1.5. Referências Bibliográficas

- [1] J. De Coster, W. Vanherck, L. Appels, R. Dewil, Selective electrochemical degradation of 4-chlorophenol at a Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode in chloride rich wastewater, *J. Environ. Manage.* 190 (2017) 61–71.
- [2] U. Ali, J. Hussain, R. Naseem, A. Katsoyiannis, J. Li, G. Zhang, K.C. Jones, Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region : A review, *Sci. Total Environ.* 477 (2014) 705–717.
- [3] R. Alimoradzadeh, A. Assadi, S. Nasseri, M.R. Mehrasbi, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NiO process in aqueous solution., *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* 9 (2012) 12.
- [4] L. Rocío, C. Mougín, G. Peñuela, E. Barriuso, Formation of 2,4-D bound residues in soils : New insights into microbial metabolism, *Sci. Total Environ.* 15 (2017) 715–722.
- [5] M. Kurian, D.S. Nair, Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions, *J. Water Process Eng.* 8 (2015) 37–49.
- [6] M.C. Diez, Biological Aspects Involved in the Degradation of Organic Pollutants, *J. Soil. Sci. Plant. Nutr.* 10 (2010) 244–267.
- [7] L. Liu, F. Chen, F. Yang, Y. Chen, J. Crittenden, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. J.* 181 (2012) 189-195
- [8] Q. Wen, T. Yang, S. Wang, Y. Chen, L. Cong, Y. Qu, Dechlorination of 4-chlorophenol to phenol in bioelectrochemical systems, *J. Hazard. Mater.* 244–245 (2013) 743–749.
- [9] Y. Segura, F. Martínez, J.A. Melero, R. Molina, R. Chand, D.H. Bremner, Applied Catalysis B: Environmental Enhancement of the advanced Fenton process (Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) by ultrasound for the mineralization of phenol, "Applied Catal. B,

- Environ. 113–114 (2012) 100–106.
- [10] M.B. Gawande, Y. Monga, R. Zboril, R.K. Sharma, Silica-decorated magnetic nanocomposites for catalytic applications, *Coord. Chem. Rev.* 288 (2015) 118–143.
- [11] Y.-H. Hwang, D.-G. Kim, H.-S. Shin, Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron, "Applied Catal. B, Environ. 105 (2011) 144–150.
- [12] M. Cao, L. Wang, L. Wang, J. Chen, X. Lu, Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valent iron, *Chemosphere.* 90 (2013) 2303–2308.
- [13] J. He, X. Yang, B. Men, D. Wang, Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review, *J. Environ. Sci.* 39 (2016) 97–109.
- [14] W. Xiang, B. Zhang, T. Zhou, X. Wu, J. Mao, An insight in magnetic field enhanced zero-valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like systems: Critical role and evolution of the pristine iron oxides layer, *Sci. Rep.* 6 (2016) 24094.
- [15] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron, *Sep. Purif. Technol.* 98 (2012) 130–135.
- [16] Y. Wu, M. Yang, S. Hu, L. & Wang, H. Yao, Characteristics and mechanisms of 4A zeolite supported nanoparticulate zero-valent iron as Fenton-like catalyst to degrade methylene blue, *Toxicol. Environ. Chem.* (2014) 37–41.
- [17] D.H. Bremner, A.E. Burgess, D. Houlemare, K.-C. Namkung, Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 15–19.
- [18] B. Khodashenas, H.R. Ghorbani, Synthesis of silver nanoparticles with different shapes, *Arab. J. Chem.* (2015).
- [19] Rajesh, R.K. Paul, A. Mulchandani, Platinum nanoflowers decorated three-dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid with enhanced electrocatalytic activity, *J. Power Sources.* 223 (2013) 23–29.
- [20] W. Jia, L. Su, Y. Lei, Pt nanoflower/polyaniline composite nanofibers based urea biosensor, *Biosens. Bioelectron.* 30 (2011) 158–164.
- [21] M.T. Amin, a a Alazba, U. Manzoor, A review on removal of pollutants from water / wastewater using different types of nanomaterials, *Adv. Mater. Sci. Eng.*

- (2014).
- [22] A. Liu, J. Liu, J. Han, W. Zhang, Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides, *J. Hazard. Mater.* 322 (2016) 129-135.
- [23] Z. Sun, S. Zheng, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Y. Xi, Degradation of simazine from aqueous solutions by diatomite-supported nanosized zero-valent iron composite materials, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 768–777.
- [24] P. Taylor, H. Lu, X. Qiao, W. Wang, F. Tan, Z. Xiao, J. Chen, H. Lu, X. Qiao, W. Wang, F. Tan, Z. Xiao, J. Chen, Facile preparation of mesoporous silica / nano zero- valent iron composite for Pb (II ) removal from aqueous solution Pb (II) removal from aqueous solution, *Desalin. Water Treat.* 57 (2015) 10745–10756.
- [25] N. Gokulakrishnan, A. Pandurangan, P.K. Sinha, Catalytic wet peroxide oxidation technique for the removal of decontaminating agents ethylenediaminetetraacetic acid and oxalic acid from aqueous solution using efficient fenton type Fe-MCM-41 mesoporous materials, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1556–1561.
- [26] M. Lu, Y. Cheng, J. Pan, W. Fan, C. Jiao, X. Liu, Synthesis of MCM-41 stabilized NZVI and its use in removal of Cr (VI) from aqueous solution, *J. Water Reuse Desalin.* 5 (2015) 149–156.
- [27] M.R. Sazegar, A. Dadvand, A. Mahmoudi, Novel protonated Fe-containing mesoporous silica nanoparticle catalyst: excellent performance cyclohexane oxidation, *R. Soc. Chem.* 7 (2017) 27506–27514.
- [28] N. Srividhya, Synthesis Characterization and Catalytic Evaluation of Mesoporous Fe-MCM-41 and Si-MCM-41 Materials, *J. Appl. Chem.* 7 (2014) 41–49.
- [29] C.K. Lee, S.S. Liu, L.C. Juang, C.C. Wang, K.S. Lin, M. Du Lyu, Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 997–1005.
- [30] K. Mao, Y. Chen, Z. Wu, X. Zhou, A. Shen, J. Hu, Catalytic strategy for efficient degradation of nitroaromatic pesticides by using gold nanoflower, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 10638–10645.
- [31] C. Altinkaynak, S. Tavlasoglu, N. Ozdemir, I. Ocsoy, A new generation approach in enzyme immobilization: Organic-inorganic hybrid nanoflowers with enhanced catalytic activity and stability, *Enzyme Microb. Technol.* 93–94 (2016) 105–112.
- [32] Q. Wang, X. Cui, W. Guan, X. Zhang, C. Liu, T. Xue, H. Wang, W. Zheng, A nanoflower shaped gold-palladium alloy on graphene oxide nanosheets with

- exceptional activity for electrochemical oxidation of ethanol, *Microchim. Acta.* 181 (2014) 373–380.
- [33] M.M. Jaculine, C.J. Raj, H.J. Kim, A.J. Rajendran, S.J. Das, Zinc stannate nanoflower ( $Zn_2SnO_4$ ) photoanodes for efficient dye sensitized solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 25 (2014) 52–58.
- [34] G. Zhu, R. Hu, Z. Zhao, Z. Chen, X. Zhang, W. Tan, Noncanonical self-assembly of multifunctional DNA nanoflowers for biomedical applications, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16438–16445.
- [35] G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis, Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media. Formation of nanoscale Fe, FeB, and Fe<sub>2</sub>B powders, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 28–35..
- [36] E. da S. Nunes, Preparação e caracterização de nanoestruturas caroço@casca de Fe@SiO<sub>2</sub> e Fe@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e obtenção de nanocompósitos poliméricos à base de poli-N-isopropilacrilamida, (2015) 569–574.
- [37] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 207–216.
- [38] Y. Hwang, P.D. Mines, M.H. Jakobsen, H.R. Andersen, Simple colorimetric assay for dehalogenation reactivity of nanoscale zero-valent iron using 4-chlorophenol, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 18–24.
- [39] Voguel, *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição LTC Editora, (2002).
- [40] E. Myrovali, N. Maniotis, A. Makridis, A. Terz, V. Ntomprougkidis, K. Simeonidis, Arrangement at the nanoscale: Effect on magnetic particle hyperthermia, *Sci. Repor.* (2016) 1–11.
- [41] Y. Dai, Y. Hu, B. Jiang, J. Zou, G. Tian, H. Fu, Carbothermal synthesis of ordered mesoporous carbon-supported nano zero-valent iron with enhanced stability and activity for hexavalent chromium reduction, *J. Hazard. Mater.* 309 (2016) 249–258.
- [42] W. Shen, Y. Mu, B. Wang, Z. Ai, L. Zhang, Enhanced aerobic degradation of 4-chlorophenol with iron-nickel nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 393 (2017) 316–324.
- [43] S. Soloway, S.H. Wile, Improved Ferric Chloride Test for Phenols, *Anal. Chem.* 24 (1952) 979–983.
- [44] T.L. De Arruda, C.D.P. De Paulínia, R. Poliamida, E. Ltda, F.S. Francisco, Artigo,

- 30 (2007) 1628–1632.
- [45] R. Cheng, J.-L. Wang, W.-X. Zhang, Reductive dechlorination of p-chlorophenol by nanoscale iron., *Biomed. Environ. Sci.* 20 (2007) 410–413.
- [46] B. Gunawardana, N. Singhal, P. Swedlund, Degradation of Chlorinated Phenols by Zero Valent Iron and Bimetals of Iron : A Review, 16 (2011) 187–203.
- [47] G.B. Ortiz De La Plata, O.M. Alfano, A.E. Cassano, 2-Chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 233 (2012) 53–59.
- [48] A. Correia de Velosa, R.F. Pupo Nogueira, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic suspensions, *J. Environ. Manage.* 121 (2013) 72–79.
- [49] N. Fujioka, M. Suzuki, S. Kurosu, Y. Kawase, Linkage of iron elution and dissolved oxygen consumption with removal of organic pollutants by nanoscale zero-valent iron: Effects of pH on iron dissolution and formation of iron oxide/hydroxide layer, *Chemosphere.* 144 (2016) 1738–1746.
- [50] F. Fu, D.D. Dionysiou, H. Liu, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *J. Hazard. Mater.* 267 (2014) 194–205.
- [51] Y. Zhang, B. Yang, Y. Han, C. Jiang, D. Wu, J. Fan, L. Ma, Novel iron metal matrix composite reinforced by quartz sand for the effective dechlorination of aqueous 2-chlorophenol, *Chemosphere.* 146 (2016) 308–314.
- [52] L. Wang, J. Yang, Y. Li, J. Lv, J. Zou, Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 1058–1067.
- [53] Z. Ai, Z. Gao, L. Zhang, W. He, J.J. Yin, Core-shell structure dependent reactivity of Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires on aerobic degradation of 4-chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 5344–5352.
- [54] A. Colombo, C. Dragonetti, M. Magni, D. Roberto, Inorganica Chimica Acta Degradation of toxic halogenated organic compounds by iron-containing mono-, bi- and tri-metallic particles in water, *Inorganica Chim. Acta.* 431 (2015) 48–60.
- [55] P. Raja, A. Bozzi, W.F. Jardim, G. Mascolo, R. Renganathan, J. Kiwi, Reductive/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol, *Appl. Catal. B Environ.* 59 (2005) 249–257.

- [56] T. Harada, T. Yatagai, Y. Kawase, Hydroxyl radical generation linked with iron dissolution and dissolved oxygen consumption in zero-valent iron wastewater treatment process, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 611–620.
- [57] Y. Wang, H. Zhao, G. Zhao, Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants, *Appl. Catal. B Environ.* 164 (2015) 396–406.
- [58] R.F. Pupo Nogueira, A.G. Trovó, M.R.A. Da Silva, R.D. Villa, M.C. De Oliveira, Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton, *Quim. Nova.* 30 (2007) 400–408.
- [59] M. Guo, X. Weng, T. Wang, Z. Chen, Biosynthesized iron-based nanoparticles used as a heterogeneous catalyst for the removal of 2,4-dichlorophenol, *Sep. Purif. Technol.* 175 (2017) 222–228.
- [60] L. Xu, J. Wang, A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 256–264.
- [61] T. Zhou, Y. Li, J. Ji, F.S. Wong, X. Lu, Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 551–558.
- [62] M. Kılıç, Z. Çınar, Hydroxyl radical reactions with 4-chlorophenol as a model for heterogeneous photocatalysis, *J. Mol. Struct.* 851 (2008) 263–270.
- [63] Y. Li, Y. Zhang, J. Li, G. Sheng, X. Zheng, Enhanced reduction of chlorophenols by nanoscale zerovalent iron supported on organobentonite, *Chemosphere.* 92 (2013) 368–374.
- [64] A. Morsli, A. Benhamou, J.-P. Basly, M. Baudu, Z. Derriche, Mesoporous silicas: improving the adsorption efficiency of phenolic compounds by the removal of amino group from functionalized silicas, *RSC Adv.* 5 (2015) 41631–41638.
- [65] Y. Sun, J. Li, T. Huang, X. Guan, The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review, *Water Res.* 100 (2016) 277–295.
- [66] X. Yin, W. Liu, J. Ni, Removal of coexisting Cr (VI) and 4-chlorophenol through reduction and Fenton reaction in a single system, 248 (2014) 89–97.