



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



CÍNTIA ANDREIA ALVES PEREIRA

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FERRO VALÊNCIA ZERO
IMOBILIZADO EM ESFERAS DE ALGINATO EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO
AVANÇADA**

DISSERTAÇÃO

Pato Branco
2019

CÍNTIA ANDREIA ALVES PEREIRA

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FERRO VALÊNCIA ZERO
IMOBILIZADO EM ESFERAS DE ALGINATO EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO
AVANÇADA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Materiais.

Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Coorientadora: Dr^a. Rubiane Ganascim
Marques

Pato Branco
2019

P436p

Pereira, Cíntia Andreia Alves.

Preparo, caracterização e aplicação de ferro valência zero imobilizado em esferas de alginato em processos de oxidação avançada / Cíntia Andreia Alves Pereira. -- 2019.

127 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Coorientadora: Profa. Dra. Rubiane Ganascim Marques

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2019.

Bibliografia: f. 113 - 127.

1. Alginatos. 2. Resíduos industriais. 3. Testes de toxicidade. 4. Reações químicas. 4. Oxidação. I. Rodrigues, Marcio Barreto, orient. II. Marques, Rubiane Ganascim, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 83

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO

“Preparo, caracterização e aplicação de ferro valência zero imobilizado em esferas de alginato em processos de oxidação avançada”

Autora

Cintia Andreia Alves Pereira

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 22 de fevereiro de 2019, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues
UTFPR/PB
Orientador

Profa. Dra. Kely Viviane de Souza
UNICENTRO
Examinadora

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann UTFPR/PB
Examinador

Visto da Coordenação

Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento.”

Albert Einstein

RESUMO

PEREIRA, Cíntia Andreia Alves. **Preparo, Caracterização e Estudo de Aplicação de Ferro Valência Zero Imobilizado em Esferas de Alginato em processos de oxidação avançada.** 2018. 127 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco - PR, 2018.

A baixa eficiência dos tratamentos convencionais para os efluentes têxteis, torna necessária a continuação de estudos que desenvolvam tecnologias capazes de degradar estes poluentes. Uma alternativa para tal seria a utilização de nFVZ imobilizadas em matriz polimérica de alginato visto que estas podem atuar como material catalítico para induzir as reações de Fenton ou participar nas reações de ozonização catalítica, tecnologias emergentes pertencentes aos POA's. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar nFVZ e imobilizá-lo em uma matriz polimérica de alginato reticulado com cálcio e zinco, caracterizar e avaliar a eficiência catalítica, por meio de reações de Fenton e ozonização catalítica, utilizando os agentes oxidantes H_2O_2 e O_3 , respectivamente, em testes catalíticos aplicáveis ao estudo de degradação do corante vermelho reativo 195, e por fim, avaliar a toxicidade do efluente antes e após os tratamentos. Os resultados indicaram que o procedimento escolhido para síntese permitiu obter nanopartículas cristalinas com baixa concentração de óxidos, comprovando a eficiência da síntese em atmosfera oxidante. As técnicas instrumentais revelaram que as partículas foram incorporadas com eficiência na matriz polimérica utilizando o cálcio e zinco isolados e na proporção 4:1 (Ca^{2+}/Zn^{2+}) como reticulante. Nos testes redox, foi possível comprovar a interação das nanopartículas com o efluente sintético. Um planejamento fatorial realizado indicou que maiores massas de esferas catalíticas (7,0 g) em pH ácido (3,0) favoreceram o mecanismo de descoloração. Dentre as esferas catalíticas, a CaZn-Alg-nFVZ promoveu um melhor resultado para descoloração, sugerindo um sinergismo entre os dois cátions utilizados na reticulação. Na Reação de Fenton, o H_2O_2 atacou a matriz polimérica causando uma liberação descontrolada dos íons ferrosos. Diante disso, optou-se por trabalhar com o agente oxidante ozônio, que se mostrou significativamente mais efetivo nos ensaios de ozonização catalítica com descoloração de 88,23 %, 78,45 % e 55,27 % para as esferas CaZn-Alg-nFVZ, Ca-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ, respectivamente, com apenas um minuto de reação. Já em 73 minutos, obteve-se descoloração de 99 % para as esferas Zn-Alg-nFVZ, Ca-Alg-nFVZ

e 94 % para a esfera Zn-Alg-nFVZ. Os ensaios de ecotoxicidade mostraram que a *Artemia salina* foi sensível ao elemento Zinco. Já os testes realizados com *Lemna* não apresentaram toxicidade. Diante disso, acredita-se que as esferas CaZn-Alg-nFVZ seriam a melhor opção a ser utilizada no polimento do efluente contendo o corante vermelho reativo 195.

Palavras-chave: Nanopartículas, Ferro Valência zero, Remediação, Síntese, Alginato, Fenton, Ozonização, Efluente, Toxicidade.

ABSTRACT

PEREIRA, Cíntia Andreia Alves. **Preparation, Characterization and Study of the Application of Zero Valence Iron Immobilized on Alginate beads in Advanced Oxidation Processes.** 2018. 127 f. Dissertation (Master in Technology of Chemical and Biochemical Processes) - Federal Technological University of Paraná. Pato Branco - PR, 2018.

The low efficiency of conventional treatments for textile effluents makes it necessary to continue studies that develop technologies capable of degrading these pollutants. An alternative to this would be the use of immobilized nFVZ in polymer matrix of alginate since these can act like catalytic material to induce the reactions of Fenton or to participate in the reactions of catalytic ozonation, emergent technologies belonging to the AOP's. Thus, the present work aimed to synthesize nFVZ and immobilize it in a calcium and zinc cross-linked alginate polymer matrix, to characterize and evaluate the catalytic efficiency by means of Fenton reactions and catalytic ozonation using the oxidizing agents H_2O_2 and O_3 , respectively, in catalytic tests applicable to the degradation study of the reactive red dye 195, and, finally, to evaluate the effluent toxicity before and after the treatments. The results indicated that the procedure chosen for synthesis allowed to obtain crystalline nanoparticles with low concentration of oxides, proving the efficiency of the synthesis in oxidizing atmosphere. Instrumental techniques revealed that the particles were efficiently incorporated into the polymer matrix using calcium and zinc alone and in the ratio of 4:1 ($\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$) as a crosslinker. In the redox tests, it was possible to prove the interaction of the nanoparticles with the synthetic effluent. A factorial design showed that larger masses of catalytic spheres (7.0 g) at acid pH (3.0) favored the discoloration mechanism. Among the catalytic spheres, CaZn-Alg-nFVZ promoted a better discoloration result, suggesting a synergism between the two cations used in the crosslinking. In the Fenton reaction, the H_2O_2 attacked the polymer matrix causing an uncontrolled release of the ferrous ions. Therefore, it was chosen to work with the ozone oxidizing agent, which was significantly more effective in the catalytic ozonation tests with discoloration of 88.23%, 78.45% and 55.27% for the CaZn-Alg-nFVZ beads, Ca-Alg-nFVZ and Zn-Alg-nFVZ, respectively, with only one minute of reaction. Already in 73 minutes, 99% discoloration was obtained for Zn-Alg-nFVZ, Ca-Alg-nFVZ and 94% for Zn-Alg-nFVZ beads. Ecotoxicity tests showed that *Artemia* saline was sensitive to the element Zinc. The tests performed with *Lemna*

showed no toxicity. In view of this, it is believed that the CaZn-Alg-nFVZ beads would be the best option to be used in the polishing of the effluent containing the reactive red dye 195.

Keywords: Nanoparticles, Zero valence iron, Remediation, Synthesis, Alginate, Fenton, Ozonation, Effluent, Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da fabricação do tecido desde a matéria prima até o produto final, evidenciando o efluente gerado durante as etapas.	25
Figura 2 - Exemplos de corantes contendo cromóforo e auxocromos.	26
Figura 3 - Estrutura molecular do corante vermelho reativo 195.	27
Figura 4 - Partícula de ferro recoberta por óxidos, estrutura core-shell.	38
Figura 5 - Mecanismos das reações catalíticas homogêneas e heterogêneas ocorrendo simultaneamente (nFVZ-Fenton).	41
Figura 6 - Estrutura representativa de alginato: (a) conformação de cadeia e (b) distribuição de blocos.	45
Figura 7 - Representação esquemática da reticulação do alginato com íons de cálcio no modelo caixa de ovo (egg-box).	48
Figura 8 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.	50
Figura 9 - Fluxograma síntese das nFVZ.	52
Figura 10- Sistema de gotejamento para produção das esferas de alginato.	53
Figura 11 – Ilustração do aparato utilizado para reticulação das esferas negras.	54
Figura 12 - Ensaio preliminares utilizando esferas (a) Ca-Alg-nFVZ e (b) Ca-Alg no tratamento do corante RR 195.	59
Figura 13 - Diagrama esquemático da configuração experimental do processo nFVZ-O ₃	62
Figura 14 – <i>Artêmia salina</i>	66
Figura 15 – Representação da macrófita aquática <i>Lemna minor</i> e teste de ecotoxicidade.	67
Figura 16 - Espectro UV-Vis do corante vermelho reativo 195.	68
Figura 17 – DRX das nFVZ sintetizadas em atmosfera óxica.	69
Figura 18 – DRX das nFVZ recém sintetizadas, armazenadas por um mês e seis meses.	70
Figura 19 – Análises de DRX para a matriz de alginato antes e após a imobilização das nFVZ.	71
Figura 20- Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ para nFVZ.	72
Figura 21 - Curva de TGA e DTA para a amostra das nFVZ sem imobilizar utilizando ar sintético.	74

Figura 22 – Curva (a) TGA e (b) DTA para as esferas de Ca-Alg, Zn-Alg e CaZn-Alg utilizando ar sintético.....	75
Figura 23 – Curva (a) TGA e (b) DTA das esferas contendo nFVZ imobilizado na matriz polimérica de alginato.	76
Figura 24 - Imagens de MEV da superfície da esfera Ca-Alg-nFVZ, com aumento de (a) 83x, (b) 90x, (c) 650x, (d) 700x.	79
Figura 25 – EDS em camada da superfície da esfera Ca-Alg-nFVZ.....	80
Figura 26 - Imagens mapeadas de EDS da esfera Ca-Alg-nFVZ.....	81
Figura 27 - Espectros de infravermelho para as esferas de alginato e esferas catalíticas.	82
Figura 28 - Ponto de carga zero para as esferas negras.	83
Figura 29 – Adsorção do corante RR 195 nas esferas de alginato em (a) pH 3 e (b) pH 7.	84
Figura 30 – Esferas de alginato (a) antes e (b) depois da adsorção do corante RR 195.	85
Figura 31 – Avaliação da descoloração do corante RR 195 por esferas catalíticas em (a) pH 3 e (b) pH 7.....	86
Figura 32 - Esferas contendo nFVZ imobilizadas em alginato (a) antes (b) depois do tratamento fotocatalítico (c) Corte transversal.....	87
Figura 33 – Esferas de Ca-Alg contendo nanopartículas imobilizadas formado campo magnético em torno da barra magnética.....	88
Figura 34 - Superfície de resposta gerada para avaliar o efeito das variáveis pH e massa de esferas de Ca-Alg-nFVZ sobre a descoloração do corante vermelho reativo 195. ...	92
Figura 35 – (a) % Descoloração do corante vermelho reativo 195 por Ca-Alg-nFVZ em condições otimizadas (pH 3,0 e 7,0 g de esferas); (b) Varredura espectral.....	93
Figura 36 - Perfis de liberação dos íons ferrosos das microesferas M-Alg-nFVZ reticuladas com íons cálcio e zinco isolados e na proporção 4: 1 (onde M=Ca ²⁺ / Zn ²⁺).....	96
Figura 37 – Ensaio utilizando as esferas catalíticas de Ca-Alg e peróxido de hidrogênio para promover reações do tipo Fenton (a) [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] =1:1 e pH 3,0; (b) [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] =1:10 e pH 3,0; (c) [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] =1:1 e pH 7,0; (d) [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] = 1:10 e pH 7,0; (e) [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] =1:5 e pH 5,0; (f) [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] =1:5 e pH 5,0.	97
Figura 38 – Reações de Fenton utilizando as esferas catalíticas de alginato de cálcio, empregando as condições do planejamento fatorial (Tabela 6).....	98

Figura 39 - Testes de oxigenação, ozonização e ozonização catalítica empregando as três esferas catalíticas (Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ), sob as mesmas condições operacionais (pH inicial, taxa de fluxo de gás (O ₂ ou O ₃) e massa de esferas catalíticas).....	100
Figura 40 – Espectros UV-Vis dos testes de oxigenação, ozonização e ozonização catalítica empregando as três esferas (Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ) com um minuto de reação, sob as mesmas condições operacionais (pH 3,0, taxa de fluxo de gás (O ₂ ou O ₃) e massa de esferas catalíticas).....	102
Figura 41 - Representação gráfica da taxa de mortalidade de artêmia salina para aos tratamentos empregando catálise, durante 120 horas de exposição ao efluente.....	105
Figura 42 - Representação gráfica da taxa de mortalidade de <i>artêmia salina</i> para aos tratamentos de ozonização e ozonização catalítica, durante 120 horas de exposição ao efluente.	107
Figura 43- Representação gráfica da taxa de crescimento de Lemna minor em função do tratamento utilizado, durante 264 horas de exposição ao efluente.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.	31
Tabela 2 – Estudos utilizando o sistema Fe^{2+}/H_2O_2	35
Tabela 3 – Sistemas utilizando (nFVZ, nFVZ/ H_2O_2 nFVZ/ O_3) para a degradação de corantes têxteis.	42
Tabela 4 – Reagentes utilizados nos estudos.	51
Tabela 5 - Variáveis independentes para o planejamento experimental.	58
Tabela 6 - Planejamento fatorial 2^2 com 3 repetições no ponto central.....	58
Tabela 7 - Variáveis independentes para o planejamento experimental.	60
Tabela 8 - Planejamento fatorial 2^2 com 2 repetições no ponto central.....	60
Tabela 9 - Matriz do planejamento fatorial aplicado à avaliação da reatividade de esferas de Ca-Alg contendo material catalítico imobilizado.	89
Tabela 10 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável descoloração.	90
Tabela 11 - Análise de variância para a descoloração.....	91
Tabela 12 - As constantes de velocidade de primeira ordem, segunda ordem, ordem zero e coeficiente de correlação (R^2).	94
Tabela 13 – Avaliação da variação de pH da solução após os tratamentos.	103
Tabela 14 – Caracterização do Corante RR 195 referente a fenóis totais e DQO na melhor condição de tratamento (ozonização catalítica utilizando as esferas CaZn-Alg-nFVZ).	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS ₀	Absorbância Inicial
ABS _f	Absorbância Final
Al ³⁺	Íon Alumínio
Ba ²⁺	Íon Bário
CaZn-Alg-nFVZ	Alginato de cálcio e zinco com nanopartículas de ferro valência zero
Ca-Alg-nFVZ	Alginato de cálcio com nanopartículas de ferro valência zero
Ca ²⁺	Íon cálcio
Cu ²⁺	Íon cobre
Cd ²⁺	Íon Cadmio
Co ²⁺	Íon Cobalto
Ca-Alg	Alginato de cálcio
CaZn-Alg	Alginato de cálcio e zinco
cm	Centímetro
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
°C	Grau Celsius
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
C	Concentrações final
C ₀	Concentrações inicial
COT	Carbono Orgânico Total
-COOH	Grupo carboxílico
-C=O	Grupo Carbonila
-CH=	Grupo Metila
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FeSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato Ferroso Heptahidratado
FeSO ₄	Sulfato Ferroso
FeCl ₃	Cloreto Férrico
Fe(OH) ₂	Hidróxido de Ferro (II)
[Fe (H ₂ O) ₆] ²⁺	Íon Ferroso Complexado

Fe ³⁺	Íon Férrico
Fe ⁰	Ferro zero valente/ Ferro elementar
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
Fe ²⁺	Íons Ferroso
Fe(OH) ₃	Hidróxido de Ferro (III)
Fe ₃ O ₄	Magnetita
Fe ₂ O ₃ ,	Hematita
FeOOH	Óxido/Hidróxido de Ferro
Fe ₅ HO ₈ . 4H ₂ O	Hidreto de Ferro
FeO	Óxido de ferro (II) ou Wüstite
γ-Fe ₂ O ₃	Maghemita
°	Grau
g	Gramas
H ₂ SO ₄	Ácido Sufúrico
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
H ⁺	Íon Hidrogênio
[H ₃ O ₂] ⁺	Íon Oxônio
H ₂ O	Água
H ₂	Hidrogênio
IV	Infravermelho
k	Constante de Velocidade
L	Litro
λ _{máx}	Lambda (comprimento de Onda de Máxima Absorção)
min	Minuto
mg	Miligrama
m/v	Massa/Volume
mL	Mililitro
Mn ²⁺	Íon Manganês
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
μm	Micrometro
nFVZ	Nanopartículas de Ferro Valência Zero

-N=N-	Grupo Azo
-NO ₂	Grupo Nitro
-NH ₃	Grupo Amina
nFVZ/H ₂ O ₂	Sistema de Fenton Induzido por Nanopartículas de Ferro Valência Zero
nFVZ/O ₃	Sistema de Ozonização Catalisada por Nanopartículas de Ferro Valência Zero
NaBH ₄	Borohidreto de Sódio
Ni ²⁺	Íon Níquel
Na-Alg	Alginato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
O ₃	Ozônio
•OH	Radical Hidroxila
-OH	Hidroxila
•O ₂ ⁻	Radical Superóxido
•O ₂ H	Radical Hidroperoxila
O ₂	Oxigênio
OD	Oxigênio Dissolvido
O ₃ + Ca-Alg-nFVZ	Ozonização catalítica com as esferas de Alginato de Cálcio
O ₃ + CaZn-Alg-nFVZ	Ozonização catalítica com as esferas de Alginato de Cálcio e Zinco
O ₃ + Zn+Alg-nFVZ	Ozonização catalítica com as esferas de Alginato de Zinco
POA's	Processos Oxidativos Avançados
pH _{pcz}	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial de hidrogênio
Pb ²⁺	Íon Chumbo
pH _{inicial}	Potencial de Hidrogênio Inicial
RR 195	Reactive Red 195 (Corante vermelho reativo 195)
•RO	Radical Alcoxilo
Rpm	Rotação por Minuto
-SO ₃ H	Grupo Sulfonato
Sr ²⁺	Íon Estrôncio
t	Tempo

θ	Theta
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta Visível
Zn ²⁺	Íon Zinco
Zn-Alg	Alginato de Zinco

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	23
1.1	OBJETIVO GERAL.....	23
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	24
3.1	FONTES DE POLUIÇÃO.....	24
3.2	INDÚSTRIA TÊXTIL	24
3.3	CORANTES.....	26
3.4	MÉTODOS DE TRATAMENTO.....	28
3.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)	30
3.6	POA'S CATALÍTICOS – FENTON CLÁSSICO.....	32
3.7	NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO (NFVZ).....	36
3.8	REAÇÕES DE FENTON INDUZIDAS POR NFVZ	38
3.9	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO (NFVZ)	42
3.10	IMOBILIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO ...	44
3.10.1	Alginato de sódio.....	44
3.10.2	Reticulação Iônica	46
4	PARTE EXPERIMENTAL	50
4.1	SÍNTESE DAS NFVZ	51
4.2	PREPARO DA SOLUÇÃO DE ALGINATO DE SÓDIO (NA-ALG)	52
4.3	SÍNTESE DAS ESFERAS DE ALGINATO	53
4.4	IMOBILIZAÇÃO NFVZ EM ESFERAS DE ALGINATO.....	54
4.5	CARACTERIZAÇÕES	54
4.5.1	Difração de Raios X (DRX).....	54
4.5.2	Propriedades texturais.....	55

4.5.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	55
4.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS).....	56
4.5.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.5.6	Ponto de Carga Zero (pH _{pcz})	56
4.6	PREPARO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE REATIVO	57
4.6.1	Corante Vermelho Reativo 195 – RR195	57
4.7	PLANEJAMENTO FATORIAL	57
4.8	TESTES CATALÍTICOS	59
4.8.1	Degradação Redox.....	59
4.8.2	Processo nFVZ-Alg/Fenton	60
4.8.3	Ozonização Catalítica (nFVZ-Alg/O ₃)	61
4.9	CARACTERIZAÇÕES DA SOLUÇÃO DO CORANTE VERMELHO REATIVO 195	63
4.9.1	Perfil Espectrofotométrico UV-Vis do Corante RR195.....	63
4.9.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	63
4.9.3	Fenóis Totais	63
4.9.4	Determinação de Ferro (Fe ²⁺)	64
4.9.5	ECOTOXICIDADE	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1.1	Perfil Espectrofotométrico UV-Vis do Corante RR 195.....	68
5.2	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS CATALÍTICOS.....	68
5.2.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	69
5.2.2	Propriedades texturais.....	71
5.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	73
5.2.4	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV-EDS)	78
5.2.5	Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	81

5.2.6	Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})	83
5.3	ESTUDO DE PROCESSOS ADSORTIVOS E CATALÍTICOS	84
5.3.1	Processos Adsorptivos de Matriz	84
5.3.2	Processos Redox com nFVZ-Alg.....	85
5.3.3	Efeito da Razão Mássica de nFVZ Imobilizadas na Matriz de Alginato de Cálcio.	88
5.3.4	Planejamento Fatorial Aplicado à Avaliação da Reatividade de Esferas de Alginato de Cálcio Contendo Material Catalítico.....	89
5.3.5	Processos Redox com nFVZ-Alg em Condição Otimizada	92
5.3.6	Cinética de Descoloração do Corante Vermelho Reativo 195.....	93
5.3.7	PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA DO TIPO FENTON	94
5.4	DQO E FENOIS TOTAIS.....	103
5.5	ECOTOXICIDADE.....	105
5.5.1	Microcrustáceo - <i>Artêmia Salina</i>	105
5.5.2	Plantas Aquáticas - <i>Lemna Minor</i>	108
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
7	ATIVIDADES FUTURAS PROPOSTAS	111
8	AGRADECIMENTOS	112
9	REFERÊNCIAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

Um fator negativo do desenvolvimento industrial são os rejeitos gerados oriundos de diversos setores, tais como agricultura, petroquímica, papel e celulose, têxtil, entre outros. Uma significativa fração destes rejeitos são os efluentes contendo compostos poluentes persistentes que ao serem descartados sem tratamentos específicos, promovem impactos ambientais de difícil remediação, comprometendo a qualidade dos solos, do ar e principalmente do ecossistema aquático.

Dentre estes setores, o têxtil se destaca pelo alto consumo de água e pelo grande volume de efluentes gerados no desenvolvimento de seus produtos (SILVA et al., 2018; MALIK et al., 2018). Estes efluentes contêm alta coloração e diversos produtos químicos, com propriedades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas (BAFANA et al., 2009; KHATAEE et al., 2010; GHALY et al., 2014; MALIK et al., 2018).

Embora existam numerosas substâncias químicas presentes nos efluentes têxteis (CASTILLO e BARCELÓ, 2001), os corantes são a maior preocupação ambiental, visto que uma alta porcentagem é descarregada como água residuária (ROBINSON, *et al.* 2001, PRABHU et al., 2015; NAKHATE et al., 2019). A estabilidade química destes compostos e resistência à biodegradação inviabiliza ou dificulta os processos físico-químicos e oxidação biológica, considerados como tratamentos convencionais (KAUR et al., 2017; MALIK et al., 2018).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são apontados como um tipo de tratamento alternativo e promissor, possuindo potencial de minimizar os impactos ambientais causado por espécies químicas recalcitrantes como corantes reativos e outros contaminantes. Os POA's são métodos baseados na formação de espécies químicas altamente reativas como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), radical com alto poder oxidante e baixa seletividade, capaz de promover a mineralização de poluentes (WANG e BAI, 2017, MALIK et al., 2018).

Dentre os POA's, o processo Fenton vem sendo muito utilizado, devido a sua elevada eficiência e simplicidade operacional. Este método é definido como um conjunto de reações que utiliza os íons Fe^{2+} como catalisador, em meio ácido para promover a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e assim, gerar espécies reativas hábeis para remediar diversos poluentes como efluentes oriundos da indústria de papel e celulose (BRINK et al., 2017), efluentes farmacêuticos (PÉREZ et al., 2017; DUARTE et

al., 2018), pesticidas (MORILLO e VILLAVARDE, 2017; ZHU et al., 2017; LACSON et al., 2018), fenóis (GÜMÜŞ e AKBAL, 2016), nitroaromáticos (LIOU e LU, 2007; AYOUB et al.; 2010; RODRIGUES et al., 2017), corantes (CETINKAYA et al., 2018, FERNANDES et al., 2018; SALEH e TAUFİK, 2019), entre outros.

No entanto, os processos baseados nas reações de Fenton possuem algumas limitações como sensibilidade ao pH, dificuldades na recuperação/regeneração dos íons ferrosos e a geração de lodo. Um meio de contornar as desvantagens do processo, seria o uso de nanopartículas de ferro valência zero (nFVZ) imobilizadas em uma matriz inerte. Como este metal é facilmente oxidado, seria também um meio alternativo para a condução das reações de Fenton, permitindo-o atuar como uma fonte de íons ferrosos. As partículas em escala nanométrica possuem uma área superficial elevada e maior reatividade, o que permite maior interação com o substrato.

A imobilização também ameniza a oxidação das nanopartículas de Fe^0 permitindo uma lixiviação controlada dos íons ferrosos, além de possibilitar a expansão da faixa de pH de trabalho nas reações de Fenton, eliminando/reduzindo a formação de lodo (LÜ et al., 2018). A imobilização pode ser realizada em materiais cerâmicos porosos, polímeros sintéticos, gel de ágar, carvão ativado e biopolímeros. Dentre os biopolímeros, destaca-se o alginato, por ser um polímero biodegradável, de fontes naturais, de baixo custo, solúvel em água, fácil manipulação e ausência de toxicidade (REIS et al., 2006).

Além destas vantagens, Bezbaruah et al. (2009) e Sohrabi et al. (2014), relataram em seus estudos que as partículas de ferro imobilizadas nesta matriz não alteram a reatividade, quando comparadas às partículas livres e Bezbaruah et al. (2011) faz menção que a matriz possui porosidade, o que permite a interação do efluente e seus constituintes com as partículas imobilizadas.

Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo sintetizar nFVZ e imobilizá-las em uma matriz polimérica de alginato reticulado com cálcio e/ou zinco. Caracterizar e avaliar a eficiência catalítica destes materiais mediada por reações de Fenton e ozonização catalítica em testes catalíticos aplicáveis ao estudo de degradação do corante vermelho reativo 195 (RR 195). Por fim, avaliar a toxicidade do efluente antes e após os tratamentos.

2 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e imobilizar nFVZ em uma matriz polimérica de alginato. Avaliar a eficiência catalítica das esferas por meio de reações do tipo Fenton e ozonização catalítica na degradação do corante RR 195.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar esferas de alginato utilizando o reticulante cálcio e zinco, originando as esferas Ca-Alg; CaZn-Alg e Zn-Alg;
- Sintetizar e caracterizar nFVZ;
- Imobilizar as nFVZ na matriz de alginato utilizando os reticulantes cálcio e zinco, originando as esferas catalíticas Ca-Alg-nFVZ; CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ;
- Caracterizar a morfologia das esferas catalíticas Ca-Alg-nFVZ; CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ;
- Realizar um planejamento fatorial com duas variáveis (2^2), avaliando o efeito do pH e massa de esferas catalíticas na descoloração do corante RR 195.
- Realizar testes catalíticos, segundo reações de Fenton e Ozonização catalítica, utilizando as esferas contendo ferro zero imobilizado.
- Determinar a cinética do processo de descoloração segundo a condição verificada a partir do planejamento fatorial e testes catalíticos preliminares.
- Caracterizar o corante RR 195 antes e após os testes catalíticos, para avaliação de efeitos destes sobre a redução de matéria orgânica por DQO, fenóis totais e toxicidade.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 FONTES DE POLUIÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e a industrialização contribuem significativamente para o crescimento e economia do país. No entanto, este desenvolvimento acelerado tende a gerar uma grande quantidade de efluentes industriais, com características tóxicas, recalcitrantes, bioacumulativos e resistentes à biodegradação.

O descarte destes efluentes pode ser prejudicial ao meio ambiente, mesmo em concentrações muito baixas, devido ao seu efeito toxicológico, mutagênico e carcinogênico (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Diversas indústrias como as de papel e celulose, agricultura, fertilizantes, petroquímica, farmacêutica, explosivos, têxtil, entre outras, produzem efluentes altamente tóxicos (TONG et al., 2017, PRABAKAR et al., 2018).

Dentre estas, o efluente da indústria têxtil é considerado um dos mais poluidores, devido às grandes quantidades de corantes e substâncias químicas nocivas utilizadas durante o tingimento e a lavagem dos tecidos, resultando em um efluente altamente colorido e com numerosos compostos químicos (SONDHI et al., 2018; HUSSAIN et al., 2018).

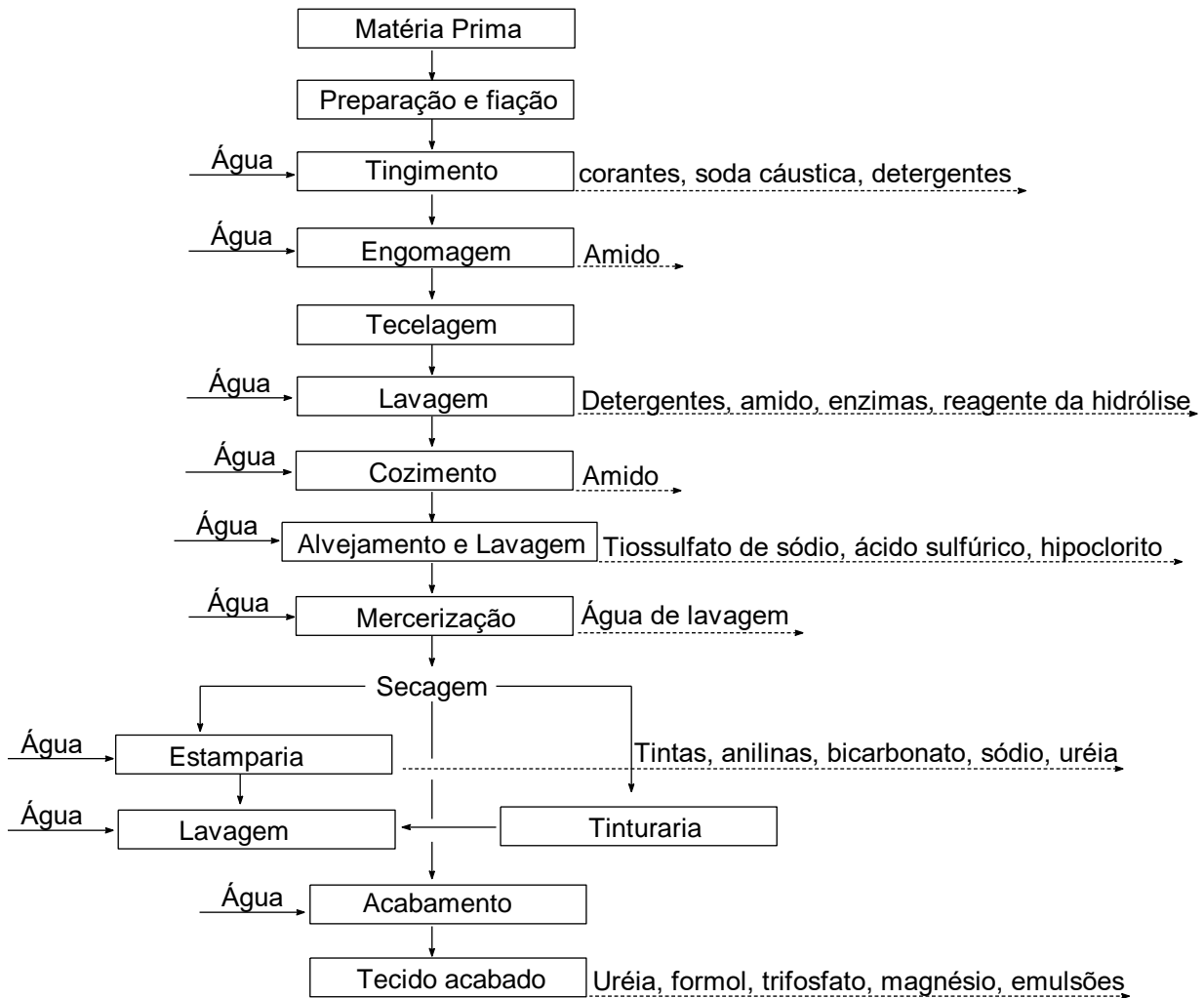
3.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

As indústrias têxteis colaboram significativamente com o desenvolvimento socioeconômico brasileiro, porém se destacam também entre os setores que mais consomem água durante suas atividades e por consequência geram altos volumes de efluentes. A água residual produzida é uma das mais poluidoras do ambiente aquático e a complexidade do efluente está relacionada ao tipo de produto químico, do processo e do tecido utilizado no desenvolvimento do produto final (SILVA et al., 2018).

Além do alto consumo de água, o setor têxtil utiliza uma vasta gama de produtos químicos, como corantes, detergentes, pigmentos, sais, metais pesados, sulfatos, cloretos, óleos e graxas (SOARES et al., 2015; SONDHI et al., 2018; HUSSAIN et al., 2018). Utiliza também produtos auxiliares, como ácidos orgânicos, agentes de fixação, agentes redutores e diluentes que aumentam a complexidade do efluente e dificultam a remediação (SOARES et al., 2015).

O desenvolvimento dos produtos passa por vários estágios (Figura 1), mas é nas etapas de tingimento, lavagem e acabamento que ocorre o maior consumo de água e por consequência é gerado maior volume de efluentes.

Figura 1 - Representação da fabricação do tecido desde a matéria prima até o produto final, evidenciando o efluente gerado durante as etapas.



Fonte: Adaptado de SOUZA, 2009.

Geralmente o efluente têxtil possui uma grande quantidade de compostos inibitórios, alta carga orgânica, demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), compostos clorados, sólidos totais dissolvidos, baixas concentrações de oxigênio dissolvido, forte coloração e baixa biodegradabilidade (POLAT et al., 2015; PRABHU et al., 2015; NAKHATE et al., 2019). Sendo assim responsáveis por alterar o ecossistema devido à toxicidade e potencial carcinogênico e mutagênico (COSTA et al. 2018).

Embora existam numerosas substâncias químicas presentes nos efluentes têxteis com persistência biológica (CASTILLO e BARCELÓ, 2001), a etapa de tingimento é a de maior preocupação ambiental, visto que uma alta porcentagem dos corantes e dos insumos utilizados são descarregados como efluente (ROBINSON et al., 2001; PRABHU et al., 2015; NAKHATE et al., 2019).

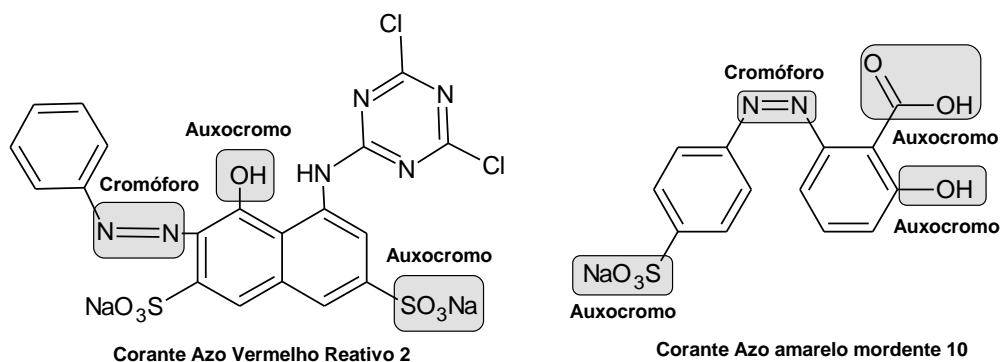
O descarte do corante no sistema aquático impede a passagem da luz, alterando a atividade fotossintética, promovendo danos na qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

3.3 CORANTES

Os corantes são compostos orgânicos com propriedades de absorver luz visível de forma seletiva. São compostos por grupos cromóforos, como azo (-N=N-), carbonila (-C=O), metila (-CH=), nitro (-NO₂) e grupos quinóides (SANTOS et al., 2017; KHANDEGAR e SAROHA, 2013).

A coloração dos corantes é dependente de grupos doadores e receptores de elétrons, como amina (-NH₃), carboxílico (-COOH), sulfonato (-SO₃H) e hidroxila (-OH). Estes grupos são nomeados de auxocromos e são responsáveis pela fixação dos corantes ao material e em intensificar ou proporcionar a cor dos cromóforos (SANTOS et al., 2017; KHANDEGAR e SAROHA, 2013).

Na Figura 2, são apresentados alguns exemplos de corantes contendo o cromóforo e os grupos auxocromos.



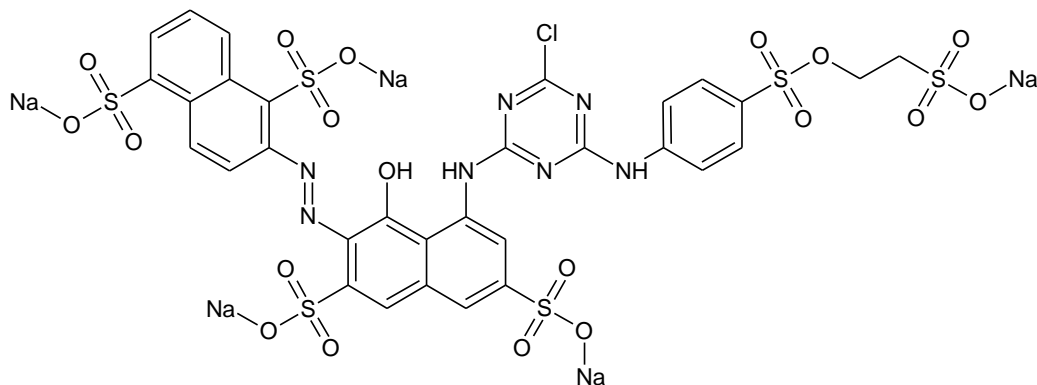
Fonte: SANTOS et al., 2017.

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química em: reativos, ácidos, básicos, dispersos, sulfurosos, azo, diazo, antraquinona e complexos metálicos (ROBINSON et al., 2001).

Dentre estes, os corantes azoicos compõem o principal grupo de pigmentos sintéticos no mundo, sendo amplamente utilizados em diferentes tipos de indústrias, tais como curtumes, indústrias têxteis, alimentícias, cosméticos e papel. No entanto, é utilizado principalmente na indústria têxtil devido a sua durabilidade, maior resistência de cor e estabilidade química (CHUNG, 2016; SINGH et al., 2015).

O corante RR 195 com nome comercial Vermelho Reativo BF-4B (Figura 3) pertence à classe dos corantes reativos, também conhecidos como azocorantes, sendo muito utilizado no tingimento de fibras têxteis. Com estrutura complexa, contém o cromóforo com grupo azo (-N=N-) e dois grupos reativos (vinilsulfona e o monoclorotriazina) que eleva sua solubilidade e permite a formação de ligações covalentes entre o corante e as fibras, conferindo maior estabilidade da cor na fibra tingida (ZANONI et al., 2001; SHAH e PATEL, 2014; MARÍN, 2015).

Figura 3 - Estrutura molecular do corante vermelho reativo 195.



Fonte: Adaptado de MARÍN, 2015.

A estabilidade química da molécula está associada à força das ligações dos grupos cromóforos e auxocromos (HAO et al., 2010). No entanto, a ligação azo (-N=N-) promove uma deficiência de elétrons na molécula causando uma ressonância, característico de substâncias xenobióticas, tais fatos estabiliza a molécula impedindo a oxidação biológica (TZANOV et al., 2003; BARRAGÁN et al., 2007; COSTA et al., 2018).

Alguns efeitos nocivos relacionados ao contato com corantes azo são relatados por trabalhadores de indústria têxtil, nos quais o uso direto ou indireto provocou toxicidade, gerando tumores, asma, irritação nos olhos, entre outros (CHUNG, 2016). Também foram relatados efeitos letais em organismos aquáticos, devido ao efeito mutagênico e carcinogênico, quando descartados em águas sem prévio tratamento (CHUNG, 2016).

As indústrias atualmente utilizam o sistema convencional de tratamento, que consiste em um tratamento primário por sistemas físico-químicos como adsorção, coagulação/precipitação/decantação, macrossorção ou separação por membrana (KHANDEGAR e SAROHA, 2013; COSTA et al., 2018), seguido por um tratamento secundário, de origem biológica (COSTA et al., 2018).

3.4 MÉTODOS DE TRATAMENTO

O mecanismo de remoção de cor dos efluentes consiste na separação física dos corantes, quebra das suas ligações químicas e a descoloração por adsorção/biodegradação (KHANDEGAR e SAROHA, 2013). Para isso, as indústrias geralmente recorrem aos processos físico-químicos e biológicos.

A adsorção é um método físico, que consiste em adsorver os poluentes na superfície do adsorvente, reduzindo o volume significativamente do efluente. Materiais com alta área superficial e cinética de adsorção rápida geralmente são usados como adsorventes. Porém, neste processo ocorre somente a transferência de fase do poluente (da fase líquida para a fase sólida), sem que haja total destruição do poluente. As principais limitações do método são o alto custo para a regeneração do adsorvente exaurido (havendo assim perda do material) e o descarte seguro dos poluentes concentrados (KHANDEGAR e SAROHA, 2013; GHUGE e SAROHA, 2018).

A coagulação e a floculação são métodos químicos, que utilizam íons férricos (Fe^{3+}), íons de alumínio (Al^{3+}) ou polímeros de cadeia longa para remover partículas coloidais (GHUGE e SAROHA, 2018). Estes processos clarificam a água, porém não mineralizam o poluente (COSTA et al., 2018), além de não serem efetivos para todas as classes de corantes. A principal limitação é a formação de lama contendo elevada concentração do metal (utilizado na coagulação) e dos corantes que causam riscos para

a saúde e requerem tratamento adicional para serem descartados (COSTA et al., 2018; GHUGE e SAROHA, 2018).

A filtração por membranas utiliza sistemas de microfiltração e ultrafiltração para remover sólidos suspensos, enquanto a ultrafiltração combinada com osmose reversa pode remover sólidos dissolvidos. Este método, além de ser capaz de remover todos os tipos de corantes, não necessita de grandes espaços para implantação, além de não gerar lodo. Entretanto, possui limitações como alto custo e baixa produtividade, devido à incrustação na membrana, resultando na perda da eficiência (KHANDEGAR e SAROHA, 2013; GHUGE e SAROHA, 2018).

O uso de agentes químicos oxidantes como cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e ozônio são efetivos para a descoloração, porém não mineraliza completamente o efluente, formando substâncias organohalogenadas absorvíveis, que são tóxicas na natureza (KHANDEGAR e SAROHA, 2013, GHUGE e SAROHA, 2018).

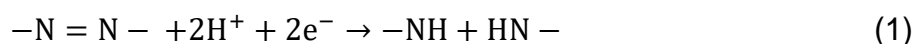
Os tratamentos biológicos consistem na oxidação de poluentes orgânicos empregando microrganismos como algas, fungos, bactérias e leveduras, em lagoas aeróbias ou sistemas de lodo ativado. Porém, este sistema apresenta algumas dificuldades operacionais como sensibilidade à composição do efluente (carga de choque), controle rigoroso das condições ótimas do pH, temperatura e nutrientes, além de produzir grandes volumes de lodo e necessitar de uma grande área territorial para instalações (COSTA et al., 2018). Além disso, alguns corantes são geralmente tóxicos e resistentes a biodegradação, mesmo após um longo tempo de residência (KHANDEGAR e SAROHA, 2013; GHUGE e SAROHA, 2018).

Muitos estudos vêm investigando novos métodos ou aperfeiçoando os existentes para a remediação destes efluentes, como o uso bactérias (ABRAHAM et al., 2003), osmose reversa (ŞOSTAR-TURK et al, 2005), coagulação/floculação (LEE et al, 2006) ultrafiltração (ZAGHBANI et al, 2007), fungos (ASGHER et al., 2009), tratamento eletroquímico (HAQUE et al., 2015), fitorremediação (HUSSAIN et al., 2018), adsorção (ALJERF, 2018), enzimas (SONDHI et al., 2018), ozonização catalítica (POLAT et al., 2015; NAKHATE, et al., 2019; MALIK et al., 2018), entre outros.

No entanto, nenhum destes métodos é totalmente eficiente, sendo necessária a continuação de estudos que desenvolvam tecnologias alternativas capazes de degradar estes poluentes com baixo custo e de fácil implantação em escala industrial.

Uma alternativa promissora, que vem se destacando na mineralização de diversos poluentes persistentes são os Processos Oxidativos Avançados, tecnologias emergentes para a remoção de poluentes com alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade, empregada quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária (BOKARE e CHOI, 2014).

Os POA's promovem reações redox, capazes de clivar as ligações azo (Equação 1) e ligações dos anéis aromáticos de forma redutiva, resultando na descoloração da solução, entretanto, neste mecanismo, aminas aromáticas são formadas como produto principal (LARSON e WEBER, 1994), além de fenóis, benzenos e subprodutos orgânicos parcialmente degradados, com potencial tóxico e mutagênico (PINHEIRO et al., 2004). No entanto, estes subprodutos podem ser oxidados a compostos inertes ou susceptíveis à biodegradação.

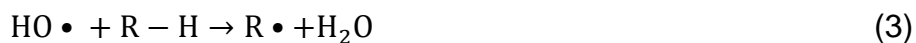


3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Os POA's são processos alternativos para um tratamento limpo e não seletivo, capazes de oxidar e mineralizar compostos biorefratários, reduzindo os contaminantes químicos e sua toxicidade para que possam ser reintroduzidas no corpo hídrico ou em um tratamento convencional de esgoto.

A característica comum de todos os POA's é a geração *in-situ* de radicais livres reativos, tais como o superóxido ($\bullet O_2^-$), hidroperoxila ($\bullet O_2H$), hidroxila ($\bullet OH$) e alcóxido ($\bullet RO$) (WANG e XU, 2012). Dentre estes, o radical $\bullet OH$ é o de maior interesse, devido a sua alta reatividade, caráter não seletivo e alto poder de oxidação ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

O $\bullet OH$ pode reagir com os compostos orgânicos e inorgânicos por três mecanismos distintos: transferência de elétrons (Equação 2), abstração de elétrons (Equação 3) e adição eletrolítica (Equação 4).



A transferência de elétrons é a menos efetiva devido à energia envolvida na reorganização das moléculas durante a geração de íon hidroxila hidratado. Assim as reações de abstração de hidrogênio e adição eletrolítica são as vias de ataque mais prováveis dos radicais $\bullet\text{OH}$ para a maioria das substâncias poluentes.

A versatilidade dos POA's está relacionada aos diferentes mecanismos de produção do radical $\bullet\text{OH}$, incluindo processos com H_2O_2 e/ou ozônio, ou reações induzidas por radiação (TARR, 2003), conforme apresentando na Tabela 1.

Tabela 1 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	<ul style="list-style-type: none"> • Radiação ultravioleta: O_2/UV; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ • Foto-Fenton: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotocatálise heterogênea
	<ul style="list-style-type: none"> • Energia ultrassônica: O_3/US; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Ozonização fotocatalítica
	<ul style="list-style-type: none"> • Energia elétrica: Oxidação eletroquímica Oxidação anódica Eletro Fenton 	
Sem irradiação	<ul style="list-style-type: none"> • Fenton • O_3 em meio alcalino • $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ • H_2O 	<ul style="list-style-type: none"> • Ozonização catalítica

Fonte: MIKLOS et al., 2018.

A eficiência dos POA's está relacionada com a complexidade do poluente, o tipo e a concentração do contaminante, o tipo e concentração dos oxidantes, configuração do reator e o tipo e concentração dos catalisadores (DEWIL et al., 2017).

Uma característica interessante dos POA's é a possibilidade de junção de dois ou mais métodos para aumentar a capacidade oxidativa do processo, visto que há um aumento da produção de espécies reativas (efeito cumulativo) e interações positivas entre os processos individuais (efeito sinérgico) (DEWIL et al., 2017). Sendo possível também associações em conjunto com os tratamentos convencionais como pré-

tratamento para tornar o efluente biodegradável, ou como pós-tratamento para mineralizar os compostos refratários. Essas combinações ajudam a superar a ocorrência de espécies persistentes e melhorar o desempenho dos tratamentos (BOKARE e CHOI, 2014; DEWIL et al., 2017).

O efluente final deve ser monitorado para confirmar a degradação do poluente e avaliar se o produto final é inócuo. Esta etapa pode ser realizada através de várias análises conforme o objetivo, a necessidade e até mesmo a estrutura disponível. Sendo as mais importantes: demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), oxigênio dissolvido (OD), produtos inorgânicos, fenois totais, toxicidade, entre outros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

3.6 POA's CATALÍTICOS – FENTON CLÁSSICO

As reações de Fenton são muito utilizadas para o tratamento de efluentes, devido à simplicidade do método e o baixo custo do processo visto que a reação ocorre à temperatura e pressão ambiente, se aplica a uma vasta gama de compostos e utiliza o ferro, quarto elemento mais abundante na crosta terrestre.

Esta reação foi descoberta em 1894 por H.J.H. Fenton, o qual relatou que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) poderia ser catalisado por íons ferrosos (Fe^{2+}) para oxidar o ácido tartárico (FENTON, 1894).

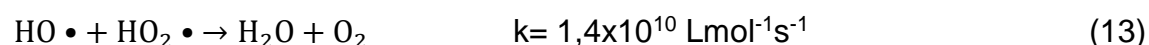
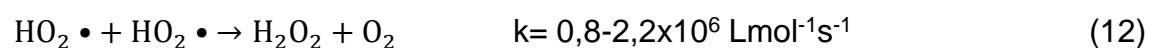
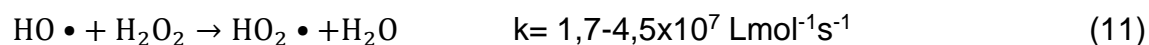
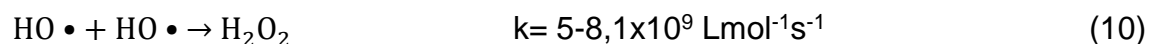
O mecanismo do processo reativo de Fenton é representado pelas equações (5 a 9) (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Destas, a equação 5 representa a Reação de Fenton, que consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio catalisado por íons Fe^{2+} em meio ácido.



A oxidação pode ocorrer de maneira direta, onde íons Fe^{2+} e Fe^{3+} podem reduzir ou oxidar diretamente a matéria orgânica ou de forma indireta, onde há a formação de

radical $\bullet\text{OH}$. O Fe^{3+} produzido pode reagir com o peróxido de hidrogênio ou com o radical $\text{HO}_2\bullet$ levando-o à regeneração de Fe^{2+} , conforme as reações 6 e 9. No entanto, estas reações (6 e 9) representam as etapas limitantes do processo, visto que peróxido de hidrogênio é consumido e os íons ferrosos são regenerados a partir do íon férrico.

As reações 10 a 13 também foram relatadas durante o processo de Fenton (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).



As equações 5 a 13 demonstram o mecanismo complexo do processo Fenton, onde o radical de interesse ($\bullet\text{OH}$) surge de uma reação em cadeia da decomposição do peróxido de hidrogênio pelos íons ferrosos.

Este radical possui uma taxa de reação muito rápida ($10^6\text{--}10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e ataca os poluentes de forma não seletiva. No entanto, durante o tratamento, o mesmo pode ser capturado pelos íons ferrosos, pelo peróxido de hidrogênio, pelos radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$) radical que possui menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$), ou se auto recombinarem, prejudicando assim o processo de degradação. Já o peróxido de hidrogênio pode atuar como gerador ou sequestrante de radical.

Os radicais hidroxila podem atacar o poluente e formar radicais orgânicos que formam dímeros ou reagem com os íons ferrosos como mostrado nas equações 14 a 16 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).



A eficiência das reações de Fenton é dependente do pH, da concentração de íons ferrosos e da concentração de peróxido de hidrogênio no meio reacional.

O controle rigoroso do pH é uma das etapas cruciais para efetividade do processo visto que as reações são fortemente dependentes do pH do meio. A máxima eficiência é

situada em uma faixa estreita de 2,5 a 3,0 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; MIKLOS et al., 2018). Em valores de pH acima de 3,0, ocorre a precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro, reduzindo a concentração de íons Fe^{2+} no meio e, por consequência, diminui a geração de radicais hidroxilas, restringindo a efetividade do processo.

Outros fatores como o aumento da taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio e redução do potencial de oxidação dos radicais hidroxila são evidenciados com o aumento do pH (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; MIKLOS et al., 2018).

Alguns autores relatam ainda que, mesmo que o íon Fe^{2+} permaneça na forma dissolvida em pH neutro, o Fe^{3+} desaparece em $\text{pH} \geq 4$ e forma lamas de hidróxido férrico (BOKARE e CHOI, 2014).

Para valores muito baixos de pH, os íons ferrosos são complexados $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sendo que estes complexos reagem com o peróxido de hidrogênio de uma forma mais lenta quando comparado a outras espécies reativas. A efetividade também é comprometida pela redução dos íons ferrosos livres na solução. Outro evento que ocorre é a solvatação do peróxido pelo excesso de íons H^+ gerando o íon oxônio estável $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, que tornam o peróxido de hidrogênio mais estável e reduz sua reatividade com íons ferrosos (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Outro fator que influencia diretamente na eficácia do processo é a concentração de íons ferrosos visto que há uma redução na taxa de produção de radicais $\bullet\text{OH}$ à medida que os íons Fe^{2+} são oxidados a Fe^{3+} , devido à diminuição na concentração de íons Fe^{2+} na solução. Isto ocorre porque a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} é um processo muito lento.

A concentração de peróxido de hidrogênio também influencia diretamente na efetividade das reações, geralmente a degradação aumenta com o aumento da concentração de peróxido, no entanto, deve-se ter cuidado ao selecionar a dosagem de oxidante, pois o peróxido em excesso pode capturar os radicais hidroxila gerados. Assim, a concentração de peróxido de hidrogênio deve ser ajustada de tal forma que toda a quantidade seja utilizada e isso pode ser decidido com base em um planejamento experimental.

No final do processo, é necessária a neutralização da solução, através de uma coagulação química, formando-se um lodo decorrente da precipitação dos íons de ferro, que necessitam de tratamento adicional (PARSONS, 2004; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

As reações de Fenton vem sendo utilizadas com eficiência no tratamento de uma vasta gama de poluentes, inclusive corantes como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Estudos utilizando o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Corante/ Concentração inicial	Condições experimentais	Matriz	Resultados	Referências
Reactive Black (RB5) e Remazol Brilliant Blue R (RBBR) 150 mg L ⁻¹	[Fe ₂ SO ₄ ·7H ₂ O] = 1 e 10 mmolL ⁻¹ [H ₂ O ₂]=0,6 e 6 mmolL ⁻¹ pH 3,0 Com aeração Reação = 50 min Volume 500 mL Oxidação de Fenton	Água Milli-Q)	A descoloração de RB5 e RBBR foi de 99,31% e 96,62%, respectivamente; A redução de DOC de RB5 e RBBR foi menor que 65%.	XIE et al., 2018.
Verde Malaquita 100 µM	[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=500 µM [H ₂ O ₂] = 20 mM pH 7,0 Reação= 90 min Agitação 180 RPM Oxidação de Fenton	Água deionizada	Concentrações crescentes de FeCl ₃ e H ₂ O ₂ , aumentou o teor relativo de ·OH; TOC/TC foi de aproximadamente 92,01% nos sistemas Fe(III)/H ₂ O ₂ , Degradação de 100%	HU et al., 2018.
Preto reativo 5 (RB5) 200 mg L ⁻¹	[Fe ²⁺]= 200 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂]=4000 mg L ⁻¹ pH = 3,0 Reação=15 min Oxidação de Fenton	Água destilada	99% de descoloração e 88% de eficiência de degradação de RB5 foram alcançados.	ARGUN e KARATAS, 2011.
Azul de Metileno Rodamina B 10 mg L ⁻¹	[Fe ₂ SO ₄ ·7H ₂ O]= 0,05 mM [H ₂ O ₂]= 0,25 mM pH 3,0 Reação 60 min Oxidação de Fenton	Água destilada.	Remoção de cor dos corantes de 96 e 86%, respectivamente.	PAULINO et al., 2015.

Apesar das diversas vantagens, como: tecnologia verde, utilizar reagentes biocompatíveis, alto desempenho, simplicidade no método, utilizar reagentes de baixo custo e não utilizar energia (RODRIGUES et al., 2017), o processo Fenton possui algumas limitações que incluem a sensibilidade ao pH, dificuldade na recuperação de íons de ferro ou a perda do catalisador no efluente e a formação de lodo contendo compostos tóxicos que necessitam de tratamento adicional (PARSONS, 2004; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Diante disso, um meio alternativo para induzir a reação de Fenton, visando contornar estas desvantagens, seria o uso do ferro elementar (Fe^0) imobilizado em uma matriz inerte visto que este metal é facilmente oxidado a óxidos e hidróxidos de ferro, os quais podem atuar como uma fonte de íons ferrosos. Além de possibilitar a expansão da faixa de pH de trabalho para as reações de Fenton, eliminando/reduzindo a formação de lodo (LÜ et al., 2018; BEZBARUAH et al., 2011; BEZBARUAH et.al., 2009).

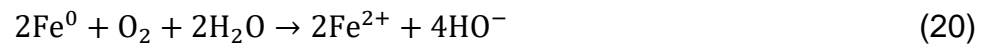
3.7 NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO (nFVZ)

O uso de ferro como catalisador possui diversas vantagens, dentre elas o baixo custo, a abundância (quarto elemento mais abundante na crosta terrestre), fácil obtenção, compatibilidade ambiental e ausência ou baixa toxicidade. Entretanto, as nanopartículas têm atraído interesse crescente em comparação com os materiais em macro e microescala, devido à sua alta área de superfície e maior reatividade (BHASKAR et al., 2016; ELJAMAL et al., 2018, MALIK et al., 2018). Este material pode ser obtido comercialmente ou através de sínteses.

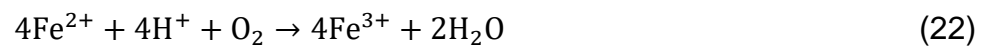
O ferro metálico (Fe^0), também conhecido como ferro de valência zero, é um metal suscetível à oxidação (Equação 17), que é descrita por processos eletroquímicos, com componentes anódicos e catódicos (CRANE e SCOTT, 2012).



A reação catódica está relacionada à reatividade das espéciesceptoras de elétrons do meio. Em meio aquoso anaeróbico (anóxico), os aceptores serão os íons H^+ e H_2O , cujas reações redox produzirão Fe^{2+} , HO^- e H_2 . Já na reação catódica em condições aeróbicas (óxicas), o oxigênio será oceptor, havendo somente produção de íons HO^- (Equações 18 a 20).



A oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} produz peróxido de hidrogênio e sequencialmente os íons ferrosos podem ser oxidados a Fe^{3+} (Equações 21 e 22).



Os íons Fe^{3+} podem reagir com hidroxilas e formar hidróxidos ou oxi-hidróxidos de ferro (Equação 23 e 24). O hidróxido de ferro também pode sofrer desidratação e formar óxidos.



As reações redox aumentam o pH do meio reacional, pois há um consumo dos prótons e produção de íons hidroxila. Em condições aeróbicas, este fator é mais acentuado de acordo com a estequiometria das reações (Equação 19 e 20).

A elevação do pH favorece a formação de precipitados de óxidos e hidróxido de ferro, como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH , $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e verde ferrugem (CRANE e SCOTT, 2012), formando uma camada que recobre o metal. Como os óxidos e hidróxidos de ferro precipitados na superfície são inicialmente porosos, o material pode desenvolver uma estrutura *core-shell*, onde a partícula apresenta um núcleo ou caroço (*core*), constituído apenas por ferro metálico e a casca (*shell*), formada pelos óxidos e hidróxidos de ferro, como ilustrado na Figura 4 (KHARISOV, 2016).

Figura 4 - Partícula de ferro recoberta por óxidos, estrutura core-shell.



Fonte: Adaptado de KHARISOV, 2016.

A superfície das nFVZ atua como um material catalítico. Durante os estágios iniciais, ocorrem reações simultaneamente de sorção na camada de óxidos e redução química na interface entre o óxido/hidróxido de ferro metálico.

No entanto, à medida que a reação progride, cresce a quantidade de produtos de oxidação, reduzindo proporcionalmente a porosidade do material, fatores que podem limitar significativamente as interações diretas $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}_2/\text{O}_2/\text{O}_3$ e $\text{Fe}^0\text{-contaminante}$ (CRANE e SCOTT, 2012).

A reatividade das nFVZ está relacionada com tamanho de partícula, carga de superfície, composição do volume e química da superfície. No entanto, as propriedades magnéticas características das nFVZ promovem aglomerações espontâneas, o que diminui a superfície reativa e, por consequência, reduz a reatividade (THERON et al., 2008; CHEKLI et al., 2016). Além deste fator, a interação com o ambiente leva à oxidação das nanopartículas, limitando o seu potencial redutivo.

3.8 REAÇÕES DE FENTON INDUZIDAS POR nFVZ

As reações de Fenton de natureza heterogênea foram elucidadas 100 anos após as reações de Fenton em fase homogênea (HE et al., 2016). Estas não apresentam inconveniências como redução da reatividade pelo consumo de catalisador e não necessitam de ajustes de pH na etapa final de neutralização, por consequência não necessita de tratamento de lodo.

As reações desta natureza podem ser induzidas pelo Fe^0 , visto que este metal é um redutor efetivo e pode ser facilmente oxidado, formando vários óxidos de ferro na superfície que são eficientes na reação de Fenton heterogênea.

O uso de nanopartículas de ferro valência zero no processo de Fenton (nFVZ-Fenton) permite a combinação de reações de redução e oxidação simultaneamente, o que reduz o tempo de reação e aumenta a eficiência do processo (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; LI e ZHU, 2014; HE et al., 2016).

O processo nFVZ-Fenton possui, também, a vantagem de degradar substâncias com centros deficientes em elétrons, tais como halogenados, nitrogenados, organoclorados, azocorantes, entre outros. Visto que estas substâncias possuem uma cinética de decomposição muito lenta com os radicais hidroxila, mas possuem sensibilidade aos processos redutivos, os quais promovem uma desestabilização redox na substância poluidora, tornando-as susceptíveis à degradação oxidativa. Diante disso, ao combinar processos redutivos e oxidativos no mesmo ambiente reacional, obtém-se um processo eficiente e rápido (PEREIRA e FREIRE, 2005).

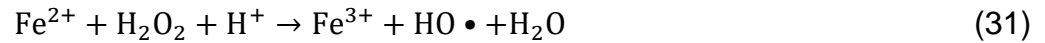
O sistema nFVZ-Fenton também permite ampliar a faixa de pH e reduzir a geração de lodo, principais desvantagens das reações de Fenton homogêneas (LÜ et al., 2018).

A oxidação das nFVZ em meio ácido pode ocorrer pelo contato com o oxigênio levando à liberação de íons Fe^{2+} e a formação de peróxido de hidrogênio. O peróxido pode reagir com as nFVZ sendo reduzido à água ou reagir com os íons ferrosos formados, resultando na produção de radicais $\bullet\text{OH}$ através de uma reação tipo Fenton (Equação 25 a 27).



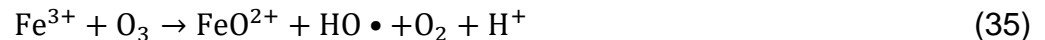
As nFVZ também possuem capacidade de ativar o oxigênio em condições ácidas, gerando espécies ativas de oxigênio. No entanto, o ozônio tem maior capacidade de oxidação do que o oxigênio, resultando em uma transferência mais efetiva de elétrons do Fe^0 para o ozônio e, por consequência, uma maior geração de espécies ativas de oxigênio (Equações 28 a 31).





O principal mecanismo é a reação do ferro elementar com o ozônio em meio ácido, gerando íons ferrosos, que reagem com o ozônio originando espécies reativas como o radical $\bullet\text{OH}$ (Equações 28 e 29).

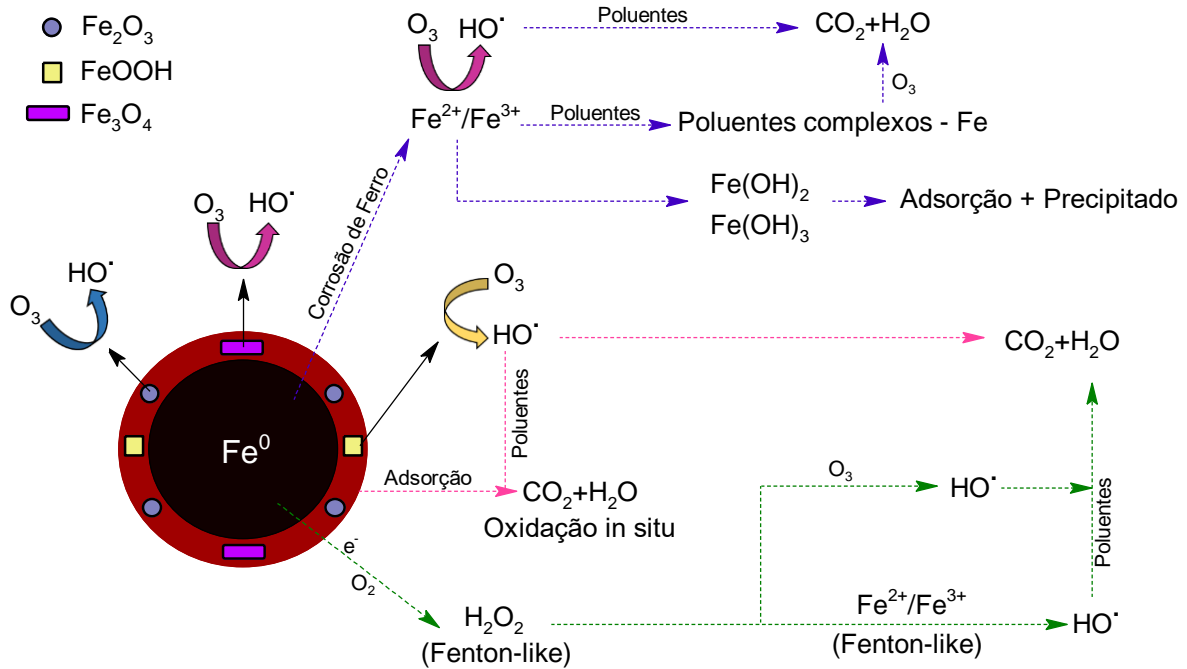
O Fe^{3+} gerado durante as reações pode ser reduzido pelo Fe^0 (mecanismo de Fenton avançado) ou pelo peróxido e/ou pelo ozônio a Fe^{2+} e gerar espécies reativas no meio (Equação 32 a 35), porém possui uma cinética de reação mais lenta.



Alguns autores ressaltam ainda que as reações utilizando Fe^0 podem ocorrer através de reações homogêneas após a lixiviação do Fe^{2+} da superfície sólida das partículas ou de forma heterogênea, onde as reações ocorrem na superfície da partícula (XIONG et al., 2016; SANTOS et al., 2017; VORONTSOV, 2018), como ilustrado no mecanismo na Figura 5.

O mecanismo descreve as reações heterogêneas, onde os produtos de oxidação das nFVZ (FeOOH , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) podem catalisar a decomposição do ozônio em sua superfície produzindo radicais $\bullet\text{OH}$, além de facilitar a adsorção e a reação de compostos orgânicos na superfície do catalisador. As reações homogêneas, utilizam os íons metálicos, oriundos da oxidação do Fe^0 para decompor o ozônio e mediar as reações do tipo Fenton.

Figura 5 - Mecanismos das reações catalíticas homogêneas e heterogêneas ocorrendo simultaneamente (nFVZ-Fenton).



(1) Fase sólida:

Ozonização catalítica heterogênea,
Fenton-like e adsorção.

(2) Fase de solução:

Ozonização catalítica homogênea,
Fenton-like, adsorção e precipitado.

Fonte: Adaptado de XIONG et al., 2016.

Alguns fenômenos físico-químicos são observados, tais como a solubilização do ozônio gasoso na solução, difusão da matéria orgânica e do ozônio para a superfície das nFVZ, adsorção da matéria orgânica e do ozônio no sítio ativo das nFVZ, reação química na superfície do Fe^0 e finalmente a dessorção dos produtos gerados (CROUSIER et al., 2016).

Segundo Ghuge e Saroha, (2018), os intermediários formados na fase inicial da ozonização catalítica são degradados por radicais hidroxila na fase posterior, resultando em produtos finais inofensivos, como dióxido de carbono e água. Sendo um método de tratamento eficiente para a degradação de poluentes orgânicos presentes no efluente.

O sistema utilizando nFVZ, nFVZ/ H_2O_2 e nFVZ/ O_3 vem sendo aplicado com eficiência na mineralização e descoloração de corantes têxteis. Alguns exemplos são ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Sistemas utilizando (nFVZ, nFVZ/H₂O₂ nFVZ/O₃) para a degradação de corantes têxteis.

POAs/Corante/ concentração inicial	Condições experimentais	Matriz	Resultados	Referência
Ozônio catalítico Fe ²⁺ e Fe ⁰ Efluente têxtil real	[Fe ²⁺]=0,5 g L ⁻¹ [ZVI] = 0,7 g L ⁻¹ Dose O ₃ = 0,1 g h ⁻¹ pH 6,3 Reação = 30 min Volume 500 mL	Efluente têxtil real	% COD e remoção de cor no processo O ₃ /nZVI foi muito maior que o de O ₃ e O ₃ /Fe ²⁺ . Com remoção de DQO e cor de 73,5% e 87%, respectivamente.	MALIK et al., 2018.
Ozonização catalisado por Fe ²⁺ homogêneo. Corante RR2 0,45 mM	[Fe ²⁺] = 0,9 mM [O ₃]= 2 mg L ⁻¹ min ⁻¹ pH 7,0 Reação 70 min Volume= 2 L	Água Milli-Q	A descoloração do corante RR2 no processo O ₃ /Fe ²⁺ foi maior que no O ₃ . Mineralização de 60% e descoloração de 95%.	ZHANG et al., 2013.
Sistema (Fe ⁰ /H ₂ O ₂) Corantes Laranja Reativo 16 Preto Reativo 5 Amarelo Brilhante 3G-P. 100 mg L ⁻¹ nFVZ Amarelo direto 12 40 mg L ⁻¹	Reator contínuo Vazão=0,2 L min ⁻¹ , [H ₂ O ₂] =100 mg L ⁻¹ 14 g de lã de aço pH 2,0 Retenção= 2,5 min Volume= 500 mL nFVZ = 0,3 g Reação 60 min pH 5,2 Volume 100 mL		Degradação de 80%.	SOUZA e PERALTA- ZAMORA, 2005. Sohrabi et al., 2014.

3.9 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO (nFVZ)

As nanopartículas podem ser sintetizadas por dois métodos: o *top-down*, que utiliza partículas granulares ou de microescala de Fe⁰ para gerar as nanopartículas por rotas mecânicas ou químicas e pelo método *bottom-up*, onde a estrutura das

nanopartículas é obtida pelo crescimento de átomo a átomo ou molécula a molécula, através de síntese química (LI et al., 2006; CRANE e SCOTT, 2012).

A síntese das nanopartículas nFVZ pode ser realizada através da redução de óxido de ferro empregando gás hidrogênio à alta temperatura, decomposição térmica de ferro pentacarbonilo e redução de sais de ferro em fase aquosa utilizando borohidreto de sódio.

Dentre estes, a redução de sais de ferro como cloreto férrico (FeCl_3) ou sulfato ferroso (FeSO_4) pelo agente redutor borohidreto de sódio (NaBH_4) se destaca pela simplicidade e facilidade de obtenção das nanopartículas altamente reativas (LI et al., 2006; CRANE e SCOTT, 2012). No entanto, este método possui algumas variáveis que dificultam a obtenção de nanopartículas reativas, como atmosfera oxidante, pH, agitação da solução, lavagem e secagem, sendo estas duas últimas as etapas mais cruciais.

Alguns autores como Sarathy et al. (2008) relataram que, após a síntese, são necessários processos de lavagem e secagem para retirar o excesso de reagentes químicos na superfície das nFVZ com o intuito de reduzir/evitar a oxidação gradual e o envelhecimento da superfície das nanopartículas.

Nurmi et al. (2010) constataram que a remoção da água adsorvida na superfície das nanopartículas protege a superfície da deposição de sais, corrosão e cimentação.

Woo et al. (2014) estudaram os efeitos de lavagem e secagem após as sínteses de nFVZ e concluíram que utilizar solventes voláteis para a etapa de lavagem e realizar a secagem em condições aeróbicas é um processo efetivo para obtenção das nFVZ com maior reatividade e a um custo razoável.

No entanto, deve ser entendido que, embora as nanopartículas sejam referidas como ferro metálico (Fe^0), cada partícula possui uma fina camada de óxido, que consiste basicamente em um filme sobre a superfície (*core-shell*), adquirido logo após a síntese (CRANE e SCOTT, 2012).

O uso de nFVZ em grande escala ainda possui algumas limitações, pois são propensas à aglomeração, devido à atração magnética, o que dificulta o armazenamento. Possuem baixa estabilidade em atmosfera oxidante e o contato direto com o ar afeta a atividade redutiva, resultando em oxidação e perda da reatividade. E por fim, no final do tratamento, é necessária a filtração para remover as nFVZ.

Para contornar estes problemas, diversos autores sugerem a imobilização em ou sobre suportes, permitindo estabilizar a atividade catalítica e expandir a faixa de pH para

reações de Fenton. As nFVZ ficam retidas em um ambiente estável dentro da matriz, sem o contato direto com a atmosfera oxidante, aumentando a estabilidade e, por consequência a vida útil das nFVZ.

A matriz de imobilização deve favorecer a ligação físico-química da superfície com as nFVZ, sem afetar sua reatividade, possuir área superficial específica elevada, ter boa capacidade de adsorção, ser de fácil separação na fase final, permitir transferência de massa no reator e ser quimicamente inerte.

Vários estudos relatam a imobilização das partículas FVZ usando diferentes matrizes como zeólitas (CHEN et al., 2018, LI et al., 2018), carvão ativado (JOKAR BALOOCHI et al., 2018; LIU et al., 2019), membranas (WANG et al., 2018), sílica (TANG et al., 2015), nanotubos de carbono (SHENG et al., 2016), bentonita (LI et al., 2017) e esferas de alginato (BEZBARUAH et.al., 2009; KIM et al., 2010; SOHRABI et al., 2014).

A principal vantagem em utilizar nFVZ imobilizadas é sua separação do meio reacional. Porém, possui, como desvantagem, a necessidade das moléculas-alvo se difundirem para a superfície das partículas, para alcançarem os locais ativos antes de serem degradadas. No entanto, alguns autores relatam que a imobilização de nFVZ em matriz de alginato não altera a reatividade das partículas quando comparado às partículas livres, e a porosidade da matriz permite a interação do efluente com as nanopartículas imobilizadas (BEZBARUAH et.al., 2009; BEZBARUAH et al., 2011; SOHRABI et al., 2014).

Este material possui também como vantagem a possibilidade de se trabalhar em temperatura ambiente, ter ausência de solventes orgânicos tóxicos, resistência mecânica, porosidade elevada e uniformidade do gel, além de proporcionar um ambiente matricial inerte. Como consequência, há o controle da difusividade de componentes químicos para dentro e para fora da esfera de alginato (SHI et al., 2014).

3.10 IMOBILIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO

3.10.1 Alginato de sódio

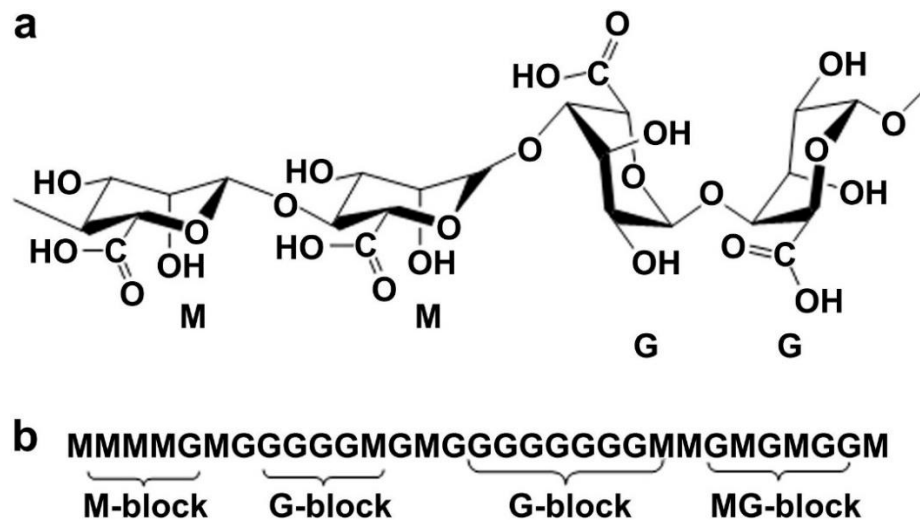
O alginato de sódio é um biopolímero e um polieletrólito biocompatível, não tóxico, não imunogênico e biodegradável (SHI et al., 2014, SALAMA et al., 2018). Considerado um polissacarídeo linear não ramificado de origem natural, extraído de algas marinhas

castanhas (classe Phaeophyceae) e algumas bactérias do solo (STEPHEN, PHILLIPS e WILLIAMS, 2006; PAWAR e EDGAR, 2012).

Composto por unidades monoméricas de ácido poliurônico como ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G) unidas por ligações glicosídicas, de composição e estrutura sequencial variável (MARTINS et al., 2007; PAWAR e EDGAR, 2012; CERCIELLO et al., 2017). O ácido manurônico forma ligações β (1 \rightarrow 4) com conformação linear e flexível, já o ácido gulurônico forma ligações α (1 \rightarrow 4), ligações de estereopimpimento em torno dos grupos carboxílicos, formando cadeias moleculares rígidas (YANG et al., 2011).

Os monômeros são organizados em blocos ao longo da molécula: blocos homopoliméricos do tipo GG ou MM, junto com uma sequência alternada de blocos heteropoliméricos, denominados blocos MG (STEPHEN, PHILLIPS e WILLIAMS, 2006; PAWAR e EDGAR, 2012) na mesma cadeia, como exemplificado na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura representativa de alginato: (a) conformação de cadeia e (b) distribuição de blocos.



Fonte: PAWAR e EDGAR, 2012.

Estes monômeros são epímeros com orientações diferentes na cadeia polimérica, sendo a unidade G responsável por permitir a ligação iônica cruzada (LAWRIE et al., 2007). Segundo Lee e Mooney (2012), um teor elevado de ácido G forma um gel mais rígido, resultando em partículas volumosas, com alta porosidade e elevada polidispersividade. Já em sistemas com elevado teor de resíduo M, nota-se a produção

de géis mais flexíveis, mais fracos e mais estáveis ao congelamento/descongelamento (YANG et al., 2011).

A composição do copolímero, a sequência e os pesos moleculares variam com a fonte e as espécies que produzem o copolímero. As propriedades físico-químicas do alginato dependem da geometria molecular, proporção, distribuição e comprimento destes blocos (PAWAR e EDGAR, 2012).

Este polímero aniônico é solúvel em água e insolúvel em etanol ou soluções hidroalcoólicas contendo valores superiores a 30% (v/v) de etanol (THOMPSON e DAVIDOW, 2013). Sua solubilidade está diretamente relacionada ao pH, sendo considerado quimicamente estável em valores de pH entre 5,0 e 10,0. Se o valor do pH for muito baixo, ocorre descarboxilação, formando grupos carboxílicos ácidos não ionizados (THOMPSON e DAVIDOW, 2013).

A viscosidade também é influenciada diretamente pelo pH, em uma relação inversamente proporcional, onde a viscosidade aumenta com a redução do pH. A temperatura é outro fator que influencia na viscosidade. A elevação da temperatura reduz a viscosidade, porém temperaturas muito elevadas podem causar despolimerização térmica.

Soluções de alginato possuem a capacidade de formar géis à temperatura ambiente quando em contato com cátions divalentes (DRAGET e TAYLOR, 2011). Estes géis podem ser filmes, esferas, micro e nanopartículas. A formação de gel é impulsionada pelas interações entre os blocos G que se associam para formar junções firmemente fixadas na presença de cátions divalentes.

3.10.2 Reticulação Iônica

Este método consiste na gelificação ionotrópica ou gelificação induzida por íon, a qual permite a formação de estruturas gelatinosas, geralmente no formato esférico, devido ao inter cruzamento de polieletrólitos com cargas opostas (na presença de contra íons) para formar hidrogéis em uma solução gelificante de cátions (CERCIELLO et al., 2017). Os compósitos formados tendem a formar estruturas, geralmente em dimensões nanométricas, de elevada área superficial (PATIL et al., 2012). Essas nanoestruturas têm sido indicadas como materiais de encapsulação em função da capacidade de aumentar

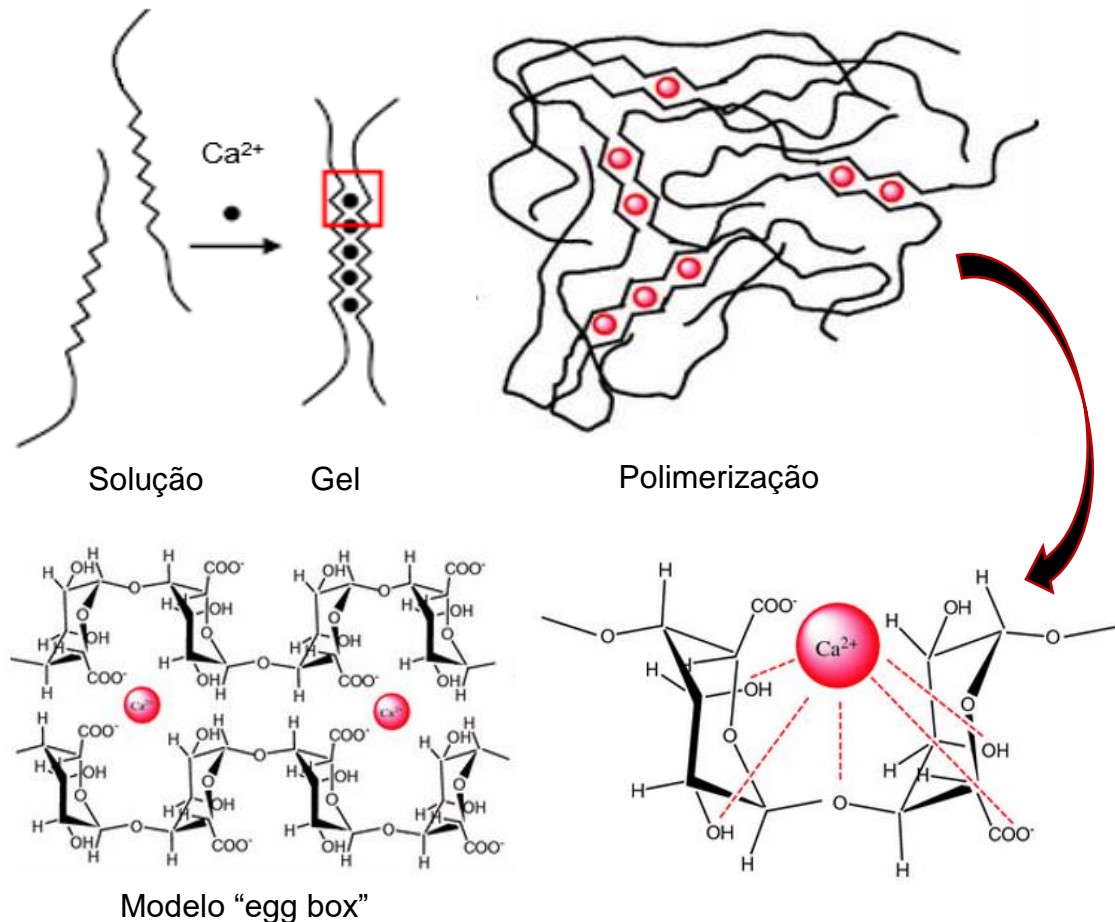
de volume, que, regida pela relaxação polimérica, permite a liberação reduzida ou controlada do composto encapsulado (CUNHA et al., 2017).

A formação de esferas ocorre instantaneamente pelo gotejamento da solução de alginato em uma solução de reticulação divalente catiônica como o Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+} . Entretanto, os cátions monovalentes e os íons Mg^{2+} não induzem a reticulação. Os íons Sr^{2+} ou Ba^{2+} produzem géis mais resistentes do que o Ca^{2+} , porém este é o mais usual. Outros cátions podem ser utilizados para a reticulação, entretanto, devido à toxicidade, têm seu uso limitado, tais como o Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} (GOMBOTZ; WEE; 1998).

A reticulação ocorre pela troca dos íons de sódio ligados aos ácidos gulurônicos pelos íons divalentes. O empilhamento desses grupos forma encaixes semelhantes à caixa de ovo, conhecido como modelo “egg-box”. O mecanismo da formação do complexo envolve a interação do íon divalente (geralmente o íon Ca^{2+}) com átomos de oxigênio de duas unidades de ácido gulurônico adjacentes, em ambas as cadeias envolvidas na ligação divalente, como adotado no modelo “egg-box” (Figura 7).

A formação do gel é baseada nas reações intra e intermoleculares do cátion divalente com as moléculas de alginato. Ligações cruzadas são formadas entre os grupos carboxílicos e os íons divalentes, que também interagem com o oxigênio eletronegativo pertencente aos grupos hidroxilas (Figura 7).

Figura 7 - Representação esquemática da reticulação do alginato com íons de cálcio no modelo caixa de ovo (egg-box).



Fonte: Adaptado de LENCINA et al., 2013.

Embora os íons de cálcio sejam os mais utilizados na reticulação do alginato, a interação deste íon é preferencialmente com os resíduos G do alginato de maneira bidimensional planar, formando um gel mais rígido e partículas volumosas com alta porosidade, fatores que influenciam na rápida liberação do material imobilizado (CHAN et al., 2002; TAHA et al., 2008).

A literatura relata o uso de outros cátions como o Zn^{2+} , íon com boas qualidades de coordenação para grupos carboxílicos poliméricos, para prolongar a liberação do material imobilizado (DEL GAUDIO et al., 2014; CERCIELLO et al., 2015; CERCIELLO et al., 2016). Estes íons tendem a formar lentamente ligações covalentes com grupos carboxilato de G e manurônico (M), promovendo uma reticulação mais densa (AIEDEH et al., 2007; TAHA et al., 2008).

Alguns estudos relatam que zinco e o cálcio se ligam em diferentes locais da molécula de alginato, sendo relatado também que os cátions de zinco são menos seletivos e, portanto, produzem reticulações mais extensas de alginato (ASLANI e KENNEDY, 1996; CHAN et al., 2002).

De acordo com Cerciello et al. (2017), a junção dos íons Ca^{2+} e Zn^{2+} em uma mesma estrutura permite obter uma matriz polimérica mais resistente e prolongar a liberação do material imobilizado. Ressaltando ainda que o efeito sinérgico foi obtido na proporção de 4:1 (Ca^{2+} / Zn^{2+}).

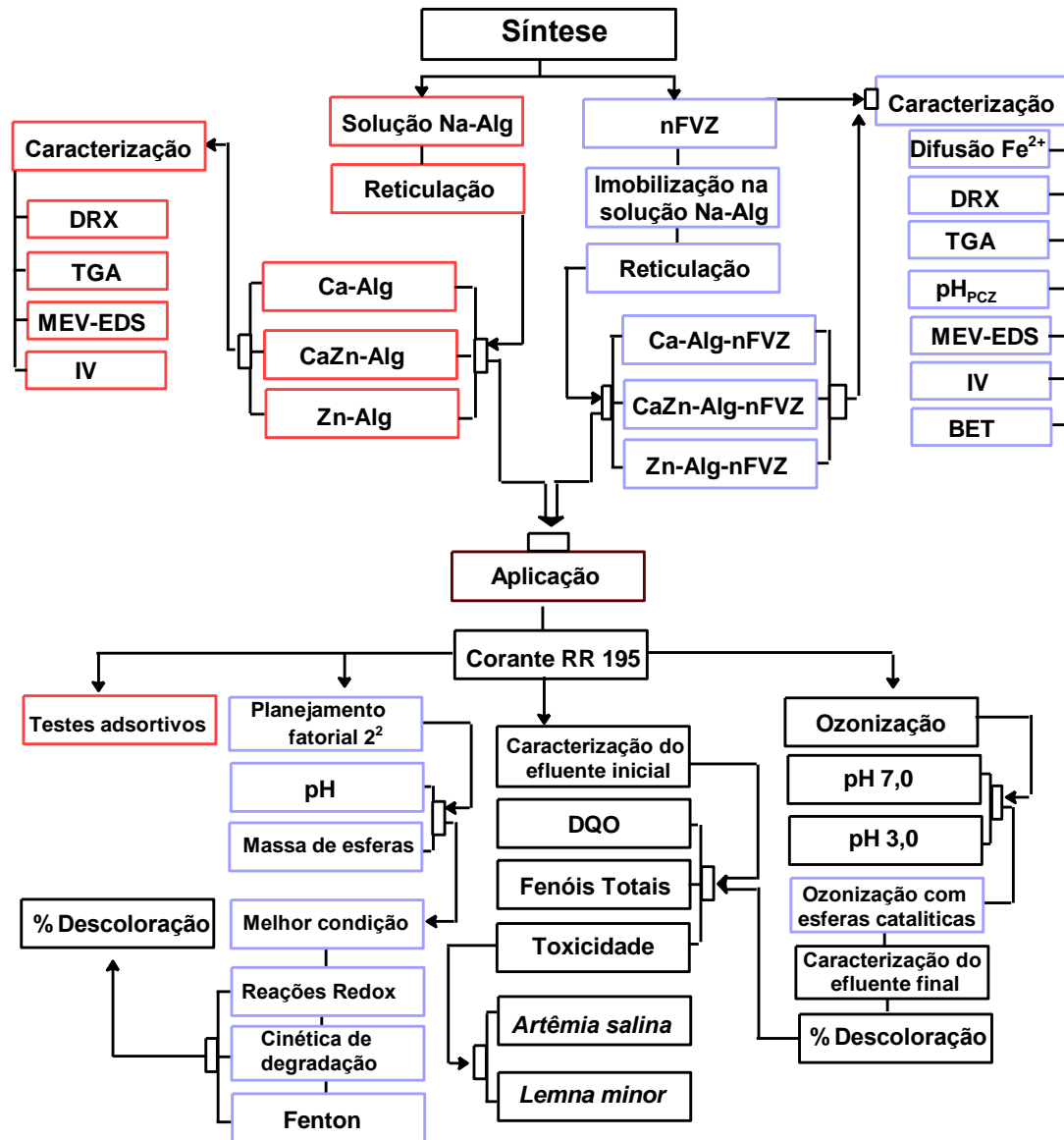
Estudos relatam que a permeabilidade do material diminui com o aumento do tempo de gelificação e com a concentração de cátions Ca^{2+} e Zn^{2+} (ASLANI e KENNEDY, 1996). Estes fatores produzem uma estrutura menos porosa (LI et al., 2017). Segundo os autores a utilização do zinco como agente reticulante não foi vantajoso quando comparado com o cálcio, em relação ao controle da difusão (ASLANI e KENNEDY, 1996).

A mistura direta de alginato com os cátions divalentes não produz géis homogêneos, devido às ligações serem muito rápidas e irreversíveis. No entanto, quando os íons são introduzidos de uma forma controlada, permitindo que o íon se difunda na solução de alginato, essa difusão é caracterizada pela rápida cinética de gelificação, muito utilizada para imobilização, onde cada gota que entra em contato com a solução de reticulação vira uma esfera de gel contendo/prendendo os íons suspensos (DRAGET e TAYLOR, 2011).

4 PARTE EXPERIMENTAL

As etapas desenvolvidas durante os estudos estão simplificadas no fluxograma apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.



Fonte: Autor.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Milli-Q®). As especificações dos reagentes empregados nos estudos estão detalhadas na Tabela 4.

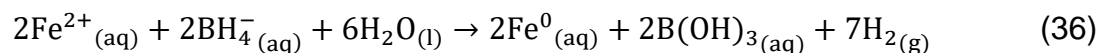
Tabela 4 – Reagentes utilizados nos estudos.

Reagentes	Fórmula Química	Fabricante	Pureza (%)	Massa molar (g mol ⁻¹)
Sulfato ferroso	FeSO ₄ .7H ₂ O	Synth	99,0	278,01
Borohidreto de sódio	NaBH ₄	NEON	98,0	37,83
Cloreto de cálcio	CaCl ₂ .2H ₂ O	VETEC	78,0	110,98
Acetato de zinco	(CH ₃ COO) ₂ Zn.2H ₂ O	VETEC		219,49
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Enerquímica	92	46,07
Alginato de sódio	Na-Alg	Proquímios	-	-
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	NEON	98	98,01
Peroxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Dinâmica	30	34,01

4.1 SÍNTESE DAS nFVZ

Uma solução de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) foi preparada pela diluição de 21,9 g em 100 mL de água Milli-Q. Realizou-se a correção do pH para 3,0 adicionando-se ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1,0 mol L⁻¹.

A solução redutora foi preparada pela solubilização de 9,05 g de borohidreto de sódio (NaBH₄) em 100 mL de água Milli-Q, com razão molar de 1:3 [Fe²⁺/BH₄⁻]. Na sequência, a solução de BH₄⁻ foi gotejada sobre a solução de Fe²⁺ com auxílio de uma bureta e vazão de 50 gotas/minuto, sob agitação magnética intensa. Um precipitado negro surgiu logo após a primeira gota do agente redutor ser adicionada à solução, Também foi possível notar a formação de gás hidrogênio durante toda a reação. A síntese foi realizada em condições atmosféricas e à temperatura ambiente. O Fe²⁺ foi reduzido a Fe⁰ de acordo com Equação 36.

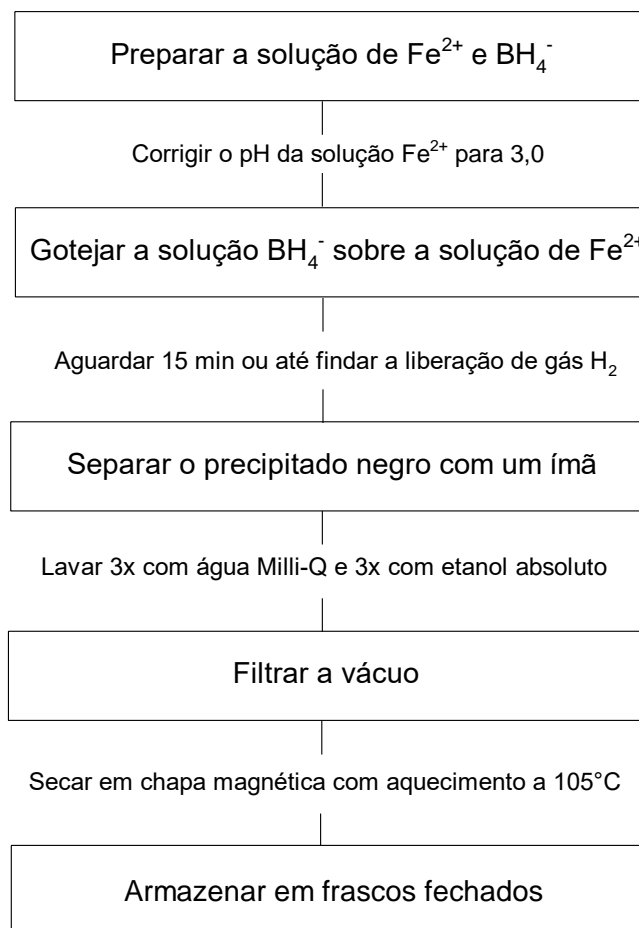


Finalizada a adição do BH₄⁻, aguardaram-se 15 minutos ou até finalizar a liberação de H₂. Com auxílio de um ímã, separou-se o sobrenadante do precipitado, o qual foi lavado 3x com água Milli-Q e 3x com etanol absoluto ou até o desaparecimento da turbidez.

Na sequência, realizou-se a filtração à vácuo empregando papel filtro quantitativo faixa preta. Após a filtração completa, o material foi transferido para um cadinho e selado

com papel filme perfurado para impedir a oxidação e pirólise instantânea do material. O cadinho contendo o material foi envelopado com papel alumínio para distribuir e manter o calor e aquecido em chapa magnética com aquecimento a $\approx 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminar o solvente residual. Após a secagem, as nanopartículas foram armazenadas em frascos fechados. O resumo do procedimento é apresentado no fluxograma da Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma síntese das nFVZ.



Fonte: Autor.

4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE ALGINATO DE SÓDIO (Na-Alg)

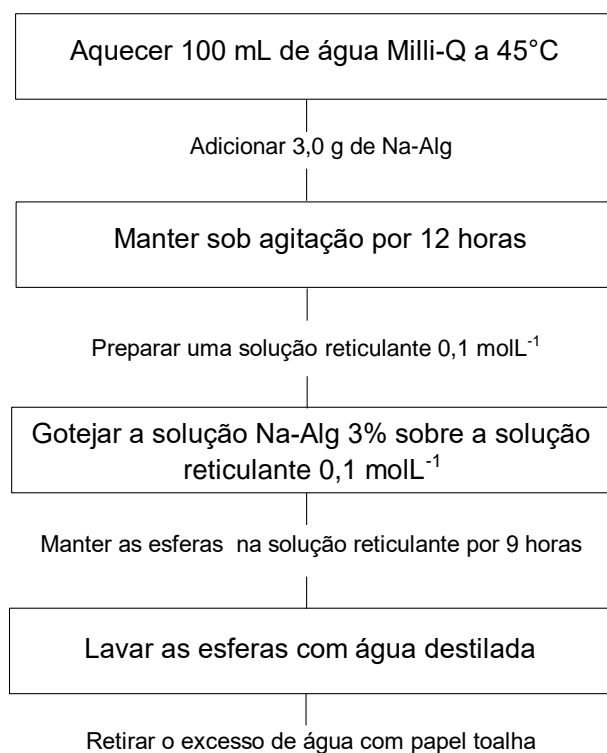
Uma solução aquosa de alginato 3% (m/v) foi preparada diluindo-se 3,0 g de alginato de sódio em 100 mL de água Milli-Q pré-aquecida a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ em chapa magnética com aquecimento. A solução foi mantida sob agitação por 12 horas à temperatura ambiente para eliminação das bolhas de ar e melhor solubilização do polímero.

4.3 SÍNTESE DAS ESFERAS DE ALGINATO

Foram preparadas três soluções de agente reticulante $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: Cloreto de cálcio (CaCl_2), acetato de zinco, e acetato de zinco e cloreto de cálcio com razão molar 1:4 ($\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$).

A solução de Na-Alg foi gotejada sobre uma solução de reticulante $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com auxílio de uma bureta e vazão de ≈ 50 gotas/min sob agitação magnética moderada a uma altura de gotejamento de 12 cm. As esferas formadas foram mantidas na solução reticulante por 9 horas para envelhecimento e enrijecimento. Por fim, foram separadas da solução com o auxílio de uma peneira e retirou-se o excesso de umidade com papel toalha. O procedimento resumido é apresentado no fluxograma da Figura 10. As esferas obtidas foram nomeadas Ca-Alg, Zn-Alg e CaZn-Alg.

Figura 10- Sistema de gotejamento para produção das esferas de alginato.

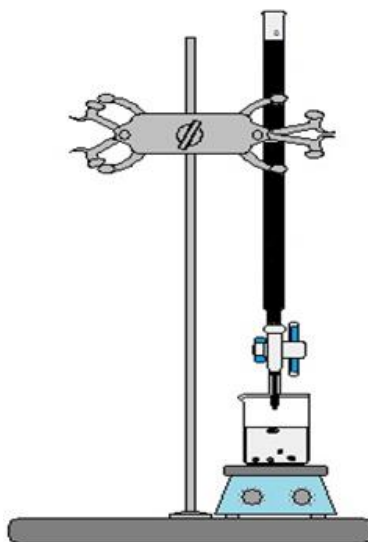


Fonte: Autor.

4.4 IMOBILIZAÇÃO nFVZ EM ESFERAS DE ALGINATO

Foi adicionado 1,0 g de nFVZ a 100 mL de solução de Na-Alg 3% e homogeneizado com bastão de vidro. A mistura foi gotejada sobre a solução reticulante $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com auxílio de uma bureta e vazão de ≈ 40 gotas/minuto sob agitação magnética moderada a uma altura de gotejamento de 12 cm (Figura 11). As esferas catalíticas foram separadas da solução com o auxílio de uma peneira, lavadas com água Milli-Q para retirar o excesso de solução reticulante. Por fim, retirou-se o excesso de umidade com papel toalha e utilizou-se-as em seguida. As esferas obtidas foram nomeadas Ca-Alg-nFVZ, Zn-Alg-nFVZ e CaZn-Alg-nFVZ.

Figura 11 – Ilustração do aparato utilizado para reticulação das esferas negras.



Fonte: Autor.

4.5 CARACTERIZAÇÕES

4.5.1 Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram analisadas por DRX para identificar as fases cristalinas, tamanho do cristalito e determinar os parâmetros cristalográficos. Foi utilizado um difratômetro Rigaku (modelo Mini Flex 600), com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha \lambda=1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e corrente de 15 mA, intervalo de 2θ de 10 a 90° , com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° min^{-1} . As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco (UTFPR-PB).

A identificação das fases foi realizada por meio da comparação dos difratogramas obtidos com os padrões de difração disponíveis no banco de dados cristalográficos ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*). Os tamanhos de cristalito da(s) fase(s) identificadas foram calculados pela equação de Scherrer (Equação 37).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (37)$$

Onde:

D → Tamanho do cristalito, em Å;

k → Constante que depende da forma das partículas (esférica = 0,94);

λ → Comprimento de onda da radiação, em Å (CuK α λ = 1,5418 Å);

β (2θ) → Largura à meia altura do pico de maior intensidade da fase;

θ → Ângulo de difração (ângulo de Bragg).

4.5.2 Propriedades texturais

As propriedades texturais do ferro valência zero foram determinadas por fisissorção de N₂ a 77 K em equipamento Quantachrome Instruments – Novatouch TM. O pré-tratamento das amostras consistiu de secagem a 300 °C sob vácuo por 12 horas para eliminação de água residual. Os valores de superfície específica do nFVZ foram determinados pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), à medida que as distribuições dos tamanhos de poros foram obtidas a partir das isotermas de dessorção de N₂ pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda). As análises foram conduzidas no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG.

4.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas para avaliar a mudança de massa em função da temperatura e das interações com a atmosfera oxidante. As análises foram conduzidas em equipamento SDT Q-600 (TA Instruments). Aquecidas da temperatura ambiente a 1000 °C à taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético, com vazão de 100 mL min⁻¹ à pressão atmosférica, em porta amostra de α -alumina. As

análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco (UTFPR-PB).

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

Análises de MEV foram realizadas com o intuito de se verificar a distribuição espacial dos elementos Fe^0 e Ca^{2+} na superfície das esferas visto que a princípio as esferas catalíticas de cálcio obtiveram melhor resultado nas reações redox. Para tanto, foram empregados detectores de elétrons retroespalhados, tensão 15 kV. Além da composição superficial, a técnica também forneceu informações acerca da morfologia do material. As análises foram conduzidas em equipamento MEV-FEG Tescan VEGA3 LMU com EDS (Oxford). Realizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná – Curitiba (UFPR-CT).

4.5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas com o intuito de analisar a superfície das amostras referente aos grupamentos funcionais presentes nos materiais. Para isso, foram realizadas análises em espectrofotômetro (Modelo Perkin Elmer FT-IR Frontier). Os espectros foram obtidos por transmitância na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando resolução de 32x e acumulações de 4x. As análises foram realizadas utilizando FTIR de reflexão (UATR), onde as amostras foram colocadas em contato com a superfície do cristal de ZnSe com diamante, e aplicou-se um torque de 80 N com o braço articulado. As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco (UTFPR-PB).

4.5.6 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O pH_{PCZ} foi determinado com o intuito de se analisar a condição na qual há neutralidade das cargas superficiais do material. Para isso foi preparada uma solução estoque de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol L^{-1} . Na sequência, transferiram-se 100 mL para um erlenmeyer, totalizando doze erlenmeyers. O pH das soluções foi ajustado de 1 a 12, utilizando soluções de ácido clorídrico (HCl) ou de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1

mol L⁻¹. Em cada erlenmeyer, adicionou-se 1,0 g de esferas com nFVZ imobilizado. O sistema foi submetido à agitação em incubadora com plataforma de agitação orbital (*shaker*) a 150 rpm durante 24 horas a 25 °C. Após este período, as soluções foram filtradas com filtro Millipore 0,45 µm e os valores de pH das amostras foram determinados com auxílio de pHmetro. Para determinar o valor de pH_{PCZ} das esferas, foi plotado um gráfico da variação do pH (Δ pH) em função do valor de pH_{inicial}.

4.6 PREPARO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE REATIVO

4.6.1 Corante Vermelho Reativo 195 – RR195

O corante utilizado no presente estudo foi o Vermelho Reativo BF-4B, nome comercial fornecido pela indústria têxtil Texpal. Catalogado no Colour Index como C.I. Reactive Red 195 (RR 195) e número de registro CAS 93050-79-4. Possui fórmula molecular C₃₁H₁₉ClN₇Na₅O₁₉S₆, massa molar 1136,32 g mol⁻¹ e pH 8,3 ± 0,06.

A solução estoque com concentração de 1000 mg L⁻¹ foi preparada pela diluição de 1,0 g do corante RR195 em 1,0 L de água Milli-Q. Para os ensaios, foi utilizado uma concentração de 250 mg L⁻¹, obtido pela diluição da solução estoque.

A análise do espectro de absorção molecular realizado na faixa de 200 a 700 nm, permitiu determinar o comprimento de onda de máxima absorção do corante ($\lambda_{\text{máx}}$) e bandas típicas de grupos aromáticos.

4.7 PLANEJAMENTO FATORIAL

O desenvolvimento do planejamento fatorial permite prever respostas do sistema em condições não avaliadas na prática, além de antecipar a quantidade de experimentos que deverão ser realizados, gerando assim menos resíduos químicos e economia de tempo visto que se realiza um número menor de experimentos (PEREIRA FILHO, 2015).

O caso mais simples de planejamento fatorial, é representado por 2^k, onde k representa o número de variáveis presentes em apenas dois níveis. Os níveis são codificados, onde o nível superior é representado por +1 e o nível inferior por -1. A codificação é um procedimento que atribuiu a mesma importância para todas as variáveis. Os experimentos devem ser realizados de maneira aleatória para que os erros sejam minimizados (PEREIRA FILHO, 2015).

Neste trabalho, foi avaliada a influência de duas variáveis (X1 e X2), onde X1 representa o pH da solução do RR 195 e X2, a massa de esferas catalíticas. A variável de saída ou resposta foi a porcentagem de descoloração do corante RR195.

Tabela 5 - Variáveis independentes para o planejamento experimental.

Variáveis	Código	-1	0	1
pH da solução RR195	x1	3,0	5,0	7,0
Massa de esferas catalíticas (g)	x2	3,0	5,0	7,0

Tabela 6 - Planejamento fatorial 2² com 3 repetições no ponto central.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	X1	X2	pH	Massa de esferas catalíticas (g)
1	-1	-1	3,0	3,0
2	+1	-1	7,0	3,0
3	-1	+1	3,0	7,0
4	+1	+1	7,0	7,0
5	0	0	5,0	5,0
6	0	0	5,0	5,0
7	0	0	5,0	5,0

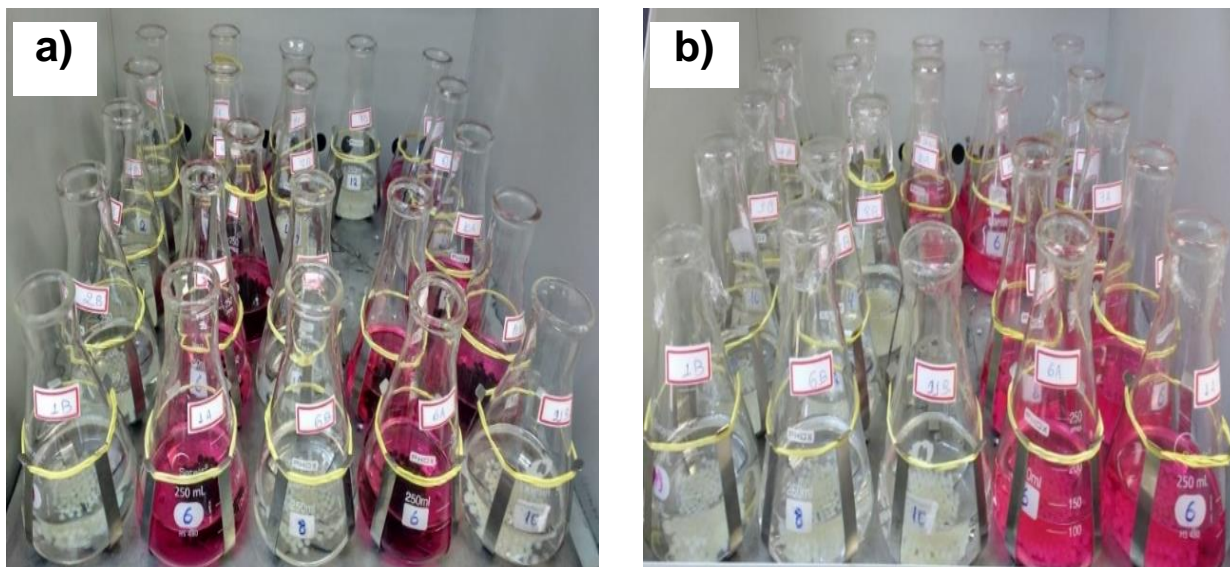
Os ensaios foram realizados em plataforma de agitação orbital (*shaker*) a 150 rpm por 2 horas a 25 ± 2 °C, utilizando a esfera catalítica Ca-Alg-nFVZ e 100 mL de solução RR195 com concentração de 250 mg L⁻¹. Alíquotas foram coletadas a cada 20 minutos e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis. O mesmo procedimento foi realizado para adsorção para avaliar a influência desta etapa na descoloração do corante (Figura 12).

Os resultados obtidos foram quantificados inicialmente por varredura espectral em espectrofotômetro UV-Vis e na sequência, determinou-se a porcentagem de descoloração baseado na redução da banda de maior intensidade. O cálculo foi realizado através da Equação 38.

$$\% \text{Redução} = \frac{ABS_f - ABS_o}{ABS_o} * 100\% \quad (38)$$

Onde ABS_0 é a absorvância inicial da solução a ser degradada e ABS_f é a absorvância final da mesma em certo tempo reacional.

Figura 12 - Ensaio preliminares utilizando esferas (a) Ca-Alg-nFVZ e (b) Ca-Alg no tratamento do corante RR 195.



Fonte: Autor.

4.8 TESTES CATALÍTICOS

Os testes foram desenvolvidos em três etapas: degradação redox, reações nFVZ-Fenton e ozonização catalítica (nFVZ- O_3).

4.8.1 Degradação Redox

Para as reações, foram utilizadas as esferas catalíticas Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ separadamente, 100 mL do corante RR195 e condições definidas no planejamento fatorial, empregando plataforma de agitação orbital (*shaker*) a 150 rpm durante 2 horas a 25 ± 2 °C. Alíquotas foram coletadas a cada 20 minutos e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis para determinar a porcentagem de descoloração.

4.8.1.1 Lixiviação de Fe^{2+}

As análises foram realizadas em plataforma de agitação orbital (*shaker*) a 150 rpm e 25 ± 2 °C. Para os testes foram utilizados 100 mL de água Milli-Q acidificada (pH 3,0)

e 5,0 g de esferas Ca-Alg-nFVZ CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ (separadamente), num período de 2 horas. Alíquotas foram coletadas a cada 20 minutos, e determinou-se o teor de íons ferrosos lixiviados para o meio pelo método colorimétrico empregando o reagente 1,10 orto-fenantrolina 0,1 %. Os resultados foram expressos em mg L^{-1} de Fe^{2+} a partir da interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração.

4.8.2 Processo nFVZ-Alg/Fenton

Com o objetivo de avaliar o uso das nFVZ imobilizadas nas reações do tipo Fenton, um novo planejamento fatorial foi desenvolvido visando avaliar a melhor proporção entre Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio [$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$], juntamente com o melhor pH.

As concentrações de peróxido de hidrogênio foram definidas de acordo com os resultados obtidos na análise de lixiviação do Fe^{2+} , seguindo uma estequiometria de 1:1, 1:5 e 1:10 [$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$] em relação à concentração de Fe^{2+} lixiviado, com intuito de avaliar a eficiência das reações de Fenton homogênea e heterogênea.

Tabela 7 - Variáveis independentes para o planejamento experimental.

Variáveis	Código	-1	0	1
[H_2O_2]	x1	1:1 [$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$]	1:5 [$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$]	1:10 [$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$]
pH	x2	3,0	5,0	7,0

Tabela 8 - Planejamento fatorial 2^2 com 2 repetições no ponto central.

Variáveis codificadas			Variáveis reais	
Ensaio	x1	x2	[H_2O_2]	pH
1	-1	-1	1:1	3,0
2	+1	-1	1:10	3,0
3	-1	+1	1:1	7,0
4	+1	+1	1:10	7,0
5	0	0	1:5	5,0
6	0	0	1:5	5,0

As reações foram realizadas em plataforma de agitação orbital (*shaker*) a 150 rpm durante 2 horas a 25 ± 2 °C com adição de peróxido de hidrogênio no início das reações.

Para os testes, foram utilizados 100 mL do corante RR195 e condições definidas no planejamento fatorial (Tabela 7 e 8). Alíquotas foram coletadas a cada 20 minutos, filtradas com filtro Millipore 0,45 μm e analisadas por varredura em espectrofotômetro UV-Vis para acompanhamento do perfil de descoloração.

4.8.3 Ozonização Catalítica (nFVZ-Alg/O₃)

A ozonização catalítica, por sua vez, foi realizada em reator *air lift*, temperatura de $20 \pm 5^\circ\text{C}$ e pulsos de ozônio de 1 min com tempo de difusão de 5 minutos (1 min com ozônio/ 5 min sem ozônio), num intervalo de 73 min. As amostras foram coletadas em tempos pré-determinados, filtradas com filtro Millipore 0,45 μm e analisadas por varredura em espectrofotômetro UV-Vis para acompanhamento do perfil de descoloração e modificação de grupos aromáticos via redução de absorções características.

4.8.3.1 Calibração do Ozonizador

A quantificação da produção de ozônio se faz necessária, visto que a produção máxima de ozônio pode ser diferente das especificações fornecidas pelos fabricantes. O método iodométrico foi utilizado para quantificar a produção de ozônio (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater da AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 1985).

4.8.3.2 Sistema Reacional

Para os testes de ozonização catalítica, foi utilizado um reator *air lift*, com a funcionalidade de manter as esferas catalíticas em circulação através da aeração ininterrupta. O gás é introduzido na parte inferior do reator, através de um material cerâmico poroso, que provoca uma movimentação cíclica do líquido. As vantagens deste reator é a boa mistura e suspensão sólida, fluxo de fluido bem definido, baixa tensão de cisalhamento, alto desempenho de transferência de massa/calor e baixo consumo de energia operacional (HUANG et al., 2017; YANG et al., 2018).

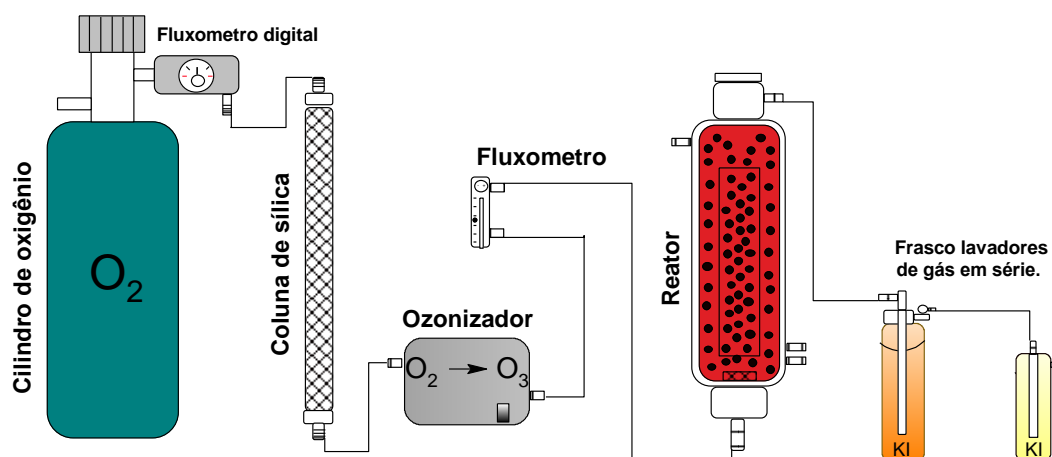
Nos testes realizados, foi utilizado oxigênio 99,5% visto que a quantidade de ozônio gerado a partir de ar atmosférico é aproximadamente quatro vezes menor do que

seria produzido com oxigênio, além de trabalhar em baixas temperaturas para favorecer a difusão do ozônio na fase líquida.

Para os ensaios, foi utilizado um volume de 400 mL do corante RR195 com pH inicial 3 e 7. Em cada experimento, foram adicionados 20,0 g de esferas catalíticas separadamente (Ca-Alg-nFVZ; CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ).

O O_3 foi gerado no local a partir do oxigênio seco através de um gerador de ozônio, com concentração de entrada de aproximadamente $2,57 \text{ mg L}^{-1}$ e disperso na solução com uma vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$. O mecanismo utilizado é exposto na Figura 13.

Figura 13 - Diagrama esquemático da configuração experimental do processo nFVZ- O_3 .



Fonte: Autor.

O sistema foi projetado de forma que o oxigênio passasse por uma coluna de sílica, com o intuito de retirar a umidade do oxigênio antes de entrar no ozonizador. O equipamento gerador de ozônio, modelo FM-C300 da BEYOK, está dimensionado para produzir 300 mg h^{-1} . Antes do ozônio formado difundir-se no reator, por meio das bolhas, o gás passa por um fluxômetro graduado de 1 L min^{-1} até 5 L min^{-1} , objetivando fixar a vazão desejada do gás na entrada do reator. Após passar pelo reator o ozônio residual é coletado em frascos lavadores de gás projetados em série contendo uma solução de iodeto de potássio 2 % (m/v). O objetivo é quebrar as moléculas de ozônio transformando-as em oxigênio. Utilizaram-se dois frascos lavadores de gás em série para garantir que o ozônio gasoso não eliminado no primeiro frasco lavador pudesse ser eliminado no contato com a solução de KI no segundo frasco lavador de gás.

4.9 CARACTERIZAÇÕES DA SOLUÇÃO DO CORANTE VERMELHO REATIVO 195

4.9.1 Perfil Espectrofotométrico UV-Vis do Corante RR195

A deficiência de elétrons em moléculas de compostos orgânicos e inorgânicos é o principal fator responsável pelo processo de absorção nos mesmos. Nos compostos orgânicos que possuem ligações duplas, a absorção acontece para energias na faixa do ultravioleta distante. Já os compostos de ligações conjugadas, que são ligações simples e duplas alternadamente, absorvem energias menores. Assim, quanto mais extenso for o número de ligações conjugadas, menores serão as energias absorvidas, podendo chegar à região do visível (FERREIRA et al., 2014).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro UV-vis (modelo Evolution 60s), utilizando-se cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm.

4.9.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi realizada com o intuito de se avaliar a concentração de matéria orgânica presente antes e depois dos tratamentos. Os ensaios foram desenvolvidos de acordo com o procedimento padrão (APHA, 1995). Em tubos de ensaio, foram adicionados 3,0 mL da amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalisadora. Os tubos foram inseridos em bloco digestor e mantidos a 150 °C por 2 horas. Após o resfriamento da solução digerida, realizou-se a leitura de absorbância no comprimento de onda de 600 nm em espectrofotômetro (modelo Evolution 60s). Os resultados foram expressos em mg L^{-1} de O_2 consumido a partir da interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração que utiliza biftalato de potássio como padrão.

4.9.3 Fenóis Totais

O teor de fenólicos foi determinado pelo método padrão espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, com o intuito de se avaliar a concentração de fenóis presente antes e depois dos tratamentos. Sendo utilizado o ácido gálico como padrão de referência. Uma alíquota de 0,5 mL da amostra foi transferida para um tubo com tampa de rosca e adicionaram-se 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu 10%, permanecendo em repouso por 5 minutos. Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL de carbonato de sódio 4% e então

deixou-se em repouso por 2 horas ao abrigo da luz. Após 2 horas de repouso, realizaram-se as leituras de absorvância no comprimento de onda de 740 nm em espectrofotômetro (modelo Evolution 60s). Uma amostra em branco foi realizada nas mesmas condições. Os resultados foram obtidos através da interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração em que se utiliza o ácido gálico.

4.9.4 Determinação de Ferro (Fe^{2+})

A quantificação de íons ferrosos foi realizada com o intuito de se avaliar a concentração de Fe^{2+} lixiviado da matriz polimérica para aplicação nas reações de Fenton. Foram adicionados ao tubo de ensaio 1,0 mL de amostra, 2,0 mL de Solução de 1,10 fenantrolina 0,1 % (m/v) e 0,5 mL de tampão (biftalato de potássio ácido) pH 3,0. Os tubos foram agitados e aguardaram-se 20 minutos. Na sequência realizou-se a leitura de absorvância no comprimento de onda de 510 nm em espectrofotômetro UV-vis. O mesmo procedimento foi realizado para o Branco, adicionando-se água destilada no lugar da amostra. Os resultados foram expressos em mg Fe L^{-1} a partir da interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração que utiliza Fe^{2+} .

4.9.5 ECOTOXICIDADE

A toxicologia é utilizada para compreender e prever os efeitos causados pelos produtos químicos, considerando a sensibilidade de diferentes organismos expostos no seu ambiente natural (CHAPMAN, 2002).

A Resolução CONAMA N° 357/2005 e N° 430/2011 determinam o uso de bioensaios toxicológicos tanto como parâmetro de qualidade das águas como de efluentes. Os biotestes podem ser realizados levando-se em consideração os diversos níveis tróficos, empregando bactérias (decompositores), algas (produtores primários), protozoários (consumidores primários), microcrustáceos (consumidores) e peixes (consumidores finais) (KNIE e LOPES, 2004). Os testes consistem em expor os organismos-teste diretamente ao efluente e avaliar as possíveis modificações morfológicas, fisiológicas ou comportamentais.

Os bioensaios são diferenciados quanto ao tempo de exposição, sendo classificados como agudos ou crônicos. Testes de toxicidade aguda são análises realizadas em organismos-testes que avaliam possíveis alterações em um curto período

de tempo (0 a 96 horas) e geralmente provocam a letalidade. Estes estabelecem uma relação entre a dose administrada e a intensidade de efeitos adversos observados. Nos testes de toxicidade crônica, observa-se o efeito quando os organismos-testes são expostos a poluentes por um longo período de tempo. O teste crônico depende diretamente dos resultados do teste agudo, devido às concentrações subletais serem calculadas pelo CL₅₀ (concentração letal média) (ARAGÃO e ARAÚJO, 2006; VALENTIM e DEZOTTI, 2008).

Os testes permitem observar diversos parâmetros biológicos, como mortalidade, crescimento, reprodução, entre outros. Os resultados são avaliados estatisticamente e expressos como concentração letal média (CL₅₀), concentração efetiva inicial mediana (EC₅₀) e concentração de efeito não observado (CENO) (ARAGÃO e ARAÚJO, 2006).

Diante do exposto, os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com o efluente antes e após os testes catalíticos, utilizando-se macrófitas aquáticas (*Lemna minor*) e microcrustáceos (*Artêmia salina*). Visto que estes organismos são capazes de se adaptar facilmente às condições de laboratório, não necessitam de cuidados especiais durante o manejo, tendo um ciclo de vida curto e, principalmente, possuem elevada sensibilidade a uma grande variedade de contaminantes que frequentemente atingem os ambientes aquáticos (VILLARROEL et al., 2003).

4.9.5.1 Microcrustáceo - *Artêmia Salina*

O microcrustáceo do gênero *Artêmia* vem sendo utilizado nos ensaios de ecotoxicidade devido à fácil manutenção em condições de laboratório (PIMENTEL et al., 2011). Além de se destacar, quando comparado a ensaios que utilizam seres vivos como camundongos, nos quesitos sensibilidade, precisão e simplicidade (RODRIGUEZ et al., 2009).

Diante disso, utilizaram-se ovos para obter as *Artêmias*. A eclosão dos ovos, seguiu a metodologia descrita por Meyer et al. (1982) com adaptações. Após a eclosão, 10 microcrustáceos (*Artêmia Salina* - Figura 14) foram transferidos para poços da microplaca contendo 5,0 mL de solução nutricional (23,0 g de NaCl, 11,0 g de MgCl₂.6H₂O, 4,0 g de Na₂SO₄, 1,3 g de CaCl₂.2H₂O e 0,7 g de KCl) e 5,0 mL da amostra (antes e depois dos tratamentos).

Para o ensaio controle, foram utilizados 5,0 mL de solução nutricional e 5,0 mL de água destilada. Os ensaios foram realizados em triplicata com iluminação artificial e

temperatura constante de 25 °C num período de 72 horas (requisitos padrão) e 120 horas para determinar quaisquer efeitos a longo prazo. A contagem do número de microcrustáceos mortos ou imobilizados foi realizada a cada 24 horas. Por fim, foi plotado um gráfico (*Artêmias* em função do tempo).

Figura 14 – *Artêmia salina*



4.9.5.2 Macrófitas aquáticas - *Lemna minor*

As macrófitas fazem parte do primeiro nível trófico da cadeia alimentar aquática, e se destacam em primeiro lugar na escolha para testes de ecotoxicidade, em seu nível trófico, por ter uma rápida reprodução e crescimento (SHARMA et al., 2007).

A toxicidade, utilizando as macrófitas, foi avaliada pela inibição do crescimento e mortalidade ou lesões nas frondes. A contagem de lesões realizadas foi em relação a frondes que ficaram brancas. Tal lesão é considerada um biomarcador de toxicidade (SHARMA et al., 2007).

Os testes foram realizados transferindo 3 colônias (colônias de três e quatro frondes) da cultura do inóculo para os poços da microplaca contendo 10 mL da amostra (Figura 15). A microplaca foi incubada a 25 °C por 120 horas (requisitos padrão) e 264 horas para determinar quaisquer efeitos a longo prazo. Todas as exposições foram realizadas em triplicata. Para o controle foi realizado o mesmo procedimento, substituindo a amostra por água destilada. Ao término das 120 horas as respostas da planta foram avaliadas pelas alterações nas taxas de crescimento e/ou mortalidade das frondes. Por fim, foi plotado um gráfico (*Lemna minor* em função do tempo) para avaliar a toxicidade do sistema após os tratamentos.

Figura 15 – Representação da macrófita aquática Lemna minor e teste de ecotoxicidade.



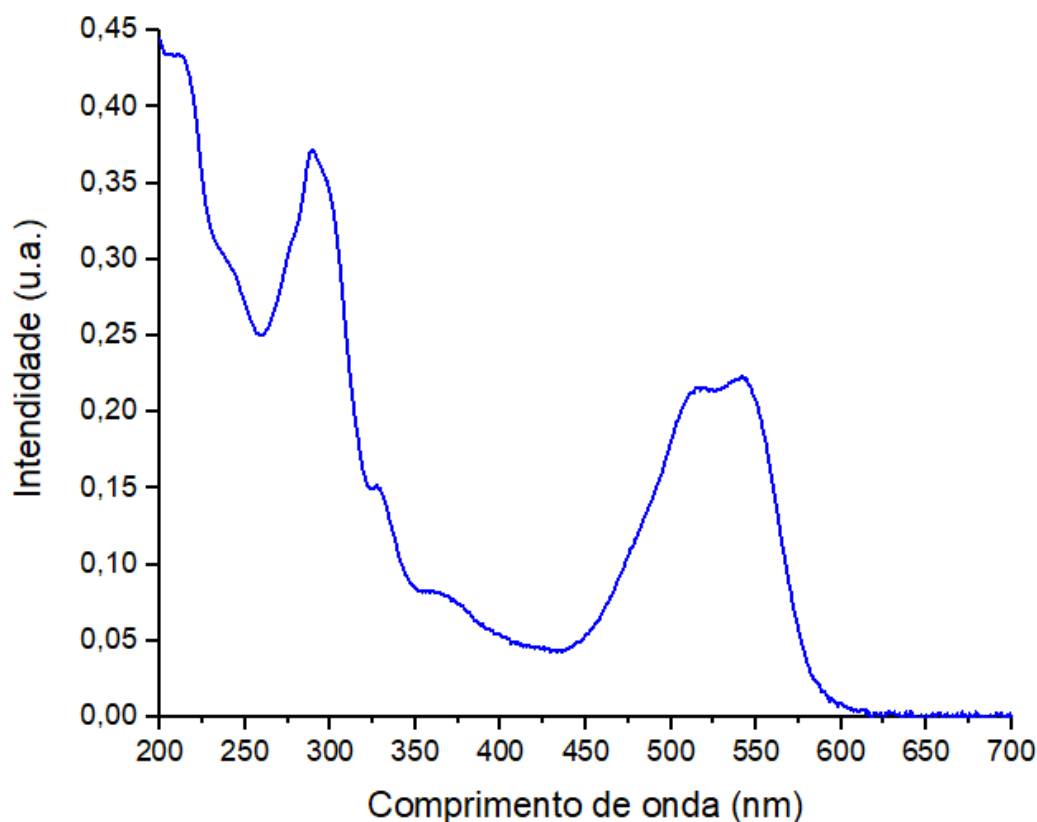
Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Perfil Espectrofotométrico UV-Vis do Corante RR 195

A análise do espectro de absorção molecular na faixa de 200 a 700 nm (Figura 16), revelou uma banda em 542 nm como comprimento de onda de máxima absorção do corante ($\lambda_{\text{máx}}$) referente ao cromóforo. O espectro revelou também bandas situadas na região do ultravioleta (365, 328, 290 e 212 nm respectivamente) atribuídas a absorções típicas de grupos aromáticos.

Figura 16 - Espectro UV-Vis do corante vermelho reativo 195.



Fonte: Autor.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS CATALÍTICOS

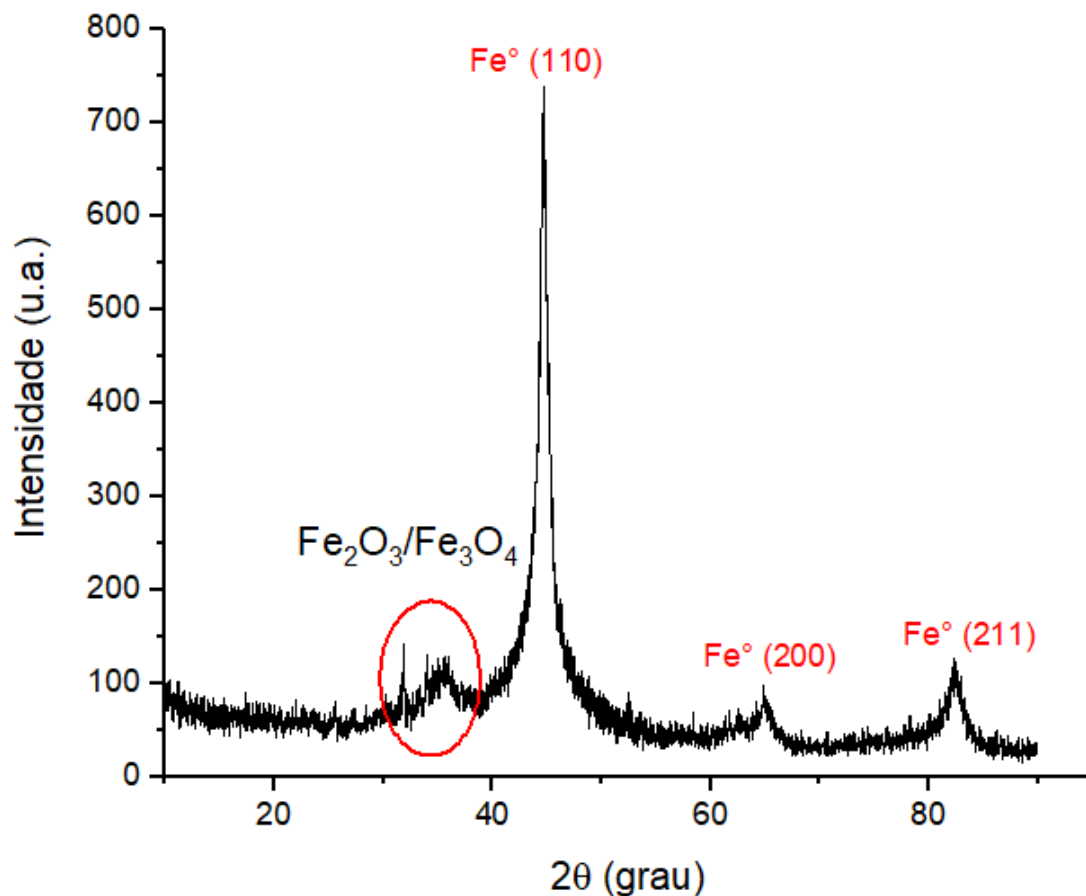
Os resultados a seguir referem-se à caracterização relativa e comparativa dos materiais catalíticos preparados conforme variações composicionais descritas na seção de materiais e métodos. Inicialmente são apresentadas para efeito de referência uma breve caracterização do nFVZ livre, e na sequência incorporadas às matrizes de alginato.

5.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Na Figura 17, é apresentado o resultado da análise de difração de raios X da amostra de nFVZ sintetizado, que evidencia picos intensos e estreitos, característicos de material com estrutura altamente ordenada e alta cristalinidade. De acordo com a ficha cristalográfica ICDD (#00-001-1252), a amostra apresenta picos característicos do ferro CCC (cúbico de corpo centrado) e grupo espacial $Im\bar{3}m$. O cristalito, calculado pela equação de Scherrer, foi de 5,13 nm.

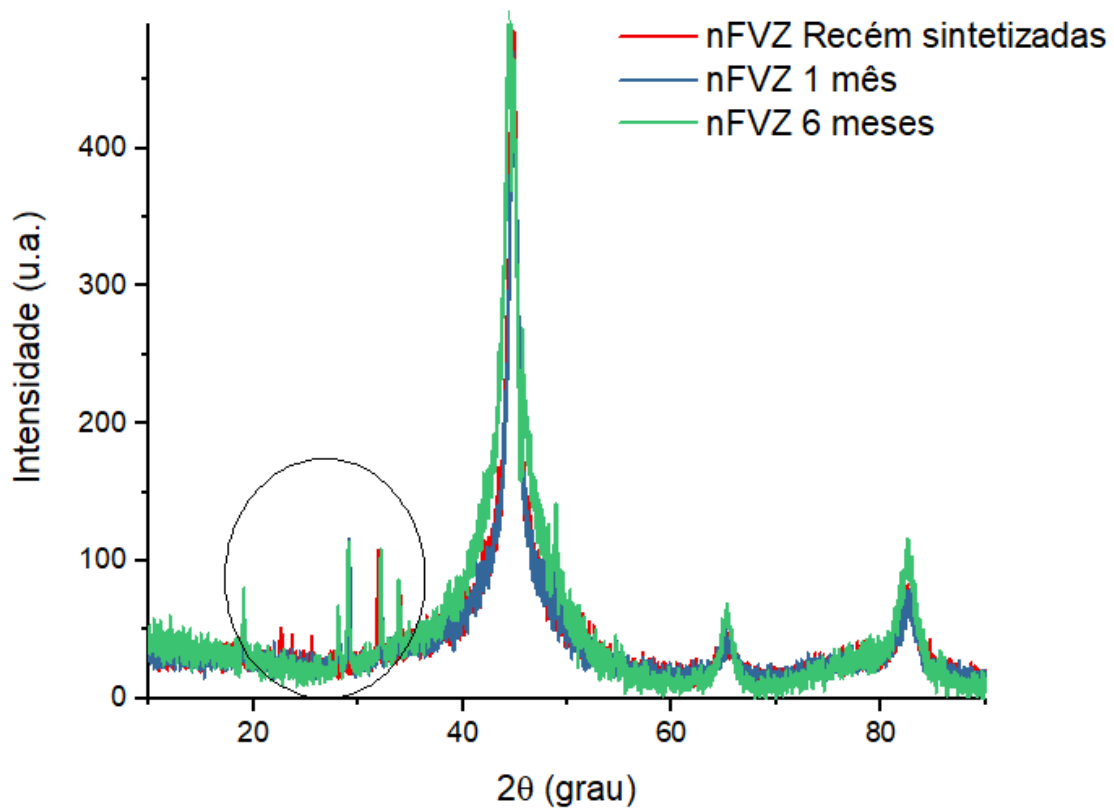
O pico intenso em $2\theta = 44,67^\circ$ seguido pelos picos em $65,02^\circ$ e $82,33^\circ$ refere-se à presença do Fe^0 (CHEKLI et al., 2016; QIAN et al., 2017, ELJAMAL et al., 2018). Os picos de baixa intensidade observados em 2θ igual a $31,74^\circ$ e $35,64^\circ$ são referentes a óxidos de ferro como magnetita (Fe_3O_4) e/ou maghemita ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) (CHEKLI et al., 2016; ELJAMAL et al., 2018). A baixa concentração de óxidos de ferro confirma a eficiência da síntese de nFVZs em atmosfera óxica.

Figura 17 – DRX das nFVZ sintetizadas em atmosfera óxica.



O envelhecimento das amostras de nFVZ promove a oxidação gradativa das nFVZ como pode ser observado no resultado do difratograma comparando a amostra recém-sintetizada e após o armazenamento no intervalo de 1 e 6 meses (Figura 18). Foi possível observar o surgimento de picos entre 20 a 35° referentes à oxidação do ferro metálico em óxidos de ferro como hematita/magnetita e lepidocrocita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\gamma\text{-FeOOH}$), sendo que tais conversões já foram reportadas na literatura (CHEKLI et al., 2016; XIONG et al., 2016). Outra característica observada foi o alargamento do pico em $2\theta = 44,67^\circ$ para a amostra de seis meses, evento típico do envelhecimento das nFVZ. Este resultado corrobora os estudos de Karabelli et al. (2008) e Üzümlü et al. (2008).

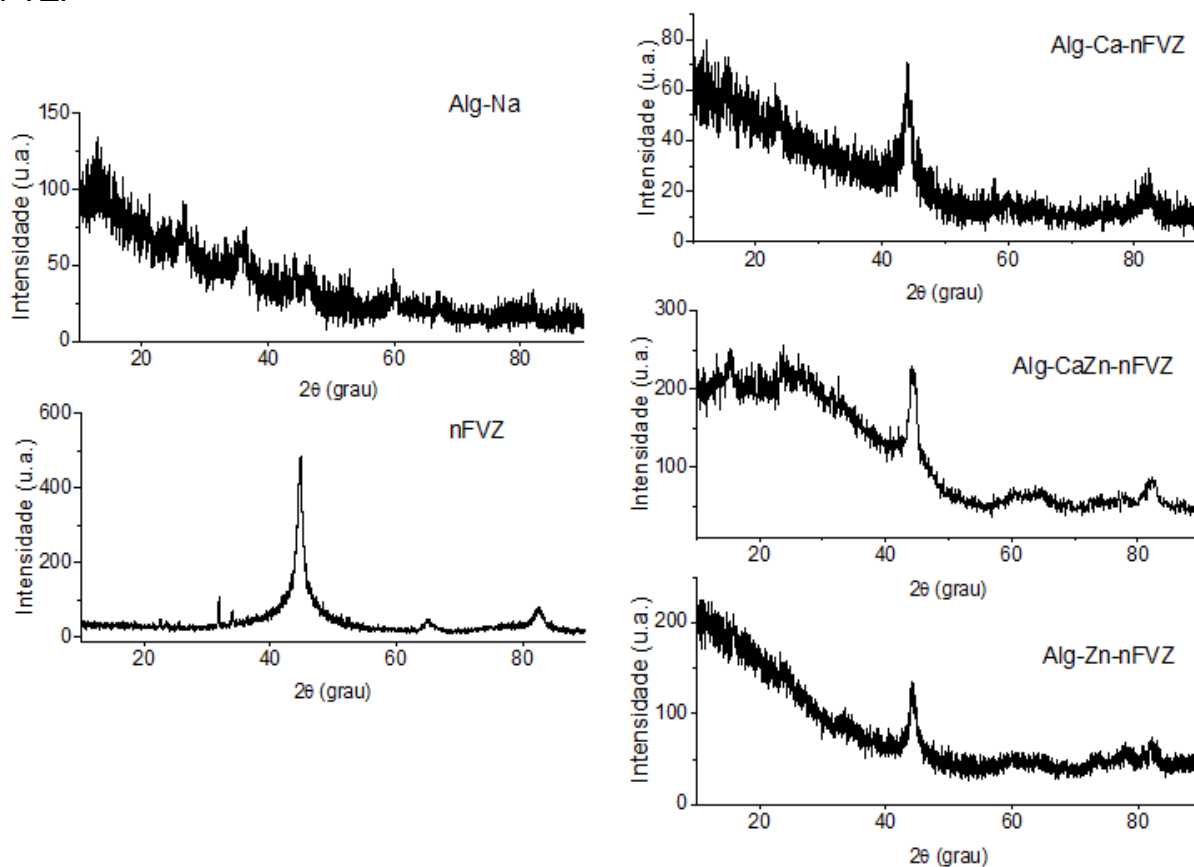
Figura 18 – DRX das nFVZ recém sintetizadas, armazenadas por um mês e seis meses.



Os resultados das análises de DRX para a amostra do polímero alginato de sódio, das nanopartículas livres e imobilizadas na matriz de alginato utilizando reticulante Ca^{2+} e Zn^{2+} são apresentados na Figura 19. O alginato de sódio comercial apresentou baixa cristalinidade (estrutura amorfa) contrastando com o material sintetizado, o qual apresentou alta cristalinidade. Apesar do significativo nível de ruído gerado a partir da matriz polimérica de alginato, foi possível identificar os picos principais de ferro zero nos entornos a 45° e 82°, para todas as amostras imobilizadas Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ

e Zn-Alg-nFVZ, sugerindo que as nFVZ foram convenientemente incorporadas pela matriz polimérica de alginato.

Figura 19 – Análises de DRX para a matriz de alginato antes e após a imobilização das nFVZ.

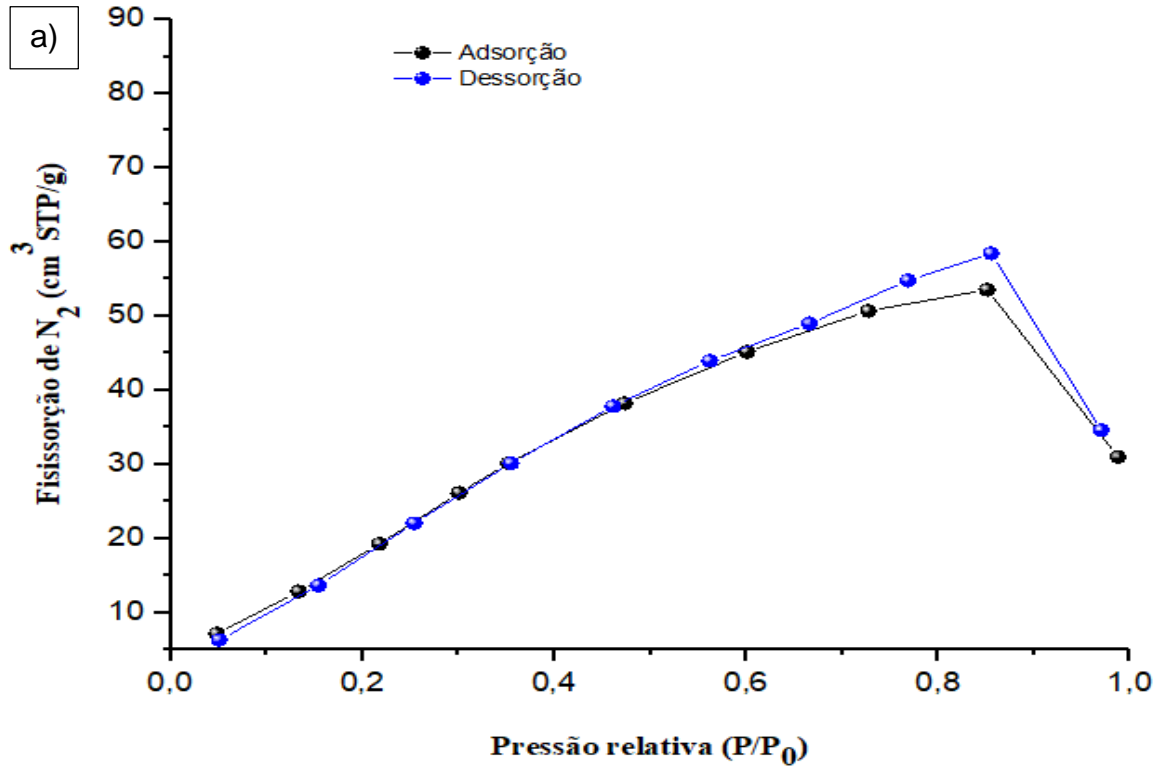


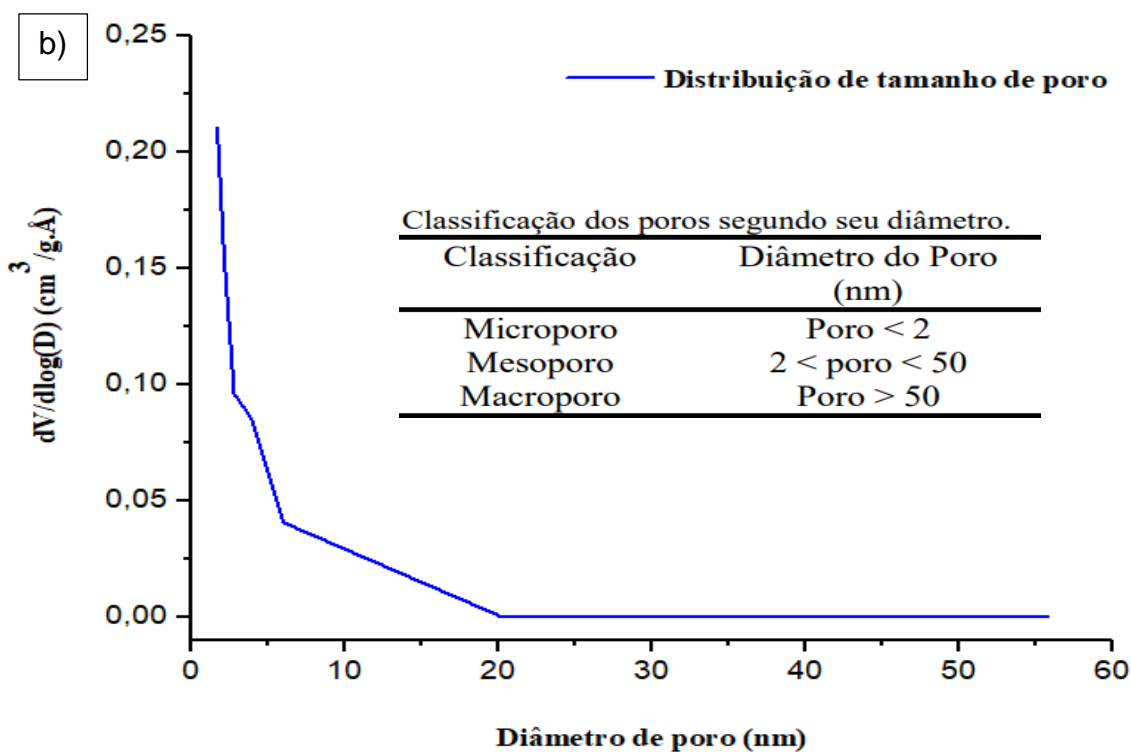
5.2.2 Propriedades texturais

O valor de área superficial específica foi determinado por isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 . Os resultados (Figura 20-a) se enquadram nas isotermas físicas de adsorção-dessorção do tipo IV baseadas na classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller). A área de superfície específica obtida foi de $60,39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com diâmetro médio dos poros de $1,66 \text{ nm}$ e volume de poros de $0,072 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Figura 20-b). A alta área superficial específica do nFVZ demonstrou que o material sintetizado possui alta capacidade de adsorção e o diâmetro médio dos poros se enquadra na classe de microporos, o que favorece a interação do substrato com a superfície do material catalítico, facilitando as reações. Geralmente a literatura faz menção de uma área superficial específica inferior ao valor obtido (ABD EL-LATEEF et al., 2018, MDLOVU et

al., 2018), no entanto Yang et al. (2007) obteve resultados similares aos obtidos neste estudo para nanopartículas de ferro.

Figura 20- Isotermas de adsorção / dessorção de N_2 para nFVZ.



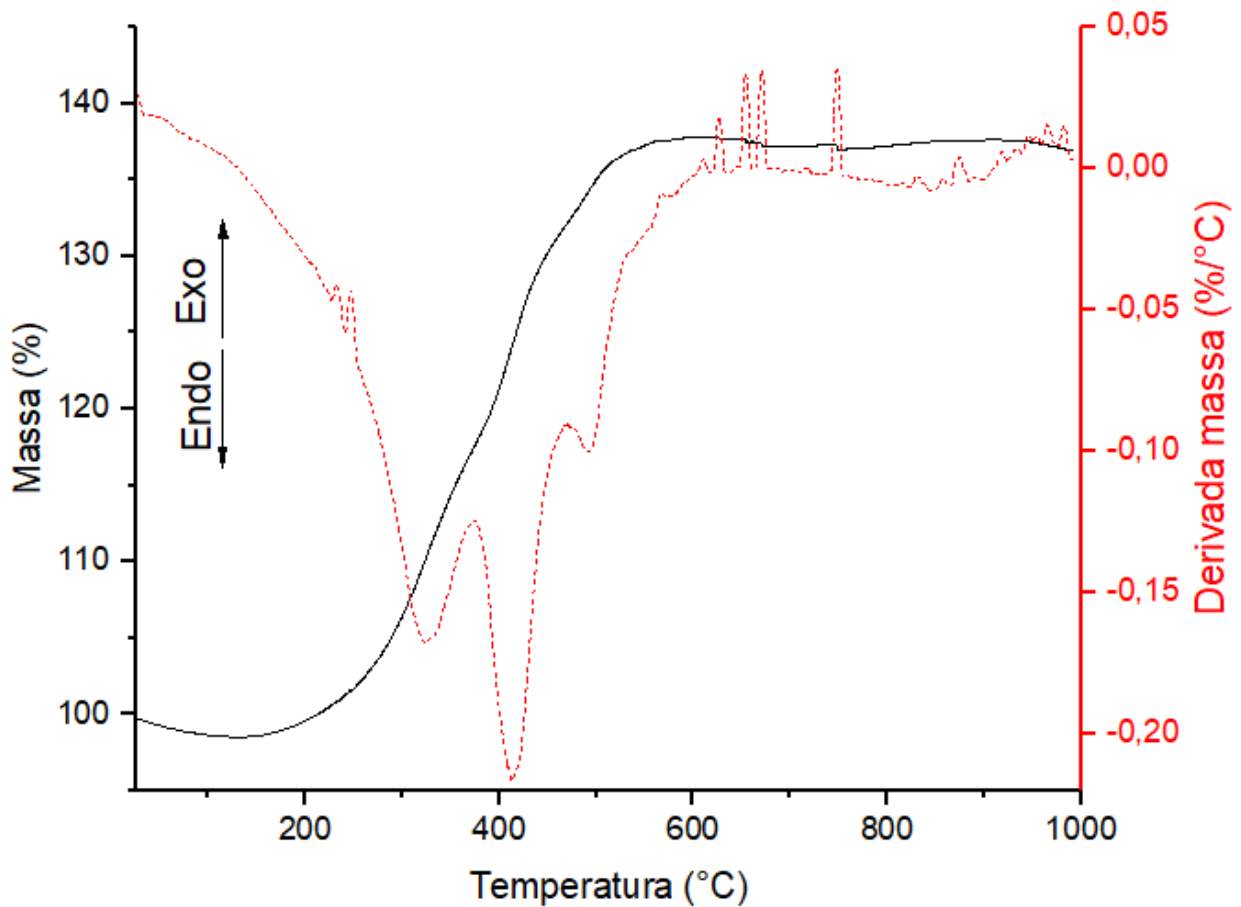


5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

O resultado da análise térmica para as nFVZ sem imobilização em atmosfera oxidante (Figura 21), permite avaliar um ganho de massa de aproximadamente 38 %, no intervalo de 180 a 590 °C, efeito que pode ser atribuído à oxidação do ferro elementar, originando óxidos de ferro como hematita e magnetita (Fe_2O_3 e Fe_3O_4).

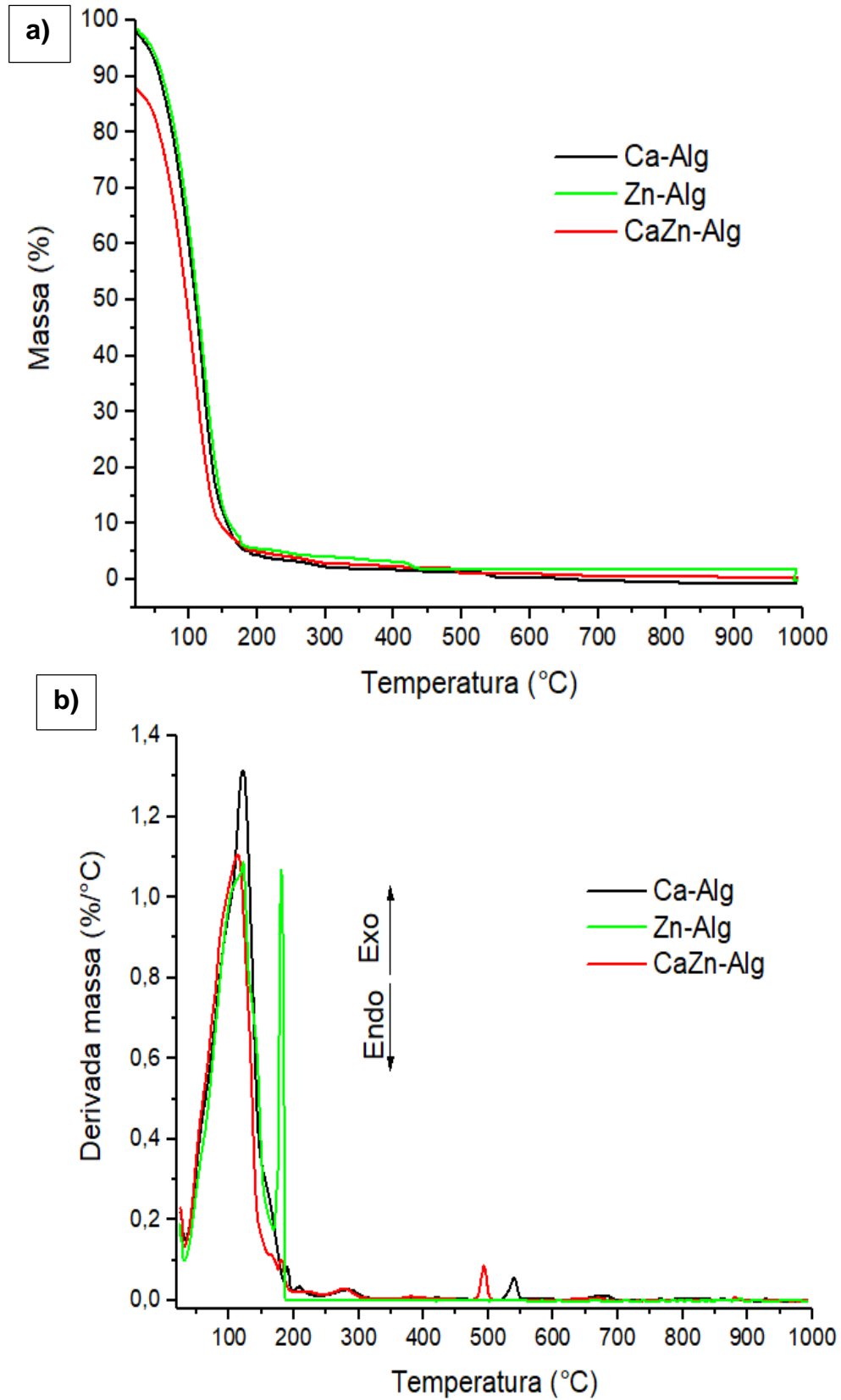
A curva DTA permite observar dois eventos rápidos representados pelos picos exotérmicos a 233 e 247 °C e três picos endotérmicos a 323, 413 e 492 °C respectivamente, provavelmente associados a oxidação da amostra. Na região de 565 a 1000 °C, observaram-se picos fracos e exotérmicos, provavelmente pela perda de massa e/ou instabilidade térmica da amostra neste intervalo de temperatura.

Figura 21 - Curva de TGA e DTA para a amostra das nFVZ sem imobilizar utilizando ar sintético.



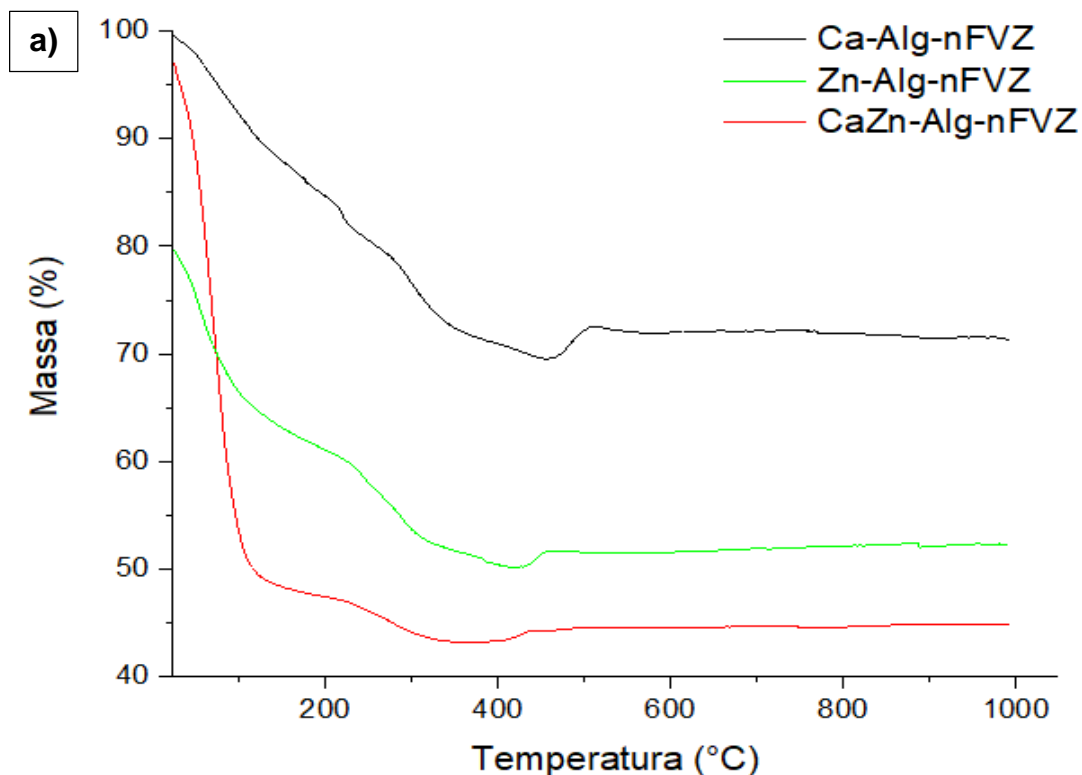
A Figura 22 permite uma análise para as esferas de Ca-Alg, CaZn-Alg e Zn-Alg, na qual é possível avaliar uma perda de massa de 93,6%, 82,51% e 92,13% respectivamente a 183 °C, podendo ser atribuída à dessorção de água fisicamente adsorvida e à remoção de água estrutural, condizendo com Etcheverry et al. (2017) e Larosa et al. (2018). A decomposição térmica ocorreu de forma semelhante para as três matrizes analisadas. Na curva DTA observar-se um pico exotérmico próximo a 100 °C para as três amostras e um pico exotérmico em torno de 180 °C para o Zn-Alg, sugerindo que a decomposição térmica desta amostra acontece por meio de duas reações que são parcialmente sobrepostas na curva TGA, referente possivelmente a desidratação e despolimerização do material. As amostras de Ca-Alg e CaZn-Alg possuem ainda um evento exotérmico a 278 °C referente a decomposição do polímero e um evento exotérmico em 494 °C para amostra de CaZn-Alg e 540 °C para amostra Ca-Alg, possivelmente referente a degradação da matriz polimérica.

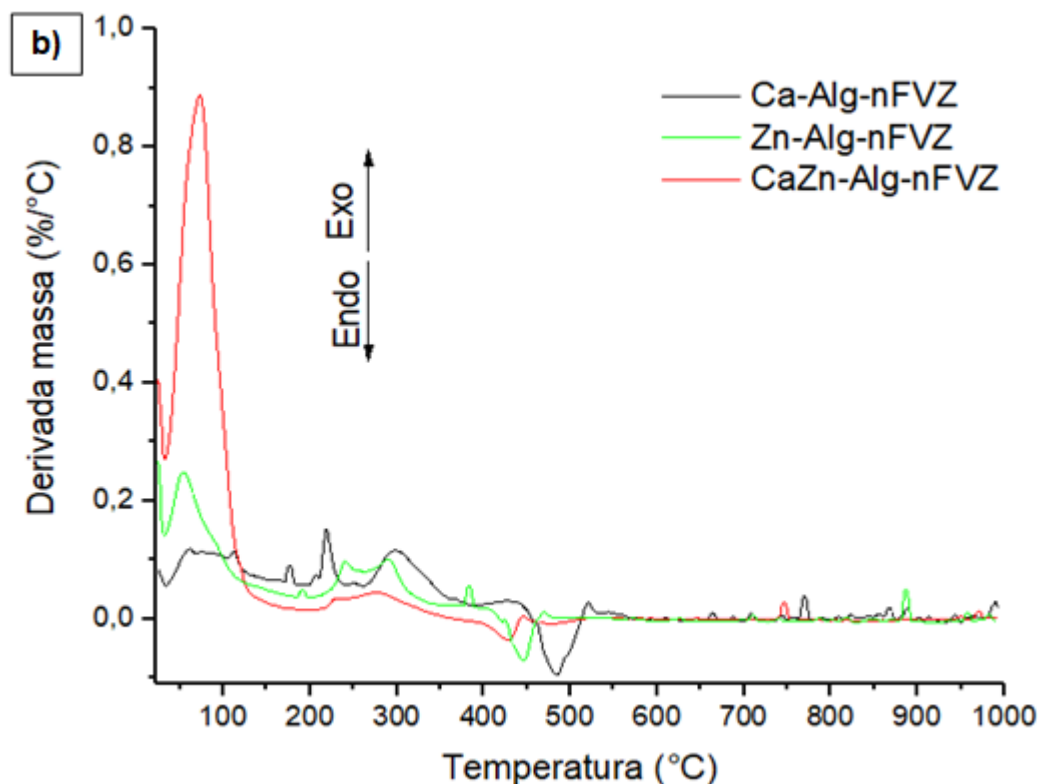
Figura 22 – Curva (a) TGA e (b) DTA para as esferas de Ca-Alg, Zn-Alg e CaZn-Alg utilizando ar sintético.



Na Figura 23-a, é possível observar uma alteração no perfil de degradação térmica das esferas catalíticas quando comparado com as esferas de alginato, devido a presença das nanopartículas. A amostra Ca-Alg-nFVZ exibiu uma perda de massa de 30 % a 458 °C possivelmente referente à remoção de água e degradação do alginato. Na sequência houve um ganho de massa de 3,0 % referente à oxidação das nFVZ imobilizadas. Em 540 °C este material volta a perder 1 % de massa, provavelmente ocorre a carbonização do material orgânico residual e na sequência tem-se uma estabilização térmica da amostra.

Figura 23 – Curva (a) TGA e (b) DTA das esferas contendo nFVZ imobilizado na matriz polimérica de alginato.





A amostra CaZn-Alg-nFVZ exibiu uma perda de massa de 49,5% a 190 °C, possivelmente este evento é referente à perda de água, em seguida ocorre novamente perda de massa de 6% em 380 °C, provavelmente devido à degradação do alginato, seguido por um ganho de massa de 1,33% a 420 °C referente à oxidação das nFVZ e, em seguida, se estabilizou a partir desta temperatura, até 1000 °C.

A amostra Zn-Alg-nFVZ exibiu uma perda de massa de 15 % a 120 °C, provavelmente referente à perda de água, seguido de uma perda de massa de 15% a 426 °C, provavelmente devido a degradação do alginato. Na sequência, ocorreu um ganho de massa 1,4 % a 420 °C referente à oxidação das nFVZ e estabilização a partir desta temperatura, até 1000 °C.

A curva DTG (Figura 23-b), permite avaliar um evento exotérmico representado pelo pico acentuado próximo a 75 °C para a amostra CaZn-Alg e menos intenso para a Zn-Alg, possivelmente relacionada a perda de água. É possível avaliar também pequenos eventos exotérmicos na região 175 a 385 °C, associados possivelmente a desidratação e decomposição da matriz polimérica. A amostra Zn-Alg-nFVZ se decompõem através de uma série de reações secundárias ou menores que ocorrem na matriz polimérica. Eventos endotérmicos são observados em 428 °C para a amostra

CaZn-Alg-nFVZ, 446 °C para a Zn-Alg-nFVZ e 484 °C para a Ca-Alg-nFVZ provavelmente associados a oxidação do material catalítico imobilizado.

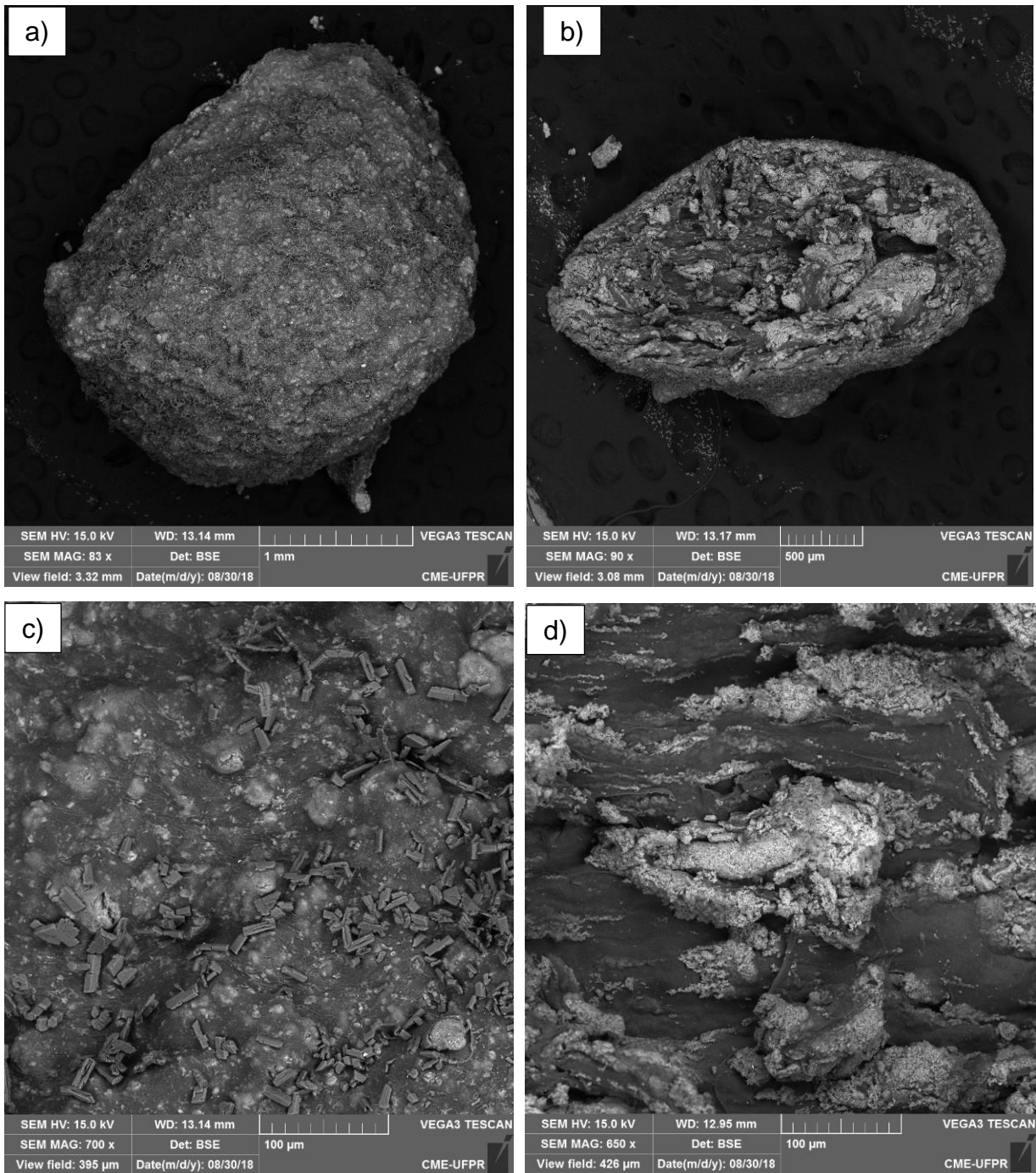
A presença da matriz polimérica melhorou a estabilidade térmica das nanopartículas de ferro elementar, além de suavizar a taxa de decomposição do alginato. O efeito da oxidação foi mais pronunciado para a amostra Ca-Alg-nFVZ, porém em uma temperatura mais elevada. Para a amostra CaZn-Alg-nFVZ a oxidação foi menos intensa, mas ocorre em uma temperatura mais baixas. A diferença nas massas residuais após a decomposição térmica indica que as amostras contendo as nFVZ apresentaram maior resíduo total em relação as esferas de alginato. Tais resultados corroboram os resultados de Malagurski (2018), que produziu nanocompósitos bimetálicos de alginato.

5.2.4 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV-EDS)

O microscópio eletrônico de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (EDS) foi utilizado para examinar as características estruturais (superficiais e espaciais) e a morfologia da superfície da esfera Ca-Alg-nFVZ, mapear os elementos presentes na amostra e determinar a porcentagem de metal na superfície do material (SIHN et. al. 2019).

A imagem da Figura 24-a permite avaliar que a esfera possui uma forma irregular com superfície áspera, granular e rugosa para a amostra. A imagem da Figura 24-b mostra que as esferas têm uma superfície macroporosa com característica mais heterogênea, possuindo alguns aglomerados típico das nFVZ. A imagem da Figura 24-c, mostra a heterogeneidade do tamanho do poro na esfera de alginato, pois a reticulação entre o Ca^{2+} e o alginato não é uniforme em toda a esfera. A Figura 24-d permite avaliar que, em algumas partes, o alginato de cálcio está bem aglomerado aprisionando mais nanopartículas nFVZ. Como existem várias áreas de maior densidade e possibilidade de aglomeração de nFVZ, a sua área superficial reativa diminui (BEZBARUAH, et. al. 2009).

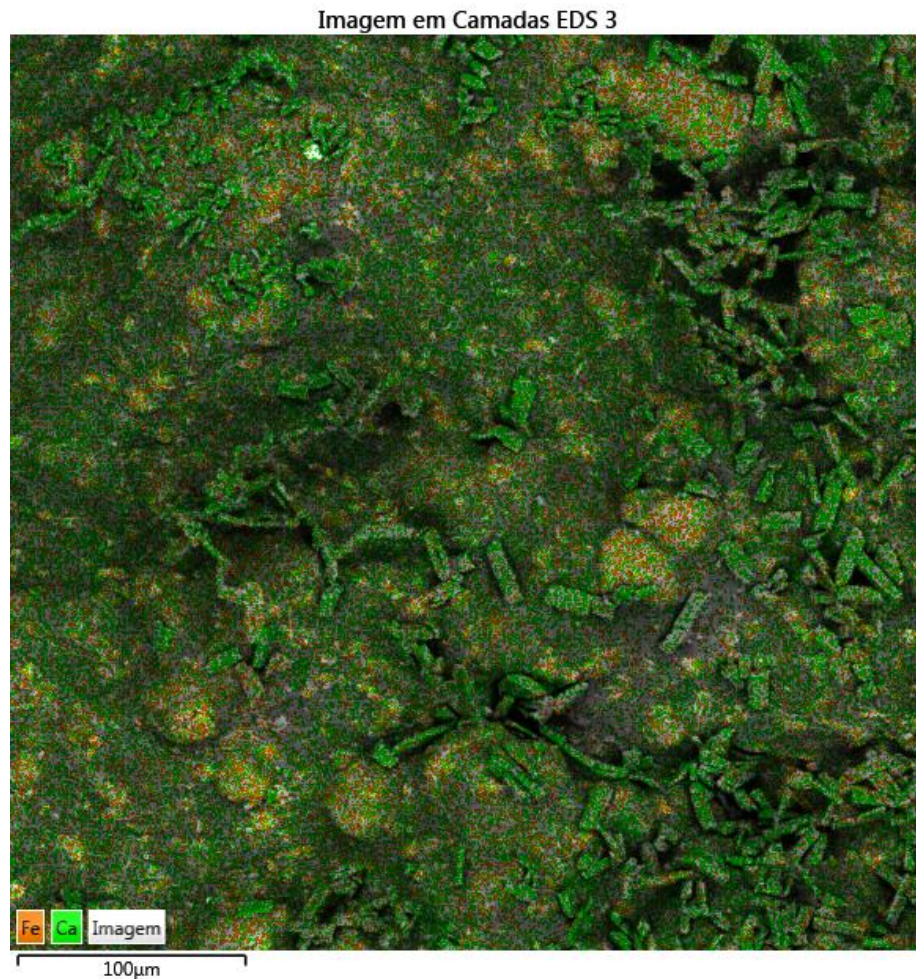
Figura 24 - Imagens de MEV da superfície da esfera Ca-Alg-nFVZ, com aumento de (a) 83x, (b) 90x, (c) 650x, (d) 700x.



O mapeamento (Figura 25) permite avaliar uma superfície heterogênea, contendo a presença do ferro em sua morfologia e uma quantidade acentuada de partículas de cálcio que não estão uniformemente dispersadas pela esfera. A imagem confirma alta aglomeração das nFVZ em algumas regiões da superfície e, em algumas partes o

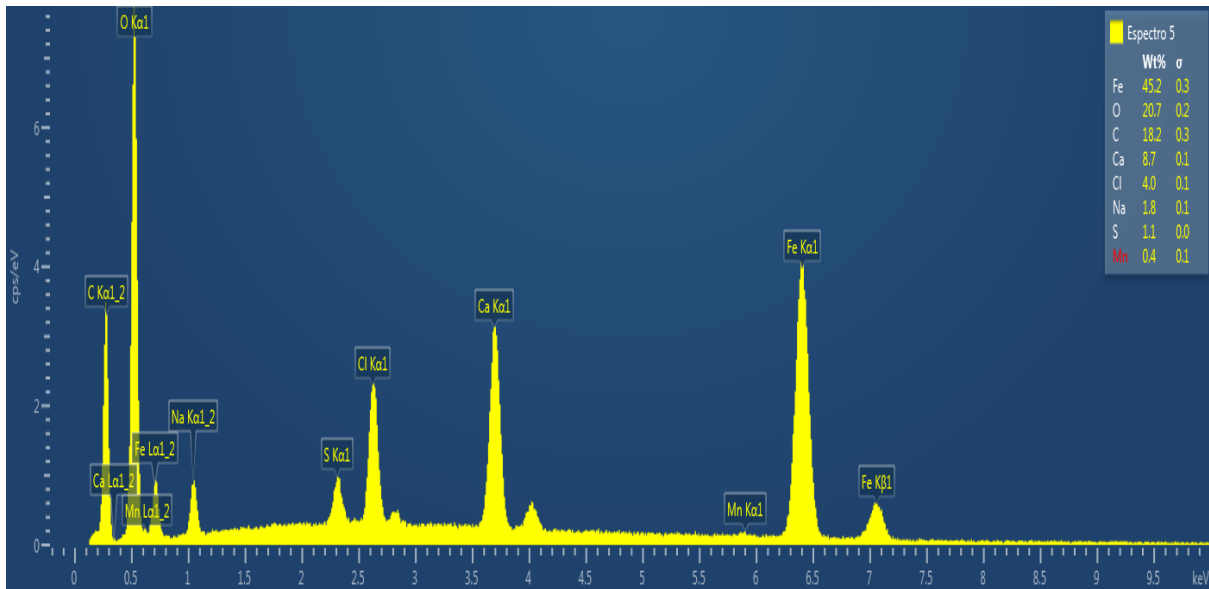
Ca-Alg formou-se densamente, havendo uma competição pelos sítios de ligação do alginato, o que contribui para a aglomerações de ferro.

Figura 25 – EDS em camada da superfície da esfera Ca-Alg-nFVZ.



Para confirmar a composição da esfera de Ca-Alg-nZVI, foi utilizado espectroscopia de energia dispersiva (EDS) representado na Figura 26. Os resultados da análise química quantitativa elementar, com base nos picos intensos obtidos de átomos detectados, confirmam a presença de ferro (45,2%), oxigênio (20,7%), carbono (18,2%), cálcio (8,7%) na superfície analisada, admitindo a imobilização das partículas nFVZ na esfera de alginato.

Figura 26 - Imagens mapeadas de EDS da esfera Ca-Alg-nFVZ.

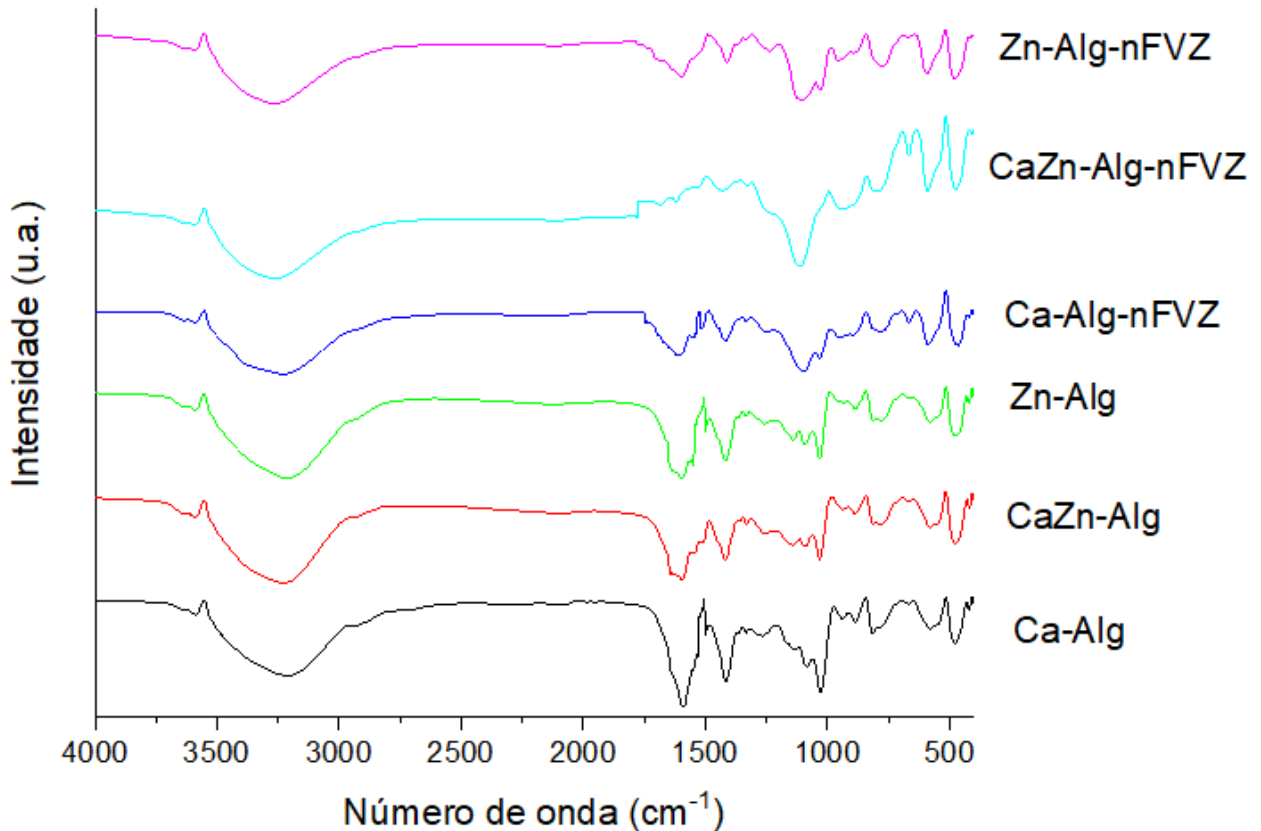


5.2.5 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 27 permite avaliar os perfis de infravermelho para as esferas de alginato e para as esferas contendo as nFVZ imobilizadas. A principal diferença entre os espectros de infravermelho é a mudança nas vibrações da ligação C-C e O-H, situado entre 1100 e 1030 cm^{-1} , provocada pelas ligações coordenadas entre os grupos orgânicos e o ferro elementar. As bandas mudam ligeiramente para números de onda mais baixos com significativo declínio de intensidade. Tais eventos podem ser justificados pelas interações entre grupos de superfície e nFVZ. Estes resultados concordam com Katuwavila et al. (2016), LV et al. (2017) e YI et al. (2018), autores que estudaram a imobilização de nFVZ na matriz de alginato.

A principal diferença para as esferas reticuladas com zinco quando comparada com as reticuladas com cálcio é a mudança nas vibrações de estiramento do grupo carbonila na região de 1610 cm^{-1} . Esta mudança provavelmente está relacionada à formação de ligações coordenadas entre os grupos carboxilato do alginato com os íons zinco, o que aumenta o caráter de ligação dupla de carbonilas carboxílicas causando sua mudança para maiores energias de estiramento (TAHA et al., 2008).

Figura 27 - Espectros de infravermelho para as esferas de alginato e esferas catalíticas.



A análise das amostras revelou uma banda próxima a 3240 cm^{-1} , correspondente ao estiramento das vibrações das ligações OH presentes na cadeia polimérica de alginato. As bandas intensas observadas em 1417 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} correlacionaram-se respectivamente às deformações axiais assimétricas e simétricas dos grupos $-\text{COO}-$ indicando a presença do grupo carboxílico no alginato. A banda em 1031 cm^{-1} foi relacionada ao movimento vibratório da ligação C-C. Os resultados corroboram os de Barreca et al. (2014) e Fernandes et al. (2018).

Fernandes et al. (2018) relatam que as bandas em 1417 cm^{-1} e 1617 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento de $-\text{COO}-$, grupo responsável em fazer as ligações com o cátion divalente para formar redes reticuladas tridimensionais de hidrogéis.

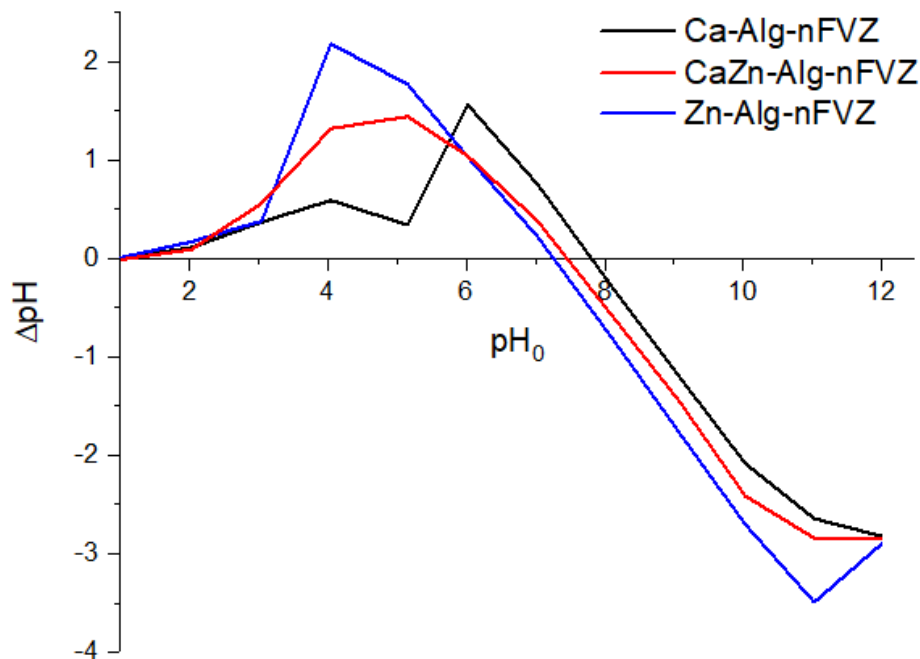
A faixa de $950\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ é atribuída aos sinais de impressão digital que formam a região anomérica atribuído às unidades urônicas presentes no alginato (SCHLEE et al., 2014; GUERRETTA et al., 2019).

5.2.6 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O efeito do pH influencia na adsorção e na atividade de oxirredução, devido à protonação ou desprotonação, fator que altera as características do efluente. Portanto, o pH_{PCZ} do material catalítico influencia diretamente na efetividade do tratamento visto que este consiste no ponto em que há uma neutralidade das cargas de superfície do material. Quando o pH da solução for inferior ao PCZ, haverá predominância de cargas positivas na superfície das esferas catalíticas e, quando o valor for superior, predominarão cargas negativas.

A literatura relata que o valor de pH_{PCZ} para as nFVZ é de cerca de 8,3 (SUN et al., 2006; SUN et al., 2013), e 7,2 para a matriz de alginato (NAGA BABU et al., 2018). Os valores obtidos neste estudo foram 7,80 para as Ca-Alg-nFVZ, 7,25 para a CaZn-Alg-nFVZ e 7,45 para a Zn-Alg-nFVZ (Figura 28). São valores similares aos encontrados na literatura, e a variação pode estar associada à presença do cátion reticulante e/ou interação das nFVZ.

Figura 28 - Ponto de carga zero para as esferas negras.



Os resultados indicam a presença de cargas positivas na superfície do material, por consequência a interação com cátions será favorecida quando o pH da solução for maior que o PCZ e a interação com ânions será favorecida quando o pH da solução for menor que o PCZ.

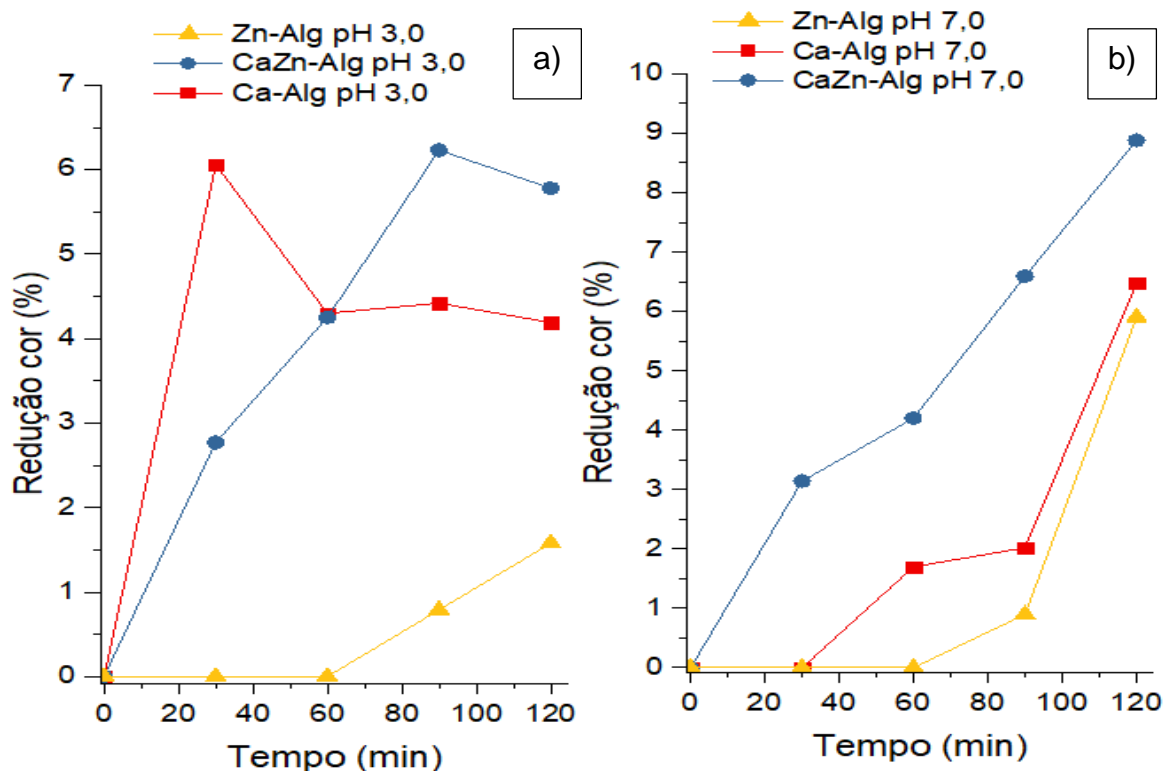
5.3 ESTUDO DE PROCESSOS ADSORTIVOS E CATALÍTICOS

Em função dos antecedentes bibliográficos relatarem significativas propriedades adsorptivas tanto para a matriz de alginato quanto para o ferro valência zero nanoestruturado, este último em função de sua elevada área superficial, considerou-se pertinente avaliar a colaboração de tais fenômenos de superfície comparativamente aos processos catalíticos.

5.3.1 Processos Adsorptivos de Matriz

Os hidrogéis de alginato obtiveram uma baixa adsorção (Figura 29), com taxas de descoloração inferiores a 10%, fato que pode ser justificado pela presença dos grupos carregados negativamente nos géis (grupos carboxilato). Estes grupos possuem uma atração eletrostática mais forte entre um soluto catiônico (como íons metálicos) e o hidrogel. Como o corante utilizado nos estudos possui característica aniônica, há uma certa repulsão, desfavorecendo assim a adsorção.

Figura 29 – Adsorção do corante RR 195 nas esferas de alginato em (a) pH 3 e (b) pH 7.

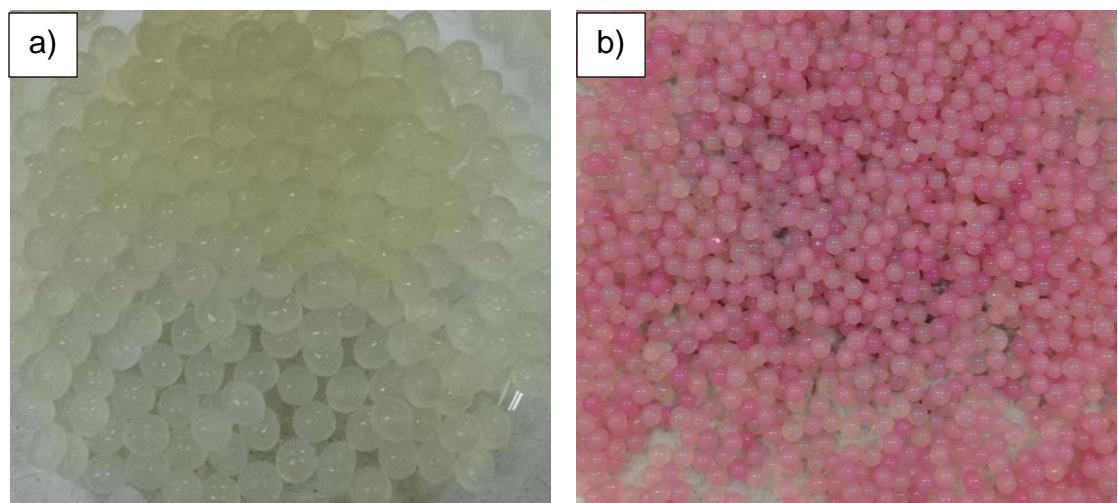


Condições: tempo reacional: 120 min; massa de esferas: 5,0 g; volume: 100 mL do corante vermelho reativo 195 com concentração de 250 mg L⁻¹, shaker a 150 rpm e 25 °C.

No entanto, pode ser analisado que o pH e o agente reticulante são fatores que influenciaram diretamente no processo. A difusão do corante através do hidrogel foi favorecida no pH 7, as esferas CaZn-Alg adsorveu 9%, apesar da pequena fração adsorvida, é possível supor que a utilização de dois cátions durante a reticulação proporciona um efeito sinérgico visto que para o pH 3,0, esta matriz também obteve um melhor resultado no intervalo de tempo estudado.

A matriz de Ca-Alg (Figura 30) também adsorveu o corante nos primeiros 30 minutos de reação em pH 3,0, mas o desorveu na sequência. O alginato de zinco foi o menos eficiente em ambos valores de pH, provavelmente pela diminuição na permeabilidade associada à reticulação mais completa fornecida por Zn^{2+} (JAY e SALTZMAN, 2009).

Figura 30 – Esferas de alginato (a) antes e (b) depois da adsorção do corante RR 195.



Fonte: Autor.

5.3.2 Processos Redox com nFVZ-Alg

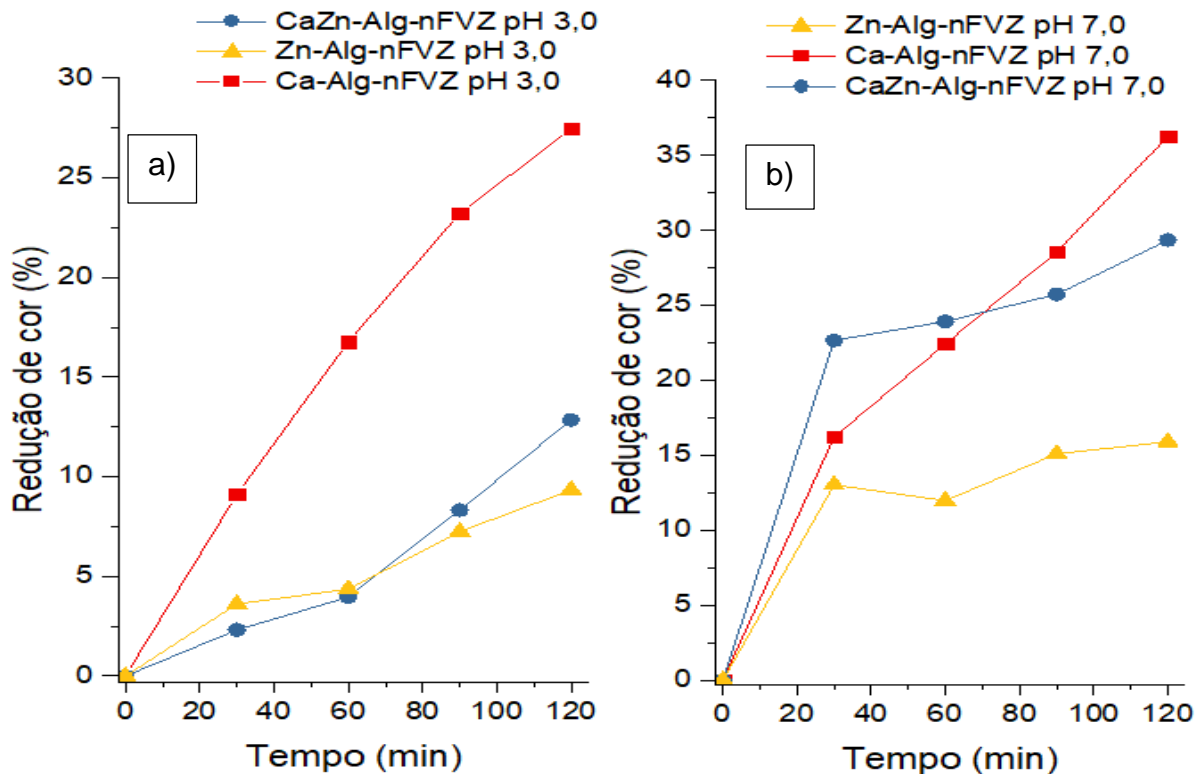
Com o objetivo de avaliar os processos catalíticos relacionados à degradação do corante, testes similares aos de estudos adsorptivos descritos na seção anterior foram realizados, porém com esferas contendo material catalítico. O gráfico (Figura 31) permite avaliar que houve redução de cor com resultados superiores ao obtidos nos ensaios adsorptivos, confirmando que a imobilização permitiu interações do efluente com as nanopartículas imobilizadas, lembrando que mecanismos de difusividade do poluente nos

hidrogéis é essencial para a reatividade das nFVZ imobilizadas, pois permite o contato direto promovendo as reações redox.

Huang e Zhihu (2002) relataram em seus estudos que a porosidade do alginato de cálcio permite a difusão do soluto nos hidrogéis, permitindo o contato com as nFVZ imobilizadas. Estes resultados podem ser comparados aos obtidos nesse estudo (Figura 30, onde as esferas catalíticas de alginato de cálcio obtiveram melhor desempenho em ambos valores de pH (3,0 e 7,0), quando comparada às demais esferas, evidenciando que esta matriz permitiu uma interação maior entre as nFVZ e a molécula de corante constituinte do efluente.

No entanto, se analisarmos os resultados somente no pH 7,0, as esferas de CaZn-Alg-nFVZ proporcionaram uma descoloração de 22% comparado a 16% das esferas de Ca-Alg-nFVZ no mesmo intervalo de reação (30 minutos), sugerindo inicialmente que a junção de dois cátions promove um efeito sinérgico na matriz para as reações em curto intervalo de tempo.

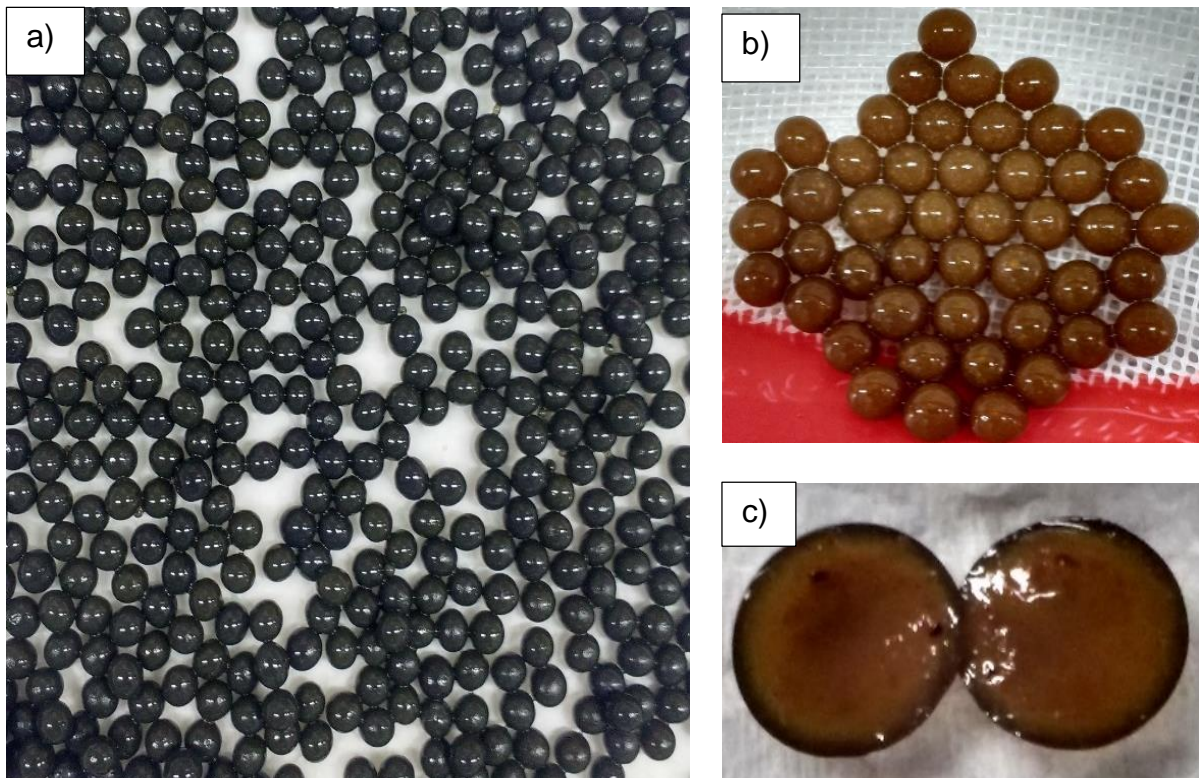
Figura 31 – Avaliação da descoloração do corante RR 195 por esferas catalíticas em (a) pH 3 e (b) pH 7.



Condições: Agitação em shaker a 150 rpm e 25 °C; tempo reacional: 120 min; massa de esferas: 5,0 g contendo 1% de nFVZ imobilizado; volume: 100 mL do corante vermelho reativo 195 com concentração de 250 mg L⁻¹.

Nas Figuras 32 (a) e (b), foi possível observar que, após os tratamentos catalíticos, ocorre uma mudança na coloração das esferas, de negro para marrom, indicando a oxidação das nanopartículas imobilizadas. Sendo possível observar também que as esferas não sofreram deformações em sua estrutura física.

Figura 32 - Esferas contendo nFVZ imobilizadas em alginato (a) antes (b) depois do tratamento fotocatalítico (c) Corte transversal.



Fonte: Autor.

Outro fato interessante foi observado ao realizar um corte na seção transversal na esfera Ca-Alg-nFVZ (Figura 32-c), o seu interior possuía uma coloração marrom e uma fina película de coloração negra, sugerindo que uma baixa fração de nanopartículas foi incorporada na matriz. Diante disso, novos estudos foram desenvolvidos com o intuito de definir qual a quantidade máxima de nanopartículas poderia ser imobilizada sem comprometer a estrutura da matriz polimérica, levando em consideração que a massa de material catalítico influencia diretamente na descoloração do corante RR 195.

Outro detalhe pertinente observado foi que a imobilização das nanopartículas não interferiu nas propriedades magnéticas, como pode ser observado na Figura 33, onde as esferas com maior concentração de nanopartículas imobilizadas se alinham em torno da

barra magnética, formando linhas de campo magnético. Esta ocorrência é muito importante para a separação das esferas em reatores catalíticos de grande escala, pois facilita na remoção do catalisador na etapa final.

Figura 33 – Esferas de Ca-Alg contendo nanopartículas imobilizadas formado campo magnético em torno da barra magnética.



Fonte: Autor

5.3.3 Efeito da Razão Mássica de nFVZ Imobilizadas na Matriz de Alginato de Cálcio.

As primeiras esferas contendo nanopartículas imobilizadas, continham 1 % de massa nFVZ. Diante dos resultados obtidos nos processos redox, decidiu-se por aumentar a massa de nFVZ imobilizada sem comprometer a estrutura da matriz polimérica, avaliando o efeito sobre a descoloração do corante RR 1995. Diante disso, os novos estudos inseriram de 2 a 10 % de massa de nFVZ na solução de alginato de sódio seguindo o mesmo procedimento descrito na seção 3.4.

No entanto, foi observado que, para valores acima de 5 % em massa de nFVZ, a viscosidade da solução de alginato aumentava significativamente, dificultando o

escoamento na etapa de gotejamento. Diante disso, foi adotado o valor máximo de 5 % para sequência dos estudos.

5.3.4 Planejamento Fatorial Aplicado à Avaliação da Reatividade de Esferas de Alginato de Cálcio Contendo Material Catalítico

Com o objetivo de avaliar a reatividade direta do material catalítico imobilizado nas esferas de alginato de cálcio, um delineamento experimental fundamentado em planejamento fatorial de experimentos foi conduzido para avaliação dos efeitos das variáveis independentes pH (X_1) e massa de esferas (X_2) sobre a variável dependente descoloração medida através da redução da absorbância relativa no $\lambda_{\text{máx}}$ em 542 nm.

A Tabela 9 permite avaliar os valores reais, codificados e as respostas, em cuja análise, notou-se que as duas variáveis utilizadas, influenciam diretamente na resposta. Os valores para os efeitos de pH e massa indicam que quanto menor for o pH e maior for a massa de esferas, mais significativa a descoloração

Tabela 9 - Matriz do planejamento fatorial aplicado à avaliação da reatividade de esferas de Ca-Alg contendo material catalítico imobilizado.

Ensaio	Níveis codificados		Valores reais		Redução de Absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$ 542 nm)
	X_1	X_2	pH (X_1)	Massa de esferas contendo 5% de nFVZ imobilizada (X_2)	R (%)
1	-1	-1	3,0	3,0 g	22,5
2	+1	-1	7,0	3,0 g	6,0
3	-1	+1	3,0	7,0 g	60,4
4	+1	+1	7,0	7,0 g	48,8
5	0	0	5,0	5,0 g	40,5
6	0	0	5,0	5,0 g	40,9
7	0	0	5,0	5,0 g	40,1

Condições: Agitação em shaker a 150 rpm e 25 °C; tempo reacional: 120 min; esferas contendo 5% de nFVZ imobilizada; volume: 100 mL do corante vermelho reativo 195 com concentração de 250 mg L⁻¹.

De acordo com a Tabela 9, observou-se que o ensaio 3 (pH 3,0 e 7,0 g de esferas) apresentou a melhor descoloração. A análise estatística foi realizada com o auxílio do

programa Statgraphics Plus 5.1, o qual possibilitou o estudo das significâncias dos efeitos observados em relação às variáveis analisadas.

A Tabela 10 apresenta os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o nível de significância atribuído a cada parâmetro. Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre a descoloração catalítica do corante pelas esferas de Ca-Alg-nFVZ, foram considerados mais significativos, para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), os fatores em negrito e marcados com asterisco (*).

Tabela 10 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável descoloração.

Fatores	Efeitos	Erro efeitos	t_{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro coeficiente
Média*	36,88	± 0,10	368,8	0,0001*	36,88	± 0,05
X₁: pH*	-14,05	± 0,28	-50,18	0,0004*	-7,025	± 0,14
X₂: massa esferas*	40,35	± 0,28	144,1	0,0000*	20,17	± 0,14
X₁ X₂	2,45	± 0,28	8,75	0,0115*	1,225	± 0,14

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$). $t_{\text{tab}} 0,05;3 = 3,182$

A partir da inspeção dos dados da Tabela 10, verificou-se que o experimento apresenta um perfil com interação altamente significativa entre as variáveis independentes e todos os efeitos principais estatisticamente significativos (pH e massa esferas) a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Com base nos respectivos coeficientes foi gerada a Equação 39 que explica matematicamente como cada variável afeta a descoloração do corante vermelho reativo 195.

$$\text{Descoloração (\%)} = 36,88 - (7,025 \times X_1) + (20,17 \times X_2) + 1,225 X_1 X_2 \quad (39)$$

Como é de interesse a utilização da Equação 39 como modelo para fins preditivos e interpretativos, foi realizada a análise para verificar o ajuste da mesma com auxílio de Análise de Variância (ANOVA) (NETO, SCARMÍNIO, BRUNS; 2002) estando os resultados apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise de variância para a descoloração.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F _{calc}
Modelo	3	1831,5	610,5	42,7
Resíduos	4	57,1	14,27	
Falta de ajuste	1	57,2	57,2	
Erro puro	2	0,07	0,035	
Total	6	1888,6		

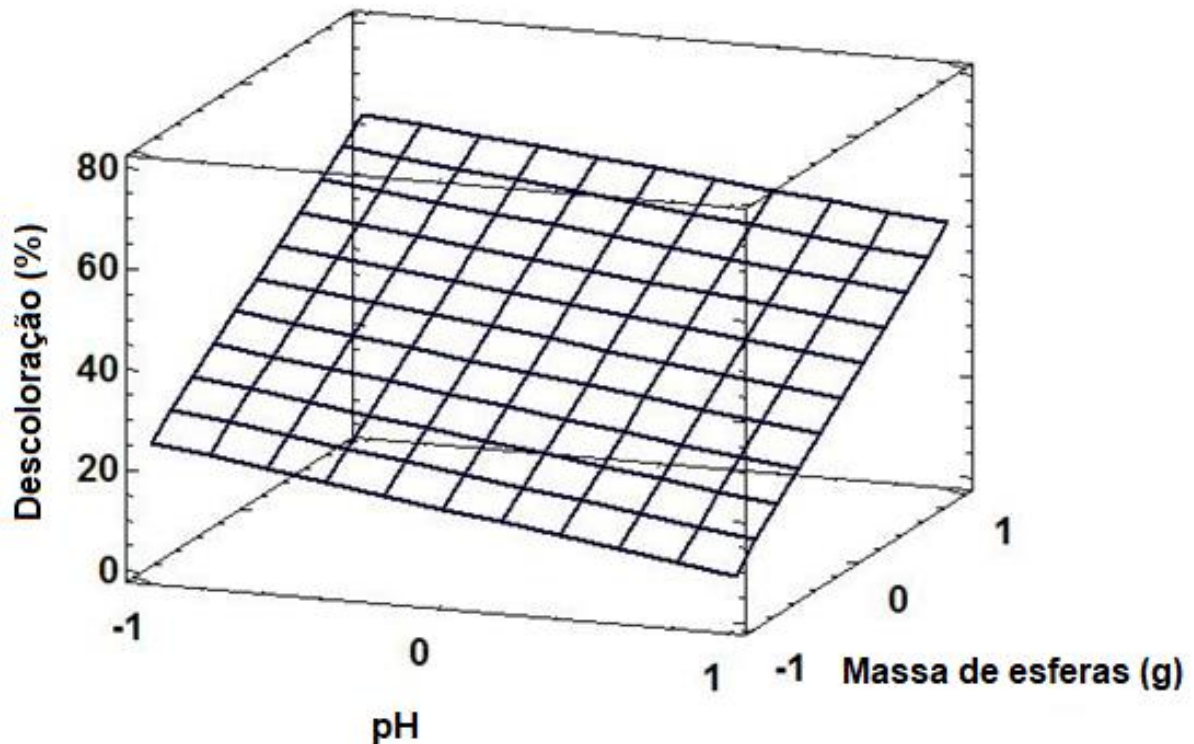
$R^2=96,97$; $F_{tab} 0,05;3;4 = 6,59$

GL = Grau de Liberdade; SQ = Soma dos quadrados; QM = Quadrado Médio; F_{calc} = F calculado.

Verificou-se, com 95% de confiança, que o modelo é satisfatório, pois aproximadamente 97% (R^2) de variação em torno da média pode ser explicada pelo modelo. De outro modo, o valor de F_{calc} foi superior ao valor de F_{tab}, demonstrando que uma regressão envolvendo as variáveis do estudo pode ser considerada significativa e adequada para ser utilizada para fins preditivos (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978).

Atendido tais requisitos, o software Statgraphics 5.1 Plus foi utilizado para gerar a superfície de resposta ilustrada pela Figura 34, útil para interpretação relativa do modelo. Observa-se uma inclinação acentuada e positiva ao longo do eixo atribuído à variável massa de esferas Ca-Alg-nFVZ (X_2) e negativo em relação ao eixo da variável pH (X_1). Tal perfil corrobora a elevada interação destes fatores constante na Tabela 9, sugerindo que uma elevação da área superficial e reacional disponível combinada com o pH mais ácido (3,0) favorecem reações catalíticas.

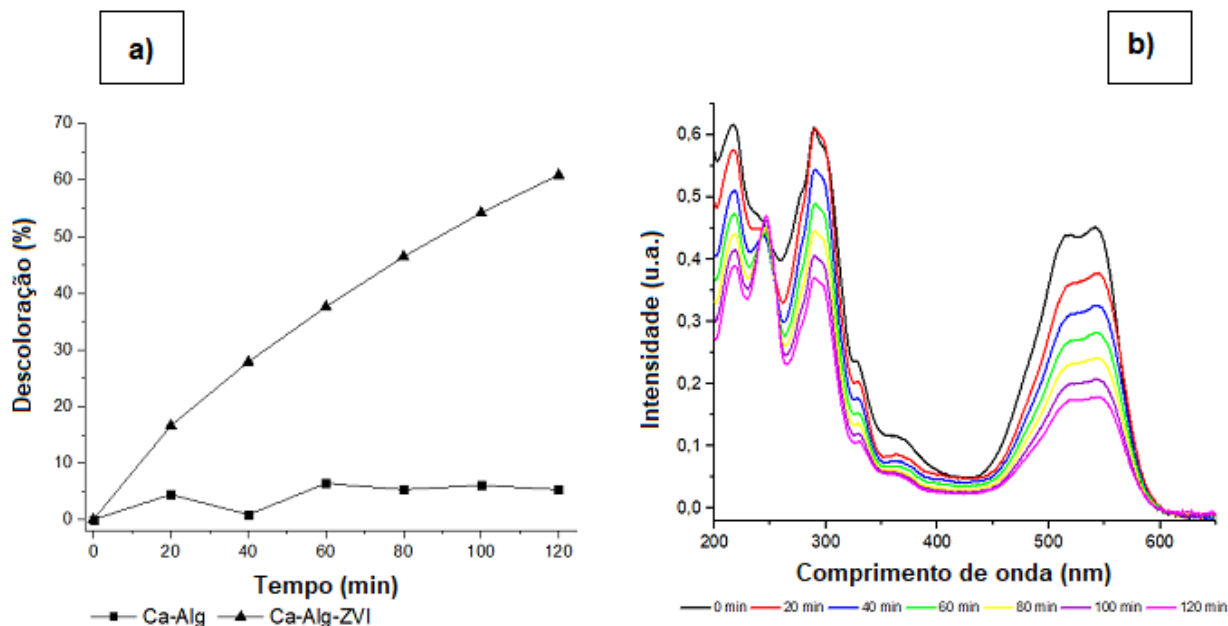
Figura 34 - Superfície de resposta gerada para avaliar o efeito das variáveis pH e massa de esferas de Ca-Alg-nFVZ sobre a descoloração do corante vermelho reativo 195.



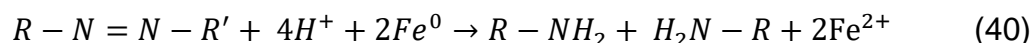
5.3.5 Processos Redox com nFVZ-Alg em Condição Otimizada

Um novo ensaio catalítico foi realizado empregando as esferas catalíticas contendo 5 % de massa de nFVZ e condições otimizadas previamente definidas pelo planejamento experimental da seção 4.3.4 (pH 3 e 7,0 g de esferas). Resultados preliminares revelaram eficiências da ordem de 61 % de descoloração do corante RR 195 com 120 minutos de reação (Figura 35-a). Entretanto, como observado na Figura, a inclinação da reta sugere que eficiências superiores poderiam ser obtidas com a elevação do tempo reacional.

Figura 35 – (a) % Descoloração do corante vermelho reativo 195 por Ca-Alg-nFVZ em condições otimizadas (pH 3,0 e 7,0 g de esferas); (b) Varredura espectral.



A Figura 35-b permite avaliar uma redução na área espectral do corante, provavelmente devido a clivagem do grupo azo de acordo com a Equação 40, o que promoveu a descoloração da solução e, por consequência, uma redução na banda de absorbância máxima situada em 542 nm.



Porém, não foi capaz de promover degradações mais efetivas dos compostos aromáticos da estrutura do corante uma vez que pode ser ainda observada mesmo após 120 minutos de tratamento, absorções e bandas típicas na faixa espectral de 215 a 365 nm, o que condiz com a literatura, a qual relata que o sistema permite uma rápida descoloração de corantes do tipo azo, mas não a sua mineralização (NAM e TRATNYEK, 2000; SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005).

5.3.6 Cinética de Descoloração do Corante Vermelho Reativo 195

O modelo cinético é um fator importante para descrever a etapa de controle de velocidade na descoloração do corante. Diante disso, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de ordem zero, primeira ordem e de segunda ordem (Tabela 12).

Tabela 12 - As constantes de velocidade de primeira ordem, segunda ordem, ordem zero e coeficiente de correlação (R^2).

Modelo cinético	Primeira ordem	Segunda ordem	Ordem zero
R^2	0,9979	0,9873	0,9688
K	128,72 (min^{-1})	-35,24 ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	196,9 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)

O modelo cinético de primeira ordem foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais, com coeficiente de correlação de 0,9979. Este resultado condiz com a literatura (FREITAS et al., 2008; He et al., 2013; YI et al., 2018), onde é mencionado que o modelo cinético mais usual para processos de oxirredução possui relação linear entre $\ln(C/C_0)$ e o tempo (Equação 41).

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt, \text{ (plot: } \ln(C/C_0) \text{ vs. } t) \quad (41)$$

Onde: C_0 e C são as concentrações inicial e final do corante (mg L^{-1}); k é a constante de velocidade de primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de reação (min).

Este modelo assume que a cinética de reação só depende da taxa de remoção do corante visto que a concentração de Fe^0 se encontra no estado estacionário em relação ao corante azoico.

Segundo YI et al., (2018) o processo catalítico ocorrido nas esferas de Ca-Alg-nFVZ é composto de vários passos determinantes da velocidade, como (I) difusão dos solutos para a superfície externa do adsorvente; (II) movimento dos solutos da superfície adsorvente para os poros e locais interiores; (III) adsorção dos solutos nos locais ativos das partículas de nFVZ; (IV) reação dos solutos para formar o produto adsorvido; e (V) finalmente a dessorção dos solutos e subprodutos da superfície. O passo mais lento determina a taxa da reação.

5.3.7 PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA DO TIPO FENTON

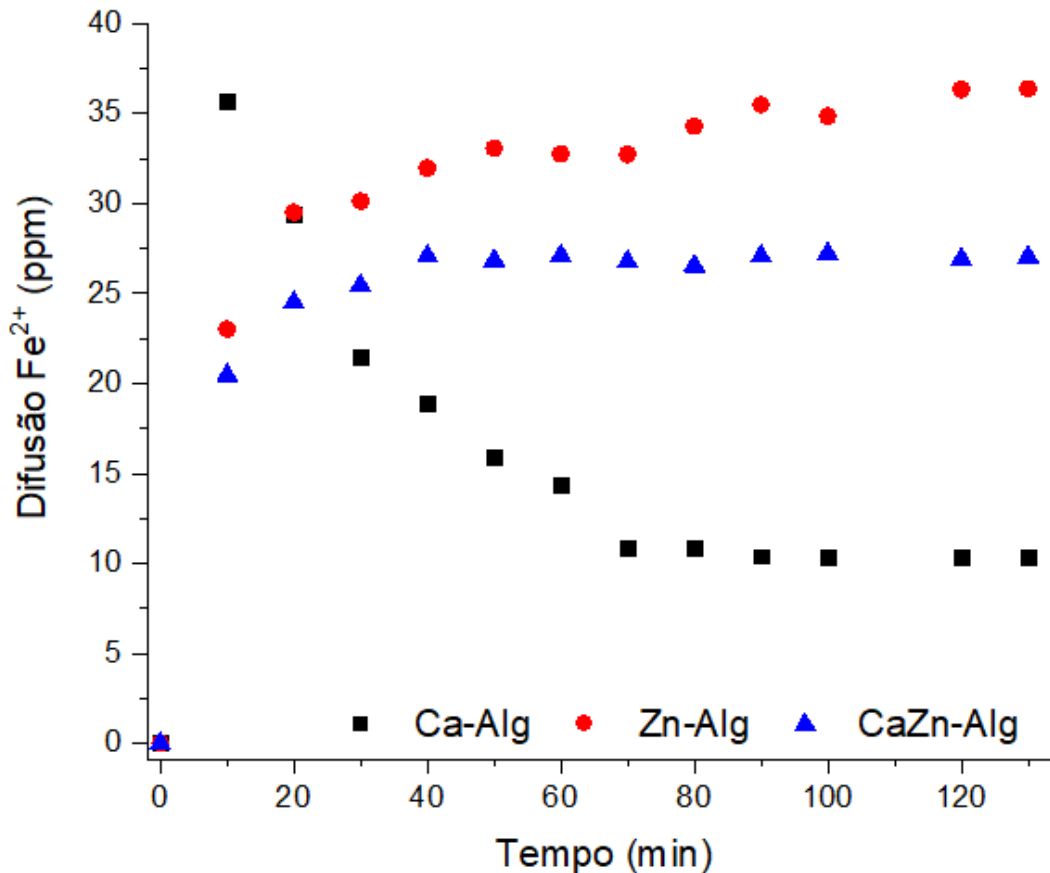
5.3.7.1 Lixiviação de Fe^{2+}

As matrizes de alginato possuem propriedades de liberação do material imobilizado, no entanto alguns trabalhos relatam que, em condições ácidas, a liberação ocorre em um curto período de tempo. A presença de ácido induz a troca rápida dos íons divalentes para produzir o ácido algínico protonado. Esta transformação reduz o grau de

reticulação dentro da matriz e por consequência a capacidade de liberação reduzida do material imobilizado (TAHA et al., 2008). Diante disso, vários estudos são realizados para modificar a matriz de alginato, dentre estes, o uso de outros cátions como o Zn^{2+} ou a junção de dois contra íons como o Ca^{2+} e Zn^{2+} em uma mesma estrutura para obter uma matriz polimérica mais resistente e prolongar a liberação do material imobilizado de forma mais estável.

Baseado nestes conceitos, os estudos de lixiviação dos íons ferrosos foram realizados com o alginato reticulado com os cátions de cálcio e zinco isolados e na proporção 4: 1 (Ca^{2+}/ Zn^{2+}) de acordo com a literatura. Na Figura 36 é possível avaliar os resultados obtidos. A matriz Ca-Alg liberou aproximadamente 35 mg L^{-1} de íons ferrosos em 10 minutos de teste, sendo a mais rápida para a liberação, quando comparada as demais matrizes, corroborando com a literatura. Já a matriz de Zn-Alg liberou 23 mg L^{-1} no mesmo intervalo de tempo. Tais resultados condizem com a literatura, que reporta que estruturas reticuladas com zinco possuem capacidade de liberação mais vagarosa (AIEDEH et al., 2007). A combinação de zinco e cálcio na mesma estrutura promoveu uma taxa de liberação menor, da ordem de $20,45\text{ mg L}^{-1}$ em 10 minutos, este resultado pode ser considerado o mais adequado para reações do tipo Fenton.

Figura 36 - Perfis de liberação dos íons ferrosos das microesferas M-Alg-nFVZ reticuladas com íons cálcio e zinco isolados e na proporção 4: 1 (onde $M=Ca^{2+}/Zn^{2+}$).



As nFVZ imobilizadas são passivas de oxidação, fato que permite a lixiviação dos íons Fe^{2+} para o meio, promovendo um meio alternativo para a condução das reações de Fenton homogêneas, tendo como vantagem o controle da concentração de íons ferrosos percolados para o meio, fator decisivo para controle e eficiência do processo.

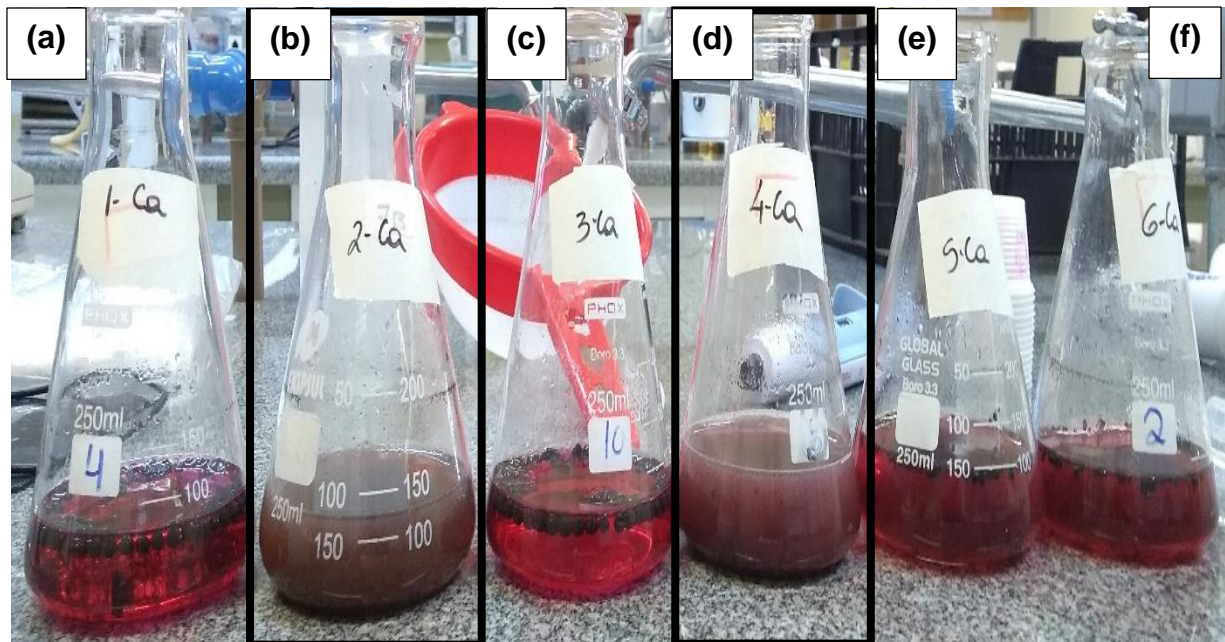
5.3.7.2 Ensaio Catalítico com Peróxido de Hidrogênio

Os ensaios foram conduzidos considerando a concentração de Fe^{2+} liberado pela matriz, seguindo uma razão molar estequiométrica 1:1, 1:5 e 1:10 [Fe^{2+}/H_2O_2].

A esfera CaZn-Alg-nFVZ gerou a melhor resposta na liberação dos íons ferrosos, no entanto, para efeitos comparativos, os ensaios seriam conduzidos separadamente com as três esferas catalíticas (Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ) combinadas com peróxido de hidrogênio no sentido de promover reações do tipo Fenton, como reportado em literatura (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005). Porém, ao realizar os testes com as esferas Ca-Alg-nFVZ, notou-se que o peróxido de hidrogênio, mesmo

na menor concentração testada 1:1 $[\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2]$ promoveu a corrosão da matriz polimérica. Mas foi na concentração 1:10 $[\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2]$, que se observou um efeito corrosivo acentuado, o que causou uma lixiviação descontrolada dos íons ferrosos para o meio, resultando numa rápida formação de lodo (Figura 37-b; d). Resultados semelhantes foram obtidos por Bokare e Choi, (2014) em seus estudos, no qual os autores mencionaram que a formação de lodo poderia ser controlada realizando o ajuste do pH do meio.

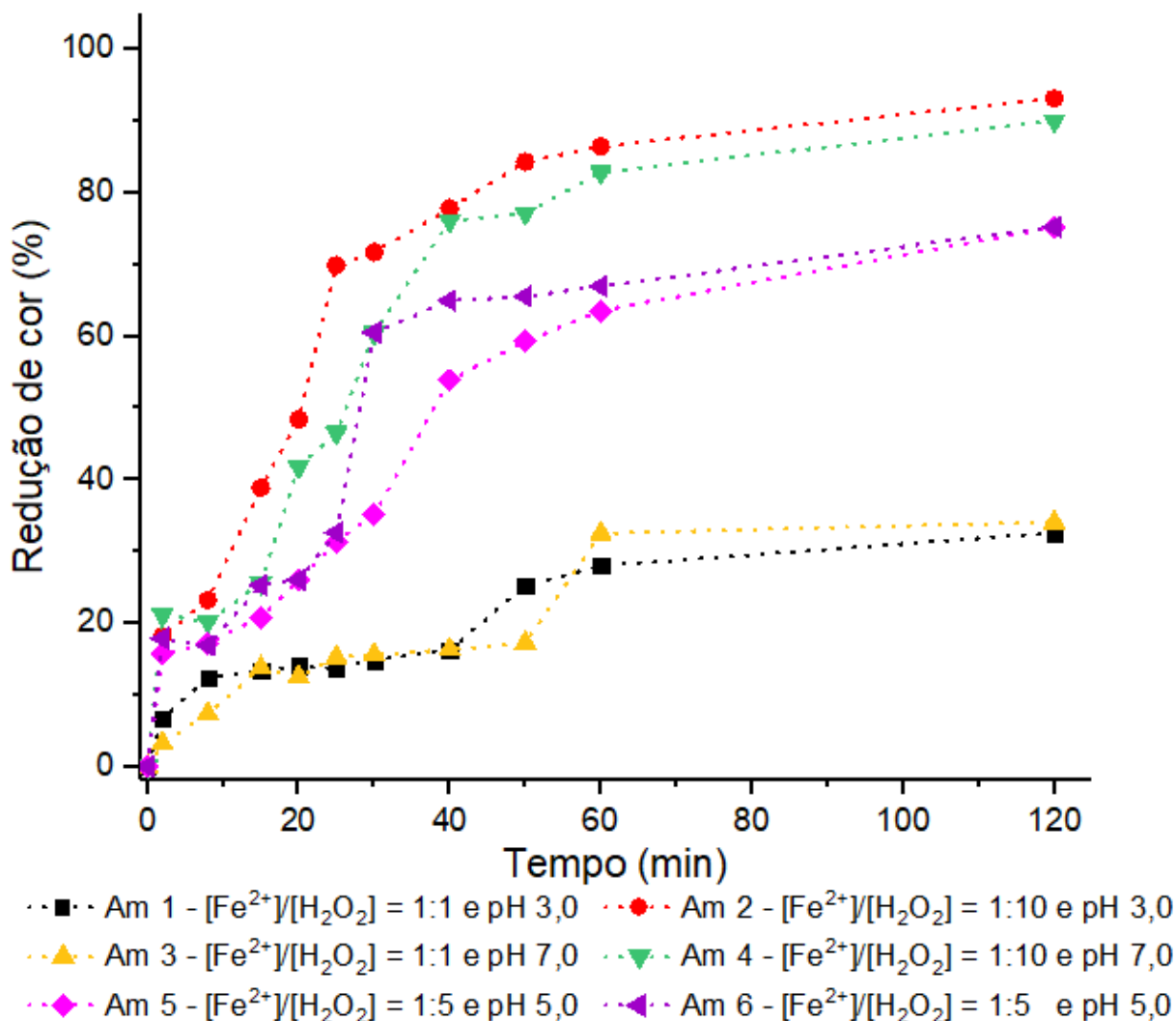
Figura 37 – Ensaio utilizando as esferas catalíticas de Ca-Alg e peróxido de hidrogênio para promover reações do tipo Fenton (a) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1$ e pH 3,0; (b) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:10$ e pH 3,0; (c) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1$ e pH 7,0; (d) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:10$ e pH 7,0; (e) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:5$ e pH 5,0; (f) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:5$ e pH 5,0.



Fonte: Autor.

Durantes os ensaios, ocorreu o rompimento das esferas no intervalo de 20 a 30 minutos para as amostras 2 e 4, e entre 30 a 40 minutos para as amostras 5 e 6. Este evento também foi observado graficamente (Figura 38) com descoloração de 48,40 e 41,79% para as amostras 2 e 4 e 25,97 e 26,03% para as amostras 5 e 6 respectivamente.

Figura 38 – Reações de Fenton utilizando as esferas catalíticas de alginato de cálcio, empregando as condições do planejamento fatorial (Tabela 6).



Condições: tempo reacional: 120 min; massa de esferas: 7,0 g; volume: 100 mL do corante RR 195 com concentração de 250 mg L^{-1} , shaker a 150 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$; Am 1- $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1$ e pH 3,0; Am 2- $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:10$ e pH 3,0; Am 3- $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1$ e pH 7,0; Am 4- $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:10$ e pH 7,0; Am 5- $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:5$ e pH 5,0; Am 6- $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:5$ e pH 5,0.

Devido a corrosão da matriz polimérica pelo H_2O_2 , obteve-se resultados insatisfatórios em relação as reações de Fenton conduzidas pelas nFVZ imobilizadas. No entanto, o procedimento resultou em uma alta descoloração no intervalo de tempo estudado, com 93,17% e 90,01% para as amostras 2 e 4 respectivamente (Figura 38). Diante disso, acredita-se que a eficiência do processo na descoloração do corante é dependente da concentração de H_2O_2 e dos íons ferrosos livres no meio, provavelmente há uma maior produção de radicais hidroxila e, por consequência, um favorecimento na descoloração.

Para as amostras 1 e 3, ocorreu uma liberação mais branda dos íons ferrosos, possivelmente por difusão e/ou degradação parcial da rede polimérica visto que não foi observado o rompimento ou formação acentuada de lodo, deixando o meio com baixa concentração de íons ferrosos livres, além de possuir um pH (5,0) desfavorável para as reações de Fenton, o que provavelmente justifica a baixa descoloração da solução (32,57 e 34,07% respectivamente), quando comparado às demais amostras.

Contudo, o objetivo dos estudos era direcionado para a liberação controlada dos íons ferrosos para aplicação no mecanismo de Fenton. Diante disso, os ensaios foram realizados somente com as esferas Ca-Alg-nFVZ e optou-se por trocar o oxidante para ozônio, que também pode, através de mecanismos indiretos, gerar radicais livres do tipo $\bullet\text{OH}$ pela sua interação com íons ferrosos e com o próprio ferro zero (MALIK et al., 2018).

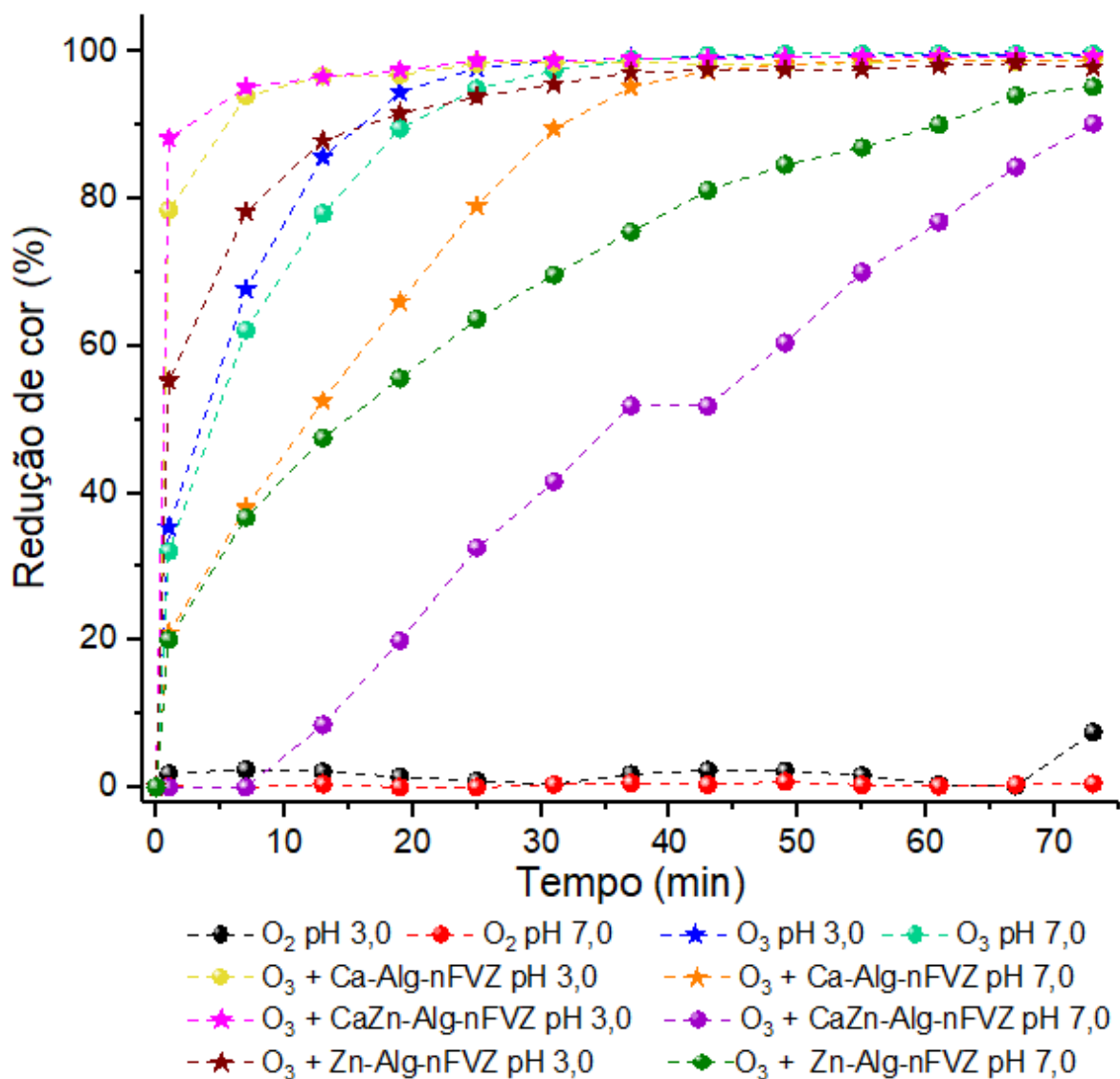
Esta opção se justifica porque embora o ozônio possua um Potencial de oxidação relativamente maior ao do peróxido de hidrogênio ($E^{\circ}\text{O}_3=2,07\text{eV}$ e $E^{\circ}\text{H}_2\text{O}_2=1,77\text{eV}$), o mesmo não possui efeito corrosivo da matéria orgânica e, suas diferenças em termos de solubilidade, difusibilidade e tempo de meia vida poderiam influenciar na relação entre eficiência de degradação substrato orgânico/integridade da matriz de alginato.

5.3.7.3 Ozonização Catalítica (nFVZ-Alg/O₃)

Como alternativa ao sistema nFVZ/H₂O₂, foi testado preliminarmente um processo que substitui o peróxido de hidrogênio por ozônio (nFVZ/O₃), tendo sido avaliada as variáveis independentes: oxigenação, ozonização e por fim ozonização catalítica (assistida por nFVZ imobilizado) empregando as três esferas catalíticas (Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ), sob as mesmas condições operacionais (taxa de fluxo de gás O₂ ou O₃, massa de esferas catalíticas e pH), estas últimas, de acordo com as condições otimizadas indicadas pelo planejamento experimental (Seção 4.3.4). Como o pH é um fator crucial para as reações catalizadas por nFVZ e aplicações em escala real, devido à etapa de neutralização, o mesmo também foi estudado em pH neutro, visando eliminar a etapa de neutralização.

De acordo com os resultados expressos na Figura 39, a capacidade de remoção de cor utilizando somente oxigênio nos dois valores de pH (3 e 7) se mostrou insignificante.

Figura 39 - Testes de oxigenação, ozonização e ozonização catalítica empregando as três esferas catalíticas (Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ), sob as mesmas condições operacionais (pH inicial, taxa de fluxo de gás (O_2 ou O_3) e massa de esferas catalíticas).



Condições: Reator *air lift*, tempo reacional: 73 min com pulsos de ozônio de 1 min e tempo de difusão de 5 minutos (1 min com ozônio/ 5 min sem ozônio); massa de esferas: 20,0 g; volume: 400 mL do corante RR 195 com concentração de 250 mg L⁻¹; e temperatura 20 ± 5°C; pH inicial 3 e 7, fluxo de gás (O_2 e O_3) 1,0 L min⁻¹.

No entanto, para as demais reações o pH foi um fator crucial, onde o pH 3 se mostrou mais eficiente para a ozonização e ozonização catalítica empregando separadamente as três esferas catalíticas (Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ). A efetividade relativamente menor dos resultados em pH neutro utilizando as esferas catalíticas com um minuto de reação, pode estar associado à precipitação dos íons ferrosos ou passivação das nFVZ devido à oxidação gradual das mesmas.

A ozonização catalítica foi mais eficiente que a ozonização, principalmente no primeiro minuto de reação, possivelmente a presença do catalisador promoveu a decomposição do ozônio, aumentando a geração de radicais livres no meio e por consequência ocorre a decomposição do grupo cromóforo mais rápido, quando comparado apenas à ozonização. Malik et al. (2018), em seus estudos, também obtiveram resultados mais eficientes no sistema $nZVI/O_3$ quando comparado ao O_3 e Fe^{2+}/O_3 .

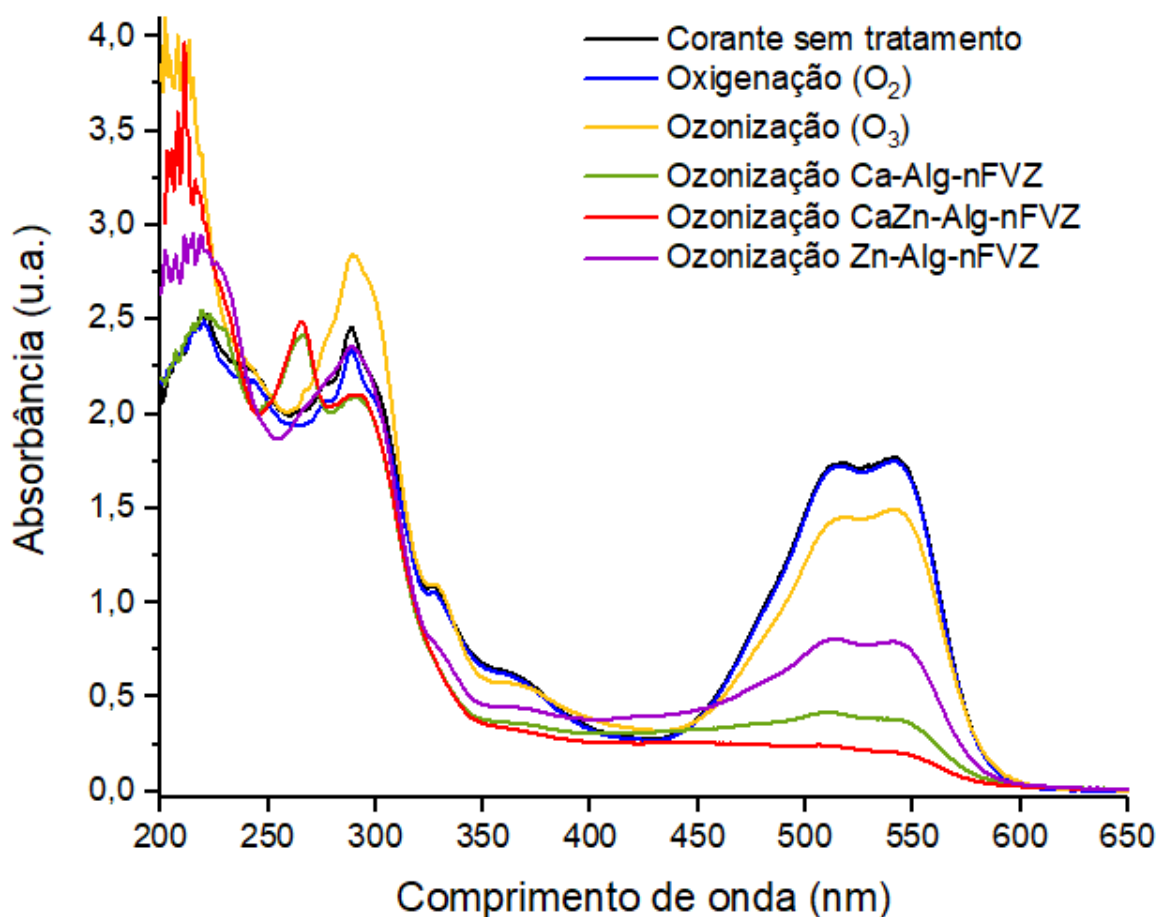
As esferas CaZn-Alg-nFVZ promoveram, na presença de O_3 e pH 3, uma significativa descoloração, reduzindo 88,23% da cor em 1,0 minuto de reação e 99% com 73 minutos, sugerindo que o aumento do tempo reacional, somente para a descoloração, não seria economicamente viável. Já as esferas Ca-Alg-nFVZ nas mesmas condições e nos mesmos intervalos de tempo obtiveram 78,45% e 99% e as esferas Zn-Alg-nFVZ 55,27% e 94% respectivamente. Evidenciando que a presença do catalisador permitiu atingir níveis mais elevados de descoloração. Possivelmente o catalisador promove a decomposição do ozônio em sua superfície, e por consequência produziu mais radicais hidroxila, além de facilitar a adsorção e a reação do corante com o ozônio na superfície do material catalítico, o que elevou a taxa de descoloração.

Os resultados sugerem um melhor desempenho para as esferas CaZn-Alg-nFVZ, indicando um efeito sinérgico e proporcional dos dois cátions ($4:1 - Ca^{2+}/Zn^{2+}$) utilizados na gelificação. Esse efeito pode estar relacionado à capacidade do zinco e do cálcio de se ligarem ao alginato em diferentes locais, combinado com a maior difusividade do cálcio e com a maior capacidade do zinco em coordenar as cadeias poliméricas. Como o Ca^{2+} possui maior difusão, ocorre a formação de uma rápida película ao redor das esferas recém gotejadas, reduzindo a lixiviação do material imobilizado durante a formação das esferas. Na sequência o agente co-gelificante mais lento (Zn^{2+}) se liga nos grupos carboxilato produzindo uma matriz polimérica com capacidade de liberar o material imobilizado mais lentamente (CERCIELLO et al., 2017).

Para complemento dos estudos foi realizado uma análise do perfil espectrofotométrico (Figura 40) para as mostras coletadas com um minuto de tratamento nos testes de oxigenação, ozonização e ozonização catalítica empregando as três esferas (Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ), sob as mesmas condições operacionais e no pH 3,0. Os resultados permitiram avaliar uma redução na banda

situada em 520 nm referente a absorção do cromóforo, para todos os tratamentos, exceto a oxigenação.

Figura 40 – Espectros UV-Vis dos testes de oxigenação, ozonização e ozonização catalítica empregando as três esferas (Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ) com um minuto de reação, sob as mesmas condições operacionais (pH 3,0, taxa de fluxo de gás (O_2 ou O_3) e massa de esferas catalíticas).



A ozonização reduz parcialmente a banda do cromóforo, o que promove a baixa descoloração em relação a ozonização catalítica. Pode ser observado também um aumento nas intensidades das bandas referentes aos anéis aromáticos e ligações de carbono, indicando que houve a formação de compostos intermediários devido à quebra da molécula original.

A ozonização catalítica empregando as esferas CaZn-Alg-nFVZ reduziu a em 520 nm de forma mais acentuada, quando comparado aos demais tratamentos, além de promover redução na banda em 290 nm referente aos anéis aromáticos. No entanto, houve o surgimento de uma nova banda em 265 nm e uma elevação na banda situada

na região de 200 nm, tais fatos podem ser justificados pela quebra da molécula e a formação de compostos intermediários.

Resultados similares foram obtidos na ozonização catalítica empregando as esferas Ca-Alg-nFVZ, porém com uma redução menos acentuada na banda de 542 nm. Também não foi observado um aumento na intensidade da banda na região de 200 nm, sugerindo apenas a formação de intermediários que absorvem na região de 265 nm.

Para a ozonização catalítica empregando as esferas Zn-Alg-nFVZ, foi observado uma redução na intensidade da banda do cromóforo, porém foi inferior à ozonização catalítica empregando as esferas CaZn-Alg-nFVZ e Ca-Alg-nFVZ. No entanto, não foi observado o surgimento da banda na região de 265 nm, somente o aumento da intensidade da banda situada em 200 nm.

Após os tratamentos foi avaliado a variação do pH (Tabela 13) e observou-se que a solução reacional de pH 7,0 sofreu uma redução gradual, sendo justificada pela geração de ácidos de cadeia curta e a solução de pH 3,0 sofreu um aumento, provavelmente a oxidação das nFVZ consumiu o ácido na solução e gerou óxidos e hidróxidos de ferro, substâncias alcalinas que causam o aumento do pH.

Tabela 13 – Avaliação da variação de pH da solução após os tratamentos.

pH ₀	pH _f				
	Ca-Alg-nFVz	CaZn-Alg-nFVz	Zn-Alg-nFVz	O ₃	O ₂
7,0	5,7	6,2	6,5	6,8	*
3,0	4,3	4,7	4,8	3,2	*

*Não houve variação significativa.

5.4 DQO E FENOIS TOTAIS

Na sequência foram realizadas a caracterização de fenóis totais e DQO para avaliar os efeitos da melhor condição de tratamento do corante RR 195 (ozonização catalítica empregando as esferas CaZn-Alg-nFVZ) com 1 minuto e 73 minutos de reação.

Na tabela 14 é possível avaliar os resultados obtidos para os parâmetros de caracterização do Corante RR 1995, bem como os limites legais previstos de acordo com as legislações brasileira.

Tabela 14 – Caracterização do Corante RR 195 referente a fenóis totais e DQO na melhor condição de tratamento (ozonização catalítica utilizando as esferas CaZn-Alg-nFVZ).

Tempo de Reação	0 min	1 min	73 min	Limites legais**
DQO (mg L⁻¹ de O₂)	51,50 ± 0,05	138,7 ± 0,03	23,74 ± 0,05	225 mg L ⁻¹
Fenóis Totais (mg L⁻¹)	26,72* ± 0,02	12,39* ± 0,05	0,0* ± 0,05	0,5 mg L ⁻¹

*Compostos fenólicos totais expressos como equivalentes de ácido gálico;

**De acordo com Resolução SEMA Nº 001, de 11 de janeiro de 2007 e norma 430/2011 do CONAMA.

Os valores de redução de DQO não acompanhou em mesma magnitude a redução de cor. A DQO inicial do corante apresentou um valor inferior ao tratamento com 1 minuto de reação, provavelmente ocorreu a quebra da molécula original formando compostos intermediários como sugerido no espectro UV-vis (Figura 40). Este evento pode estar associado com o aumento da DQO no intervalo de 1 minuto. De acordo com alguns autores mesmo que o grupo cromóforo seja quebrado pelos radicais hidroxila, pode ocorrer a formação de compostos incolores na solução, designados como subprodutos da reação (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; SU et al., 2011).

Porém, outros fatores como a presença de Fe²⁺, níveis elevados de matéria orgânica e cloretos funcionam como interferentes para a análise de DQO. Como a matriz de alginato, utilizada nos estudos, possui elevada composição de matéria orgânica e cloretos, além de permitir a lixiviação de íons ferrosos a partir das nFVZ imobilizadas, acredita-se que possa haver uma superestimação do oxigênio consumido para os resultados obtidos no intervalo de 1 minuto de reação. Entretanto, ao prolongar a reação (73 minutos) o valor da DQO é reduzido, sugerindo a mineralização dos compostos intermediários formados. Ressaltando que os valores estudados foram inferiores aos limites predefinidos na legislação brasileira (Resolução SEMA Nº 001).

A presença de fenóis totais foi avaliada na degradação do corante RR 195, sendo observado que os valores iniciais estão acima do permitido pela legislação brasileira e mesmo após 1 minuto de tratamento, tempo ótimo para descoloração do corante, obteve-se uma baixa redução na concentração dos fenóis, sugerindo uma resistência destes compostos frente a degradação. No entanto, a prolongação da reação reduziu a concentração de fenóis a zero com 73 minutos de tratamento.

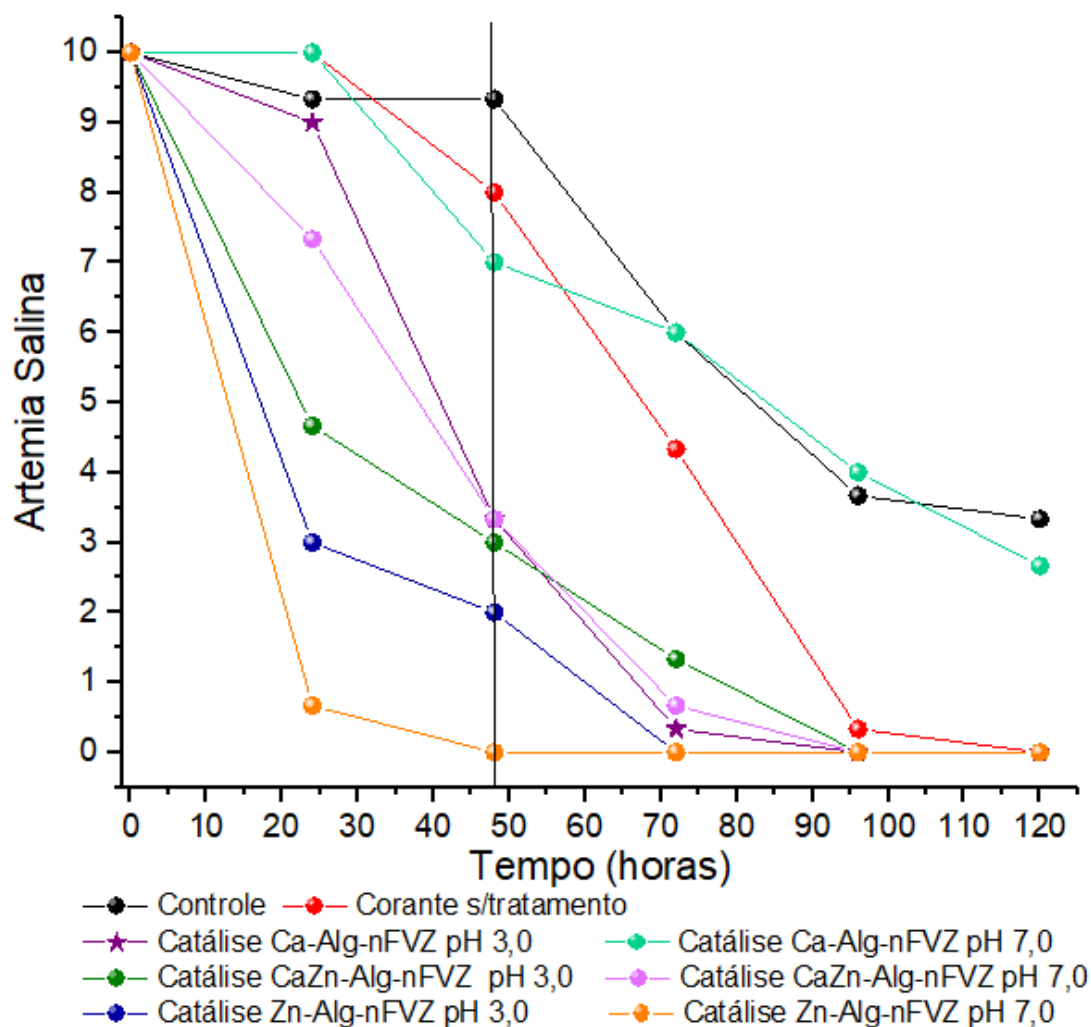
5.5 ECOTOXICIDADE

5.5.1 Microcrustáceo - *Artêmia Salina*

O estudo buscou avaliar a eficiência dos tratamentos em relação à toxicidade aguda do efluente a organismos vivos, bem como avaliar se o tratamento empregado poderia gerar compostos mais tóxicos que o efluente inicial. Os resultados obtidos para os ensaios após 120 horas de contato estão apresentados nos gráficos (Figura 41 e 42).

Analisando os resultados no intervalo de 48 horas, tempo preestabelecido como padrão do ensaio, foi observado que os tratamentos realizados com a matriz contendo zinco se mostraram mais tóxicos em relação à matriz de alginato contendo cálcio, independente do pH, causando mortalidade de mais 50% dos organismos (Figura 41).

Figura 41 - Representação gráfica da taxa de mortalidade de artêmia salina para aos tratamentos empregando catálise, durante 120 horas de exposição ao efluente.



De acordo com alguns autores, a citotoxicidade induzida por zinco pode ser o resultado de uma rápida liberação dos íons Zn^{2+} para o meio, uma vez que aumentos grandes e rápidos na concentração de Zn^{2+} podem resultar em efeitos prejudiciais às células e tecidos (MIAO et al., 2008; JAY e SALTZMAN, 2009). Acredita-se que o mesmo pode ser prejudicial para os microcrustáceos. Gombotz e Wee (1998) também relataram que o uso dos íons Zn^{2+} é limitado devido à sua toxicidade.

De acordo com Jay e Saltzman, (2009) o contra íon acetato presente no sal Zn^{2+} provou ser significativamente mais tóxico que outros contra íons, como o SO_4^{2-} . Tais fatores podem justificar a toxicidade da matriz de zinco visto que o sal de zinco utilizado nos estudos foi o acetato de zinco e provavelmente restaram resquícios do contra íon nas esferas catalíticas.

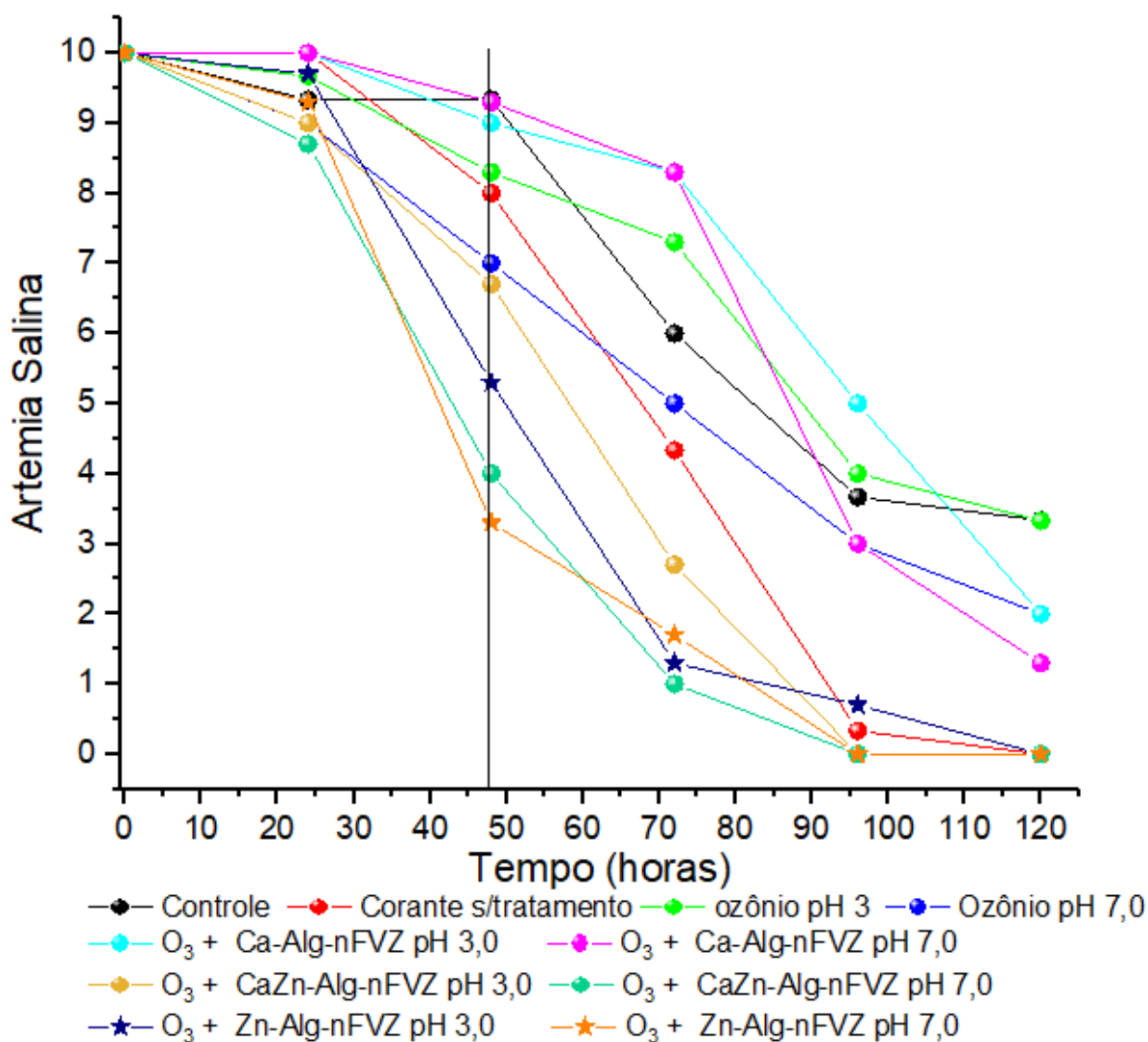
Para os tratamentos utilizando as esferas reticuladas com cálcio, o efeito toxicológico foi inferior aos tratamentos com a matriz de zinco, no pH 7. No entanto, apresentou toxicidade semelhante no pH 3. Provavelmente a clivagem da molécula na presença de H^+ originou compostos como aminas aromáticas e subprodutos orgânicos parcialmente degradados, com potencial tóxico, típicas de reações de redução dos grupos azo (NAM e TRATNYEK, 2000; PINHEIRO et al., 2004; SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005), o que corrobora os resultados de UV-Vis (Figura 40) que evidenciaram a formação de novas bandas referente a compostos intermediários. As aminas aromáticas livres possuem um alto poder de toxicidade (PASZCZYNSKI e CRAWFORD, 1995; PARAGINSKI et al. (2014), isto poderia justificar a efeito toxicológico obtido na catálise.

Jay e Saltzman (2009) relataram, em seus estudos, que é esperado uma menor citotoxicidade para o alginato de Cálcio visto que esta matriz é geralmente considerada clinicamente segura e muito utilizada para a imobilização de drogas de liberação no organismo humano.

Para os ensaios de ozonização catalítica (Figura 42), somente as esferas Zn-Alg-nFVZ e CaZn-Alg-nFVZ no pH 7,0 causaram a mortalidade de 50 % dos microcrustáceos, provavelmente estes tratamentos resultaram na formação de grupos aminos, compostos que elevam a toxicidade das soluções ou devido a interação com os íons Zn^{2+} , mencionados anteriormete com caracteriticas tóxica.

O tratamento de ozonização catalítica mediado pelas esferas Ca-Alg-nFVZ no pH 3,0 e no pH 7,0, reduziu a toxicidade frente a molécula inicial, promovendo uma mortalidade inferior quando comparado à solução do corante RR 195 sem tratamento.

Figura 42 - Representação gráfica da taxa de mortalidade de *artêmia salina* para aos tratamentos de ozonização e ozonização catalítica, durante 120 horas de exposição ao efluente.



A ozonização catalítica empregando as esferas CaZn-Alg-nFVZ no pH 3,0 permitiu uma alta taxa de descoloração da solução testada, 88,23% em 1,0 min de reação. Porém neste tratamento a molécula gerou compostos tóxicos, frente a molécula inicial. Portanto, embora a descoloração tenha sido mais efetiva, do ponto de vista toxicológico o tratamento foi menos eficiente, quando comparado à ozonização catalítica utilizando as esferas Ca-Alg-nFVZ no pH 3,0 e 7,0.

Para o mesmo intervalo de tempo, foi observado um aumento no número de frondes para o corante sem tratamento e ozonização catalítica empregando as esferas Ca-Alg-nFVZ, CaZn-Alg-nFVZ e para o processo redox utilizando as esferas Ca-Alg-nFVZ no pH 7,0. Nos demais ensaios, foi observada uma estabilização tanto na taxa de crescimento quando nos sintomas cloróticos. Verificou-se também que as macrófitas submetidas ao teste controle apresentaram maior taxa de crescimento, confirmando que esta espécie quando não submetida a situações de estresse possui uma rápida reprodução/crescimento (SHARMA et al., 2007).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O procedimento escolhido para síntese das nFVZ permitiu obter partículas com alto grau de cristalinidade e com baixa concentração de óxidos, comprovando a eficiência da síntese em atmosfera oxidante.

As caracterizações realizadas através de técnicas instrumentais revelaram que as partículas de nFVZ foram adequadamente incorporadas à matriz polimérica de alginato, utilizando o cálcio e zinco isolados e na proporção 4:1 ($\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$).

Os testes catalíticos evidenciaram que a imobilização permitiu a interação das nFVZ com o corante RR 195, e o planejamento fatorial indicou que maiores massas de esferas catalíticas (7,0 g) em pH ácido (3,0) favorece o mecanismo de descoloração.

Dentre as esferas catalíticas, a CaZn-Alg-nFVZ promoveu melhor resultado para descoloração, sugerindo um sinergismo entre os dois cátions utilizados na reticulação.

Na condução de reações de Fenton através do sistema nFVZ-Alg, observou-se que o peróxido de hidrogênio atacou a matriz polimérica, causando uma liberação acentuada dos íons ferrosos. Diante disso, optou-se por trabalhar com o agente oxidante ozônio, que se mostrou significativamente mais efetivo com descoloração de 88,23 %, 78,45 % e 55,27 % para as esferas CaZn-Alg-nFVZ, Ca-Alg-nFVZ e Zn-Alg-nFVZ, respectivamente, com apenas um minuto de reação.

As matrizes contendo zinco se mostraram tóxicas para as artêmias salina. Entretanto, para as Lemna minor não foi observado sensibilidade a este elemento. Levando em consideração que, as macrófitas estão entre os primeiros organismos atingidos por poluentes lançados nos ecossistemas aquáticos, estes servem como um bom indicador de toxicidade.

Diante disso, acredita-se que a ozonização catalítica empregando as esferas CaZn-Alg-nFVZ possa ser utilizado como um polimento para o efluente contendo o corante RR 195 visto que o sistema possui a capacidade de remover uma elevada taxa de cor em um curto intervalo de tempo. Sendo de interesse acoplá-lo como um tratamento terciário, para o polimento do efluente.

7 ATIVIDADES FUTURAS PROPOSTAS

Para a continuidade deste trabalho, sugere-se:

- Estudos cinéticos do processo de ozonização catalítica com nFVZ imobilizado;
- Identificar os compostos intermediários referentes à clivagem da molécula do corante vermelho reativo 195;
- Realizar ensaios toxicológicos com as nFVZ antes da imobilização;
- Avaliar a concentração de toxicidade do Zn^{2+} utilizando mais níveis tróficos.

8 AGRADECIMENTOS

- Raquel Dalla Costa da Rocha;
- PPGTP;
- Central de Análises/UTFPR-Câmpus Pato Branco;
- CAPES.

9 REFERÊNCIAS

ABRAHAM, T. E.; SENAN, R. C.; SHAFFIQU, T. S. ROY, J. J.; POULOSE, T. P. THOMAS, P. P. Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. **Biotechnology Progress**, v.19, p. 1372-1376, 2003.

ABD EL-LATEEF, H. M.; KHALAF ALI, M. M.; SALEH, M. M. Adsorption and removal of cationic and anionic surfactants using zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, v. 268, p. 497-505, 2018.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examinations for Water and Wastewater. Whashington, D.C: 21th Centennial Edition, 2005.

AIEDEH, K. M.; TAHA, M. O.; AL-HIARI, Y.; BUSTANJI, Y.; ALKHATIB, H. S. Effect of ionic crosslinking on the drug release properties of chitosan diacetate matrices. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 96, p. 38-43, 2007.

ALJERF, L. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Environmental Management**, v. 225, p. 120-132, 2018.

ARAGÃO, M. A. e ARAÚJO, R.P.A. 2006. Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. Cap. 6, p: 117 – 152. 2006. In: ZAGATO, P. A. e BERTOLETTI, E. 2006. Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações. ZAGATTO e BERTOLETTI (org.) São Carlos: Rima; 2006.

ARGUN, M. E.; KARATAS, M. Application of Fenton process for decolorization of reactive black 5 from synthetic wastewater: Kinetics and thermodynamics. **Environmental progress e sustainable energy**, v. 30, p. 540-548, 2011.

ASGHER, M.; AZIM, N.; BHATTI, H. N. Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04. **Biochemical Engineering Journal**, v. 47, p. 61-65, 2009.

ASLANI, P.; KENNEDY, R. A. Studies on diffusion in alginate gels.1. Effect of cross-linking with calcium or zinc ions on diffusion of acetaminophen. **Journal of Controlled Release**, v. 42, p. 75-82, 1996.

AYOUB, K., VAN HULLEBUSCH, E.D., CASSIR, M., BERMOND, A. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 10-28, 2010.

BABUPONNUSAMI, A. e MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.

BAFANA, A. JAIN, M. AGRAWAL, G. CHAKRABARTI. T. Bacterial reduction in genotoxicity of Direct Red 28 dye. **Chemosphere**, v. 74, p. 1404-1406, 2009.

BARRAGÁN, B. E. et al. Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 73-81, 2007.

BARRECA, S.; ORECCHIO, S.; PACE, A. The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: isothermal and kinetic studies. **Applied Clay Science**, p. 220-228, 2014.

BARRETO-RODRIGUES et al., Synthesis, characterization and application of nanoscale zero-valent iron in the degradation of the azo dye Disperse Red 1. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 628-634, 2017.

BHASKAR, B.; SHIRISH, H. S.; BHARAT, A. B.; SARANG, G. Nanomaterials based advanced oxidation processes for waste Water treatment: a review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 178-189, 2016.

BEZBARUAH, A. N.; KRAJANGPAN, S.; CHISHOLM, B. J.; KHAN, E.; BERMUDEZ, J. J. Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1339-1343, 2009.

BEZBARUAH, A. N.; SHANBHOGUE, S. S.; SIMSEK, S.; KHAN, E. Encapsulation of iron nanoparticles in alginate biopolymer for trichloroethylene remediation. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 6673-6681, 2011.

BOKARE, A.D. e CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.121-135, 2014.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. (1978) Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building. Nova York, Editora Wiley.

BRINK, A.; SHERIDAN, C. M.; HARDING, K. G. The Fenton oxidation of biologically treated paper and pulp mill effluents: A performance and kinetic study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 206-215, 2017.

CASTILLO, M.; BARCELÓ, D. Characterization of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 426, p. 253-264, 2001.

CERCIELLO, A.; AURIEMMA, G.; DEL GAUDIO, P.; CANTARINI, M.; AQUINO, R. P. Natural polysaccharides platforms for oral controlled release of ketoprofen lysine salt. **Journal Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 42, p. 1-19, 2016.

CERCIELLO, A.; AURIEMMA, G.; MORELLO, S.; PINTO, A.; DEL GAUDIO, P.; RUSSO, P.; AQUINO, R. P. Design and in vivo anti-inflammatory effect of ketoprofen delayed delivery systems. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 104, p. 3451-3458, 2015.

CERCIELLO, A.; DEL GAUDIO, P.; GRANATA, V.; SALA, M.; AQUINO, R. P.; RUSSO, P. Synergistic effect of divalent cations in improving technological properties of cross-linked alginate beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 100-106, 2017.

CETINKAYA, S. G., MORCALI, M. H., AKARSU, S., ZIBA, C. A., DOLAZ, M. Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. **Sustainable Environment Research**, v. 28, p. 165-170, 2018.

CHAN, L.W.; JIN, Y.; HENG, P. W. S. Cross-linking mechanisms of calcium and zinc in production of alginate microspheres. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 242, p. 255-258, 2002.

CHAPMAN, P. M. Integrating toxicology and ecology: putting the “eco” into ecotoxicology. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 7-15, 2002.

CHEKLI, L.; BAYATSARMADI, B.; SEKINE, R.; SARKAR, B.; SHEN, A. M.; SCHECKEL, K. G.; SKINNER, W.; NAIDU, R.; SHON, H. K.; LOMBI, E.; DONNER, E. Analytical characterisation of nanoscale zero-valent iron: A methodological review. **Analytica Chimica Acta**, v. 903, p. 13-35, 2016.

CHEN, Z.; WEI, D.; LI, Q.; WANG, X.; YU, S.; LIU, L.; LIU, B.; XIE, S.; WANG, J.; CHEN, D.; HAYAT, T.; WANG, X. Macroscopic and microscopic investigation of Cr(VI) immobilization by nanoscaled zero-valent iron supported zeolite MCM-41 via batch, visual, XPS and EXAFS techniques. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 745-752, 2018.

CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health, Londres**, parte C, v. 34, n. 4, p. 233-261, 2016.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONAMA. Disponível em:
<<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 5 de Abril de 2019.

COSTA, A. F. S.; ALBUQUERQUE, C. D. C.; SALGUEIRO, A. A.; SARUBBO, L. A. Color removal from industrial dyeing and laundry effluent by microbial consortium and coagulant agents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 203-210, 2018.

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

CROUSIER, C.; PIC, J.-S.; ALBET, J.; BAIG, S. ROUSTAN, M. Urban Wastewater Treatment by Catalytic Ozonation. **Journal Ozone: Science & Engineering**, v. 38, p. 3-13, 2016.

CUNHA, D. A. L. V.; BARROS-ALEXANDRINO, T. T.; ASSIS, O. B. G. Otimização do processo de obtenção de Nanopartículas de quitosana-TPP pelo método de Gelificação ionotrópica. IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Embrapa Instrumentação, São Carlos/SP, p. 56-59, 2017.

DEL GAUDIO, P.; AURIEMMA, G.; RUSSO, P.; MENCHERINI, T.; CAMPIGLIA, P.; STIGLIANI, M.; AQUINO, R. P. Novel co-axial prilling technique for the development of core-shell particles as delayed drug delivery systems. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 87, p. 541-547, 2014.

DEWIL, R., et. al, New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

ELJAMAL, R.; ELJAMAL, O.; KHALIL, A. M. E. SAHA, B. B.; MATSUNAGA, N. Improvement of the chemical synthesis efficiency of nano-scale zero-valent iron particles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4727-4735, 2018.

DRAGET, K. I.; TAYLOR, C. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 251-256, 2011.

DUARTE, J. L. D. S.; SOLANO, A. M. S.; ARGUELHO, M. L. P.M.; TONHOLO, J., MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ZANTA, C. L. D. P. E. S. Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes. **Journal of Water Process Engineerin**, v. 22, p. 250-257, 2018.

ETCHEVERRY, M.; CAPPAS, V.; TRELLES, J.; ZANINI, G. Montmorillonite-alginate beads: natural mineral and biopolymers based sorbent of paraquat herbicides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5868-5875, 2017.

FENTON, H.; J.; H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899 – 910, 1894.

FERNANDES, N. C., BRITO, L. B., COSTA, G. G., TAVEIRA, S. F., CUNHA-FILHO, M. S. S., OLIVEIRA, G. A. R., MARRETO, R. N. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box-Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemico-Biological Interactions**, v. 291, p. 47-54, 2018.

FERNANDES; R. S.; MOURA; M. R.; GLENN; G. M.; AOUADA. F. A. Thermal, microstructural, and spectroscopic analysis of Ca²⁺ alginate/clay nanocomposite hydrogel beads. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 327-336, 2018.

FREITAS, A. M. et al. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 75-78, 2008.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **Journal of Chemical Engineering and Process Technology**, v. 5, p. 182, 2014.

GHUGE, S. P. e SAROHA, A. K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 83-102, 2018.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 31, p. 267-285, 1998.

GUERRETTA, F.; MAGNACCA, G.; FRANZOSO, F.; IVANCHENKO, P.; NISTICÒ, R.; Sodium alginate conversion into char via pyrolysis at the onset temperature. **Materials Letters**, v. 234, p. 339-342, 2019.

GÜMÜŞ, D.; AKBAL, F. Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, Part A, p. 252-258, 2016.

JOKAR BALOOCHI, S.; SOLAIMANY NAZAR, A. R.; FARHADIAN, M. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid herbicide photocatalytic degradation by zero-valent iron / titanium dioxide based on activated carbon. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 212-222, 2018.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. Decolorization of wastewater. **Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 449-505, 2010.

HAQUE, M. M.; SMITH, W.T.; WONG, D.K.Y. Conducting polypyrrole films as a potential tool for electrochemical treatment of azo dyes in textile wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 164-170, 2015.

HE, C.; YANGA, J.; ZHU, L.; ZHANG, Q.; LIAO, W.; LIU, S.; LIAO, Y.; ASI, M. A.; SHU, D. pH-dependent degradation of acid orange II by zero-valent iron in presence of oxygen. **Separation and Purification Technology**, v. 117, p. 59-68, 2013.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97-109, 2016.

HU, Y.; LI, Y.; ELE, J.; LIU, T.; ZHANG, K.; HUANG, X.; KONG, L.; LIU, J. EDTA-Fe(III) Fenton-like oxidation for the degradation of malachite green. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 256-263, 2018.

HUANG, G. L.; ZHIHUI, S. Immobilization of *Spirulina subsalsa* for removal of triphenyltin from water. **Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology**, v.30, p. 293-305, 2002.

HUANG, Q.; JIANG, F.; WANG, L.; YANG, C. Design of photobioreactors for mass cultivation of photosynthetic organisms. **Engineering**, v.3, p. 318-329, 2017.

HUSSAIN, Z.; ARSLAN, M.; MALIK, M. H.; MOHSIN, M.; IQBAL, S.; AFZAL, M. Treatment of the textile industry effluent in a pilot-scale vertical flow constructed wetland system

augmented with bacterial endophytes. **Science of The Total Environment**, v. 645, p. 966-973, 2018.

JAY, S. M.; SALTZMAN, W. M. Controlled delivery of VEGF via modulation of alginate microparticle ionic crosslinking. **Journal of Controlled Release**, v.134, p. 26-34, 2009.

KATUWAVILA, N.P., PERERA, A.D.L.C., DAHANAYAKE, D., KARUNARATNE, V., AMARATUNGA, G.A.J., KARUNARATNE, D.N. Alginate nanoparticles protect ferrous from oxidation: Potential iron delivery system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 513, p. 404-409, 2016.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 13-22, 2017.

KARABELLI, D.; ÜZÜM, C.a.r; SHAHWAN, T.; EROGLU, A. E.; SCOTT, T. B.; HALLAM, K. R.; LIEBERWIRTH, I. Batch removal of aqueous Cu²⁺ ions using nanoparticles of zero-valent iron: a study of the capacity and mechanism of uptake. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 4758-4764, 2008.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949-963, 2013.

KHARISOV, B. I. et al. Iron-based Nanomaterials in the Catalysis, *Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other Current Trends*, Dr. Noreña Luis (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/61862. 2016.

KHATAEE, A.; FATHINIA, M.; ABER, S.; ZAREI, M. Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO₂ nanoparticles by central composite design: intermediates identification. **Journal of Hazardous Materials**, v.181, p. 886-897, 2010.

KIM, H.; HONG, H.-J.; JUNG, J.; KIM, S.-H.; YANG, J.-W. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 1038-1043, 2010.

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

LACSON, C. F. Z.; DE LUA, M. D. G.; DONG, C.; GARCÍA-SEGURA, S.; LU, M.-C. Fluidized-bed Fenton treatment of imidacloprid: Optimization and degradation pathway. **Sustainable Environment Research**, v. 28, p. 309-314, 2018.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.

LAROSA, C.; SALERNO, M.; LIMA, J. S.; MERI, R. M.; SILVA, M. F.; CARVALHO, L. B.; CONVERTI, A. Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate beads by

microscopic, thermogravimetric, FTIR and XRD analyses. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 900-906, 2018.

LARSON, R. A.; WEBER, E. J.; Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry, CRC Press: Boca Raton, 1994.

LAWRIE, G.; KEEN, I.; DREW, B.; CHANDLER-TEMPLE, A.; RINTOUL, L.; FREDERICKS, P.; GRØNDAHL, L. Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized Using FTIR and XPS. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2533-2541, 2007.

LEE, K.Y.; MOONEY D. J. Alginate: properties and biomedical applications. **Progress in polymer science**, v. 37(1), p.106-126, 2012.

LEE, J.-W.; CHOI, S.-P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W.-G.; MOON, H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 196-203, 2006.

LENCINA, M. M. S. et al. Recent Studies on Alginates Based Blends, Composites, and Nanocomposites. **Advanced Structured Materials**, v.18, p. 193-254, 2013.

LI, B. e ZHU, J. Removal of p-chloronitrobenzene from groundwater: effectiveness and degradation mechanism of a heterogeneous nanoparticulate zero-valent iron (NZVI)-induced Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v.255, p. 225-232, 2014.

LI, Q.; LI, Y.; MA, X.; DU, Q.; SUI, K.; WANG, D.; WANG, C.; LI, H.; XIA, Y. Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from wáter. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 623-630, 2017.

LI, X-Q; ELLIOTT, D. W.; ZHANG, W-X. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 31, n.4, p. 111-122, 2006.

LI, Z.; DONG, H.; ZHANG, Y.; LI, J.; LI, Y. Enhanced removal of Ni(II) by nanoscale zero valent iron supported on Na-saturated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 43-49, 2017.

LI, Z., WANG, L., MENG, J., LIU, X., XU, J., WANG, F., BROOKES, P. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1-11, 2018.

LIU, X.; LAI, D.; WANG, Y. Performance of Pb(II) removal by an activated carbon supported nanoscale zero-valent iron composite at ultralow iron content. **Journal of Hazardous Materials**, v. 361, p. 37-48, 2019.

LIOU, M.-J.; LU, M.-C. Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 277, p. 155-163, 2007.

LV, X.; ZHANG, Y.; FU, W.; CAO, J.; ZHANG, J.; MA, H.; JIANG, G. Zero-valent iron nanoparticles embedded into reduced graphene oxide-alginate beads for efficient chromium (VI) removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 506, p. 633-643, 2017.

MALAGURSKI, I.; LEVIC, S.; MITRIC, M.; PAVLOVIC, V.; DIMITRIJEVIC-BRANKOVIC, S. Bimetallic alginate nanocomposites: New antimicrobial biomaterials for biomedical application. **Materials Letters**, v. 212, p. 32-36, 2018.

MALIK, S. N.; GHOSH, P. C.; VAIDYA, A. N.; MUDLIAR, S. N. Catalytic ozone pretreatment of complex textile effluent using Fe^{2+} and zero valent iron nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, p. 363-375, 2018.

MARÍN, Sandra Liliana Albornoz. **Remoção dos corantes têxteis C.I. reactive blue 203 e C.I. reactive red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. 153f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

MARTINS, S.; SARMENTO, B.; SOUTO, E.B.; FERREIRA, D.C. Insulin-loaded alginate microspheres for oral delivery – Effect of polysaccharide reinforcement on physicochemical properties and release profile. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 725–731, 2007.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.87, n. 3-4, p.105–145, 2009.

MDLOVU, N. V.; LIN, K. -S.; CHEN, C.-Y.; MAVUSO, F. A.; KUNENE, S. C.; CARRERA ESPINOZA, M. J. In-situ reductive degradation of chlorinated DNAPLs in contaminated groundwater using polyethyleneimine-modified zero-valent iron nanoparticles. *Chemosphere*, v. 224, p. 816-826, 2019

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAN, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E., Mcl; AUGHLIN, J. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Journal of Medical Plant Research**, v. 45, n.1, p. 31-34, 1982.

MIAO, S.; CHENG, K.; WENG, W.; DU, P.; SHEN, G.; HAN, G.; YAN, W.; ZHANG, S. Fabrication and evaluation of Zn containing fluoridated hydroxyapatite layer with Zn release ability. **Acta Biomaterialia**, v. 4, p. 441-446, 2008.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K.G.; DREWES, J.E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v.139, p. 118-131, 2018.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science of The Total Environment**, v. 586, p. 576-597, 2017.

NAGA BABU, A.; KRISHNA MOHAN, G.V.; KALPANA, K., RAVINDHRANATH, K. Removal of fluoride from water using H₂O₂-treated fine red mud doped in Zn-alginate beads as adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 906-916, 2018.

NAKHATE, P. H.; GADIPELLY, C. R.; JOSHI, N. T.; MARATHE, K. V. Engineering aspects of catalytic ozonation for purification of real textile industry wastewater at the pilot scale. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 69, p. 77-89, 2019.

NAM, S.; TRATNYEK, P. G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron. **Water Research**, v. 34, p. 1837-1845, 2000.

NETO B. B.; SCARMÍNIO L. S.; BRUNS, R. E. (2002). Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2ª ed. Editora UNICAMP, Campinas, p. 401.

NURMI, J. T.; ARATHY, V.; TRATNYEK, P. G.; BAER, D. R.; JAMES E. AMONETTE, J. E.; KARKAMKAR, A. Recovery of iron/iron oxide nanoparticles from solution: comparison of methods and their effects. **Journal of Nanoparticle Research**, v.13, p. 1937-1952, 2010.

PAULINO, T. R. S.; ARAUJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347-352, 2015.

PARAGINSKI, G. L.; BERTICELLI, C. R., ZAMBIAZI, P. J.; PARAGINSKI, V. T. K.; HÖRNER, M.; SANTOS, A. J. R. W. A.; HÖRNER, R. Atividade antibacteriana in vitro e toxicidade frente à Artemia salina Leach. de alguns compostos triazenos. **Quím. Nova**, v. 37, p. 1138-1144, 2014.

PARSONS, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing, London, 2004.

PASZCZYNSKI, A.; CRAWFORD, R. L. Potential for bioremediation of xenobiotic compounds by the white-rot fungus Phanerochaete chrysosporium. **Biotechnology Progress**, v. 11, n. 04, p. 368-379, Hoboken, 1995.

PATIL, P.; CHAVANKE, D.; WAGH. M. A review on ionotropic gelation method: novel approach for controlled gastroretentive gelspheres. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 4, n. 4, p. 27-32, 2012.

PAWAR, S. N.; EDGAR, K. J. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. **Biomaterials**, v. 33, p. 3279-3305, 2012.

PEREIRA FILHO, E. R. Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: EdUFSCar, 88 p. 2015.

FERREIRA, E. S.; OLIVEIRA, L. C.; OCHOA, E.; MILTÃO, M. S. R.; ANDRADE-NETO, A. V.; ALVES, Á. S.; LEYVA-CRUZ, J. A. Introdução às espectroscopias de absorção e

fluorescência: aplicações farmacêuticas. Caderno de física da UEFS. V. 12(2), p. 41-55, 2014.

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

PÉREZ, J. F.; LLANOS, J.; SÁEZ, C.; LÓPEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Treatment of real effluents from the pharmaceutical industry: A comparison between Fenton oxidation and conductive-diamond electro-oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 195, Part 2, p. 216-223, 2017.

PIMENTEL, M. F.; JÚNIOR SILVA, F. C. G.; SANTAELLA, S. T.; LOTUFO, L. V. C. O uso de *Artemia* sp. como organismo-teste para avaliação da toxicidade das águas residuárias do beneficiamento da castanha de caju antes e após tratamento em reator biológico experimental. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 6, n. 1, p. 15-22, 2011.

PINHEIRO, H.M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, p. 121-139, 2004

POLAT, D.; BALCI, I.; ÖZBELGE, T. A. Catalytic ozonation of an industrial textile wastewater in a heterogeneous continuous reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1860-1871, 2015.

PRABAKAR, D.; SUVETHA K, S.; MANIMUDI, V. T.; MATHIMANI, T.; KUMAR, G; RENE, E. R.; PUGAZHENDHI, A. Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 165-180, 2018.

PRABHU, M. V.; KARTHIKEYAN, R.; SHANMUGAPRAKASH, M. Modeling and optimization by response surface methodology and neural network–genetic algorithm for decolorization of real textile dye effluent using *Pleurotus ostreatus*: a comparison study. **Journal Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 13005-13019, 2015.

QIAN, L.; ZHANG, W.; YAN, J.; HAN, L.; CHEN, Y.; OUYANG, D.; CHEN, M. Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr(VI) removal. *Environmental Pollution*, v. 223, p. 153-160, 2017.

REIS, C.P.; NEUFELD, R.J.; VILELA, S.; RIBEIRO, A.J.; VEIGA, F. Review and current status of emulsion/dispersion technology using an internal gelation process for the design of alginate particles. **Journal of Microencapsulation**, v. 23, p. 245-257, 2006.

ROBINSON, T.; Mc-MULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRIGUEZ, A. G.; TEIXEIRA, O. M.; SALLES, F. G.; VITAL, J. P.; PEIXOTO, D. S. Bioensaio com *Artemia salina* para detecção de toxinas em alimentos vegetais. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 36, n. 5/6, p. 795 – 808, 2009.

RODRIGUES, C. S. D.; SOARES, O. S. G. P.; PINHO, M. T.; PEREIRA, M. F. R.; MADEIRA, L. M. p-Nitrophenol degradation by heterogeneous Fenton's oxidation over activated carbon-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 109-122, 2017.

SALAMA, A., D. I. A. B, M. A., ABOU-ZEID, R. E., ALJOHANI, H. A., SHOUEIR, K. R. Crosslinked alginate/silica/zinc oxide nanocomposite: A sustainable material with antibacterial properties. **Composites Communications**, v. 7, p. 7-11, 2018.

SALEH, R., TAUFIK, A. Ultraviolet-light-assisted heterogeneous Fenton reaction of Ag-Fe₃O₄/graphene composites for the degradation of organic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, Ed 1, 2019.

SANTOS, F. S.; LAGO, F. R.; YOKOYAMA, L.; FONSECA, F. V. Synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles supported on SBA-15. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, p. 178-183, 2017.

SANTOS, F. S.; YOKOYANA, L.; FONSECA, F. V. Utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante reativo RED 243. **Revista Teccen**, v. 09, p. 03-12, 2016.

SARATHY et al., Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: effects on structure and reactivity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112. n.7, p. 2286-2293, 2008.

SCHLEE, T.; MADAU, M.; ROESSNER, D. Synthesis enhancements for generating highly soluble tetrabutylammonium alginates in organic solvents. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 493-499, 2014.

SEMA- Secretaria Estado do Meio Ambiente, Governo Do Estado Do Paraná. Disponível em:

<http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RES_OLUCOES/RESOLUCAO_SEMA_01_2007.pdf> Acesso em 10 de abril de 2019.

SHAH, Maulin P; PATEL, Kavita A. Microbial degradation of reactive red 195 by three bacterial isolates in anaerobic-aerobic bioprocess. **International Journal of Environmental Bioremediation and Biodegradation**, v. 2, n. 1, p. 5–11, 2014.

SHARMA, K. P.; SHARMA, S.; SHARMA, S. R. K; SINGH, P. K.; KUMAR, S.; GROVER, R.; SHARMA, P. K. A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. **Chemosphere**, v. 69, p. 48-54, 2007.

SHENG, G.; ALSAEDI, A.; SHAMMAKH, W.; MONAQUEL, S.; SHENG, J.; WANG, X.; LI, H.; HUANG, Y. Enhanced sequestration of selenite in water by nanoscale zero valent iron

immobilization on carbon nanotubes by a combined batch, XPS and XAFS investigation. **Carbon**, v. 99, P. 123-130, 2016.

SHI, F.; MU, L.; YU, P.; HU, J.; ZHANG, L. Liquid-phase catalytic hydroxylation of phenol using metal crosslinked alginate catalysts with hydrogen peroxide as an oxidant. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 391, p. 66-73, 2014.

SILVA, L. G. M.; MOREIRA, F.C.; SOUZA, A. AU; SOUZA, S. M. BOAVENTURA, R. A; R.; VILAR, V. J. P. Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 430-442, 2018.

SIHN, Y.; BAE, S.; LEE, W. Immobilization of uranium (VI) in a cementitious matrix with nanoscale zerovalent iron (nZVI). **Chemosphere**, v. 215, p. 626-633, 2019.

SINGH, R. L.; SINGH, P. K.; SINGH, R. P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes—A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 104, p. 21-31, 2015.

SOARES et. al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120-131, 2015.

SOHRABI, M. R.; AMIRI, S.; MASOUMI, H. R. F.; MOGHRI, M. Optimization of direct yellow 12 dye removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2535-2542, 2014.

SONDHI, S., KAUR, R., KAUR, S., KAUR, P.S. Immobilization of laccase-ABTS system for the development of a continuous flow packed bed bioreactor for decolorization of textile effluent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 117, p.1093-1100, 2018.

ŠOSTAR-TURK, S.; SIMONIČ, M.; PETRINIĆ, I. Wastewater treatment after reactive printing. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 2, p. 147-152, 2005.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.

SOUZA, K. L. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Curso de Pós-Graduação em Pós-Graduação em Química, U.F.P, Curitiba, 2009.

STEPHEN, A. M., PHILLIPS, G.O., WILLIAMS, P.A., Food Polysaccharides and their applications, 2^aed. Taylor & Francis Group, LLC: United States of America, 2006.

SU, C.; PUKDEE-ASA, M.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M. Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor. *Desalination*, v. 278, p. 211–218, 2011.

SUN, X.; YU, H.; DA ZENGA, WANG, X.; LI, J.; WANG, L. Incorporation of nanoscale zero-valent iron particles inside the channels of SBA-15 silica rods by a "two solvents" reduction technique. *Applied Surface Science*, v. 279, p. 1-6, 2013.

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

TAHA, M.O.; NASSER, W.; ARDAKANI, A.; ALKHATIB, H. S. Sodium lauryl sulfate impedes drug release from zinc-crosslinked alginate beads: switching from enteric coating release into biphasic profiles. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 350, p. 291-300, 2008.

TANG, L.; TANG, J.; ZENG, G.; YANG, G.; XIE, X.; ZHOU, Y.; PANG, Y.; FANG, Y.; WANG, J. XIONG, W. Rapid reductive degradation of aqueous p-nitrophenol using nanoscale zero-valent iron particles immobilized on mesoporous silica with enhanced antioxidation effect. *Applied Surface Science*, v. 333, p. 220-228, 2015.

TARR, M.A. Chemical degradation methods for wastes and pollutants -environmental and industrial applications. New York: Marcel Dekker, 2003.

TEIXEIRA e JARDIM. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas, 2004.

THERON, J.; WALKER, J.; CLOETE, T. Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. *Critical Reviews in Microbiology*, v. 34, p. 43-69, 2008.

THOMPSON, J. E.; DAVIDOW, L. W. A prática farmacêutica na manipulação de medicamentos. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, p. 752, 2013.

TONG, J.; LU, X.; ZHANG, J.; SUI, Q.; WANG, R.; CHEN, M.; WEI, Y. Occurrence of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements in enterococci and genomic DNA during anaerobic digestion of pharmaceutical waste sludge with different pretreatments. *Bioresource Technology*, v. 235, p. 316-324, 2017.

TZANOV, T.; ANDREAUS, J.; GUEBITZ, G.; CAVACO-PAULO, A. Protein interactions in enzymatic processes in textiles. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 6, 2003.

XIONG, Z., LAI, B., YUAN, Y.; CAO, J.; YANG, P.; ZHOU, Y. Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size Fe⁰/O₃ process (mFe⁰/O₃): Optimization, kinetic, performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 137-145, 2016.

ÜZÜM, C.; SHAHWAN, T.; EROĞLU, A. E.; LIEBERWIRTH, I.; SCOTT, T. B.; HALLAM, K. R. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co²⁺ ions

under various experimental conditions. **Chemical Engineering Journal**, v.144, p. 213-220, 2008.

VALENTIM, A. C. S.; DEZOTTI, M. Ensaio de toxicidade. In: Dezotti, M (Ed.). *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. Rio de Janeiro: E-papers, p. 309-360, 2008.

VILLARROEL, M. J. SANCHO, E.; FERRANDO, M. D.; ANDREU, E. Acute, chronic and sublethal effects of the herbicide propanil on *Daphnia magna*. **Chemosphere**, v. 53, p. 857-864, 2003.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**. Available online 20 April 2018.

WANG, J.; BAI, Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 79-98, 2017.

WANG, J. L.; XU, L.J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. **Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 251-325, 2012.

WANG, X.; WANG, T.; MA, J.; LIU, H.; NING, P. Synthesis and characterization of a new hydrophilic boehmite-PVB/PVDF blended membrane supported nano zero-valent iron for removal of Cr(VI). **Separation and Purification Technology**, v.205, p.74-83, 2018.

WOO, H.; PARQUE J.; LEE, S.; LEE, S. Effects of washing solution and drying condition on reactivity of nano-scale zero valent irons (nZVIs) synthesized by borohydride reduction. **Chemosphere**, v. 97, p. 146-152, 2014.

XIE, X.; LIU, N.; YANG, F.; ZHANG, Q.; ZHENG, X.; WANG, Y.; LIU, J. Comparative study of antiestrogenic activity of two dyes after Fenton oxidation and biological degradation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 164, p. 416-424, 2018.

YANG, G. C. C; TU, H-C; HUNG, C-H. Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment. *Separation and Purification Technology*, v 58, p. 166–172, 2007.

YANG, J.; XIE, Y.; HE, W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 33–39, 2011.

YANG, T.; GENG, S.; YANG, C.; HUANG, Q. Hydrodynamics and mass transfer in an internal airlift slurry reactor for process intensification. **Chemical Engineering Science**, v. 184, p. 126-133, 2018.

YI, K.; FAN, Z.; TANG, J.; CHEN, A.; SHAO, J.; PENG, L.; ZENG, Q.; LUO, S. The elucidation of surrounding alginate gels on the pollutants degradation by entrapped

nanoscale zero-valent iron. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 171, p. 233-240, 2018.n

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 55, n. 1, p. 117-124, 2007.

ZANONI, M. V.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis, **Ciência Hoje**, v. 29, p. 61-64, 2001.

ZHANG, X.-B.; DONG, W.-Y.; YANG, W. Decolorization efficiency and kinetics of typical reactive azo dye RR2 in the homogeneous Fe(II) catalyzed ozonation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 14-23, 2013.

ZHU, C., ZHU, F., WANG, F., GAO, J., FAN, G., ZHOU, D., FANG, G. Comparison of Persulfate Activation and Fenton Reaction in Remediating an Organophosphorus Pesticides-Polluted Soil. **Pedosphere**, v. 27, p. 465-474, 2017.