

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

Gustavo Alves Puiatti

**REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM SISTEMAS AQUOSOS POR
MATERIAIS À BASE DE FERRO**

Belo Horizonte

2022

Gustavo Alves Puiatti

**REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM SISTEMAS AQUOSOS POR
MATERIAIS À BASE DE FERRO**

Versão final (corrigida)

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição

Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira

Coorientadora: Camila Costa de Amorim
Amaral

Belo Horizonte

2022

P979r

Puiatti, Gustavo Alves.

Remoção de poluentes orgânicos em sistemas aquosos por materiais à base de ferro [recurso eletrônico] / Gustavo Alves Puiatti. – 2022.
1 recurso online (153 f.: il., color.) : pdf.

Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira.

Coorientadora: Camila Costa de Amorim Amaral.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 151-153.

Bibliografia: f. 130-150.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Corantes – Teses. 3. Adsorção –
Teses. 4. Herbicidas – Teses. 5. Degradação Ambiental – Teses.
I. Moreira, Renata Pereira Lopes. II. Amaral, Camila Costa de Amorim.
III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
[ESCOLA DE ENGENHARIA]
COLEGIADO DO CURSO DE GRADUAÇÃO / PÓS-GRADUAÇÃO EM [SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS
HÍDRICOS]

FOLHA DE APROVAÇÃO

[""Remoção de Poluentes Orgânicos Em Sistemas Aquosos Por Materiais À Base de Ferro""]

GUSTAVO ALVES PUIATTI

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Profa Renata Pereira Lopes Moreira

Profa. Camila Costa de Amorim Amaral

Prof. Renato Sanches Freire

Prof. Laurent Frederic Gil

Profa Aparecida Barbosa Mageste

Prof. Fabrício Vieira de Andrade

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Profa. Sonaly Cristina Rezende Borges de Lima

Prof^ª. Renata Pereira Lopes Moreira

Coordenadora

Orientadora

Belo Horizonte, 09 de maio de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **LAURENT FREDERIC GIL, Usuário Externo**, em 13/09/2022, às 16:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Pereira Lopes Moreira, Usuário Externo**, em 13/09/2022, às 20:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Aparecida Barbosa Mageste, Usuária Externa**, em 14/09/2022, às 07:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renato Sanches Freire, Usuário Externo**, em 20/09/2022, às 18:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Camila Costa de Amorim Amaral, Professora do Magistério Superior**, em 26/09/2022, às 08:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabício Vieira de Andrade, Usuário Externo**, em 28/09/2022, às 15:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Priscilla Macedo Moura, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 29/09/2022, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1756885** e o código CRC **B19A36FE**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao programa de pós-graduação de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPGSMARH) e a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pela oportunidade de desenvolver este estudo. Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMG) pela concessão de uma bolsa de doutorado, que permitiu que eu pudesse me manter nesse tempo e financiar parte dos gastos relacionados à execução do projeto. Agradeço às fundações de fomento à pesquisa CNPq e CAPES que contribuíram, mesmo que indiretamente, para o financiamento deste trabalho. Agradeço à Universidade Federal de Viçosa (UFV), principalmente ao departamento de Química, por disponibilizar sua estrutura para o desenvolvimento das atividades experimentais deste trabalho.

Agradeço ao professor Antonio Teixeira de Matos por acreditar na proposta apresentada no processo seletivo e na minha competência para executar o trabalho, por ajudar na concepção e desenvolvimento do projeto como orientador, pelos ensinamentos, pelos incentivos à continuidade da pesquisa, apesar das adversidades (período sem bolsa e pandemia de Covid-19), e por transmitir um exemplo de profissionalismo, dedicação e amor à profissão. Agradeço imensamente à professora Renata Pereira Lopes Moreira pela inestimável contribuição para realização deste trabalho, que teve início com o incentivo à realização do doutorado e à minha candidatura ao processo seletivo do PPGSMARH, com sua ajuda na concepção e correção do projeto inicial apresentado à banca examinadora, pela ajuda no desenvolvimento e execução do projeto, inicialmente como orientadora, e depois como orientadora, pelo meu acolhimento no Laboratório de Nanomateriais e Química Ambiental da UFV (LANAQUA) para que pudesse realizar a parte experimental do trabalho, pelos ensinamentos, pela motivação, pelo entusiasmo, pela amizade e também por transmitir um exemplo de profissionalismo, dedicação e amor à profissão. Agradeço à professora Camila Costa de Amorim Amaral pela orientação e ajuda para realização de análises de caracterização dos materiais estudados. Agradeço às então alunas de graduação do curso de química da UFV, Eduarda Mara Elerate e Jéssica Passos de Carvalho que, como estagiárias, me ajudaram na execução de experimentos laboratoriais. Agradeço aos professores Gustavo Ferreira Simões e Sonaly Cristina Rezende Borges de Lima por me auxiliarem nas questões burocráticas decorrentes do falecimento do professor Matos, dando todo suporte necessário à continuidade do trabalho. Agradeço à professora Ann Honor

Mounteer pela contribuição dada no exame de qualificação e por disponibilizar a estrutura do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA) da UFV para realização do estudo de toxicidade. Agradeço aos professores Thiago de Alencar Neves, Sílvia Maria Alves Corrêa Oliveira, Cynthia Fantoni Alves Ferreira e Miriam Cristina Santos Amaral Moravia pelas sugestões dadas na avaliação do projeto de doutorado na disciplina Seminários. Aos professores Antonio Teixeira de Matos, Luiz Carlos Alves de Oliveira, Sílvia Maria Alves Corrêa Oliveira, Julian Cardoso Eleutério, Léo Heller, Sonaly Cristina Rezende Borges de Lima, e Marcos Von Sperling pelos ensinamentos transmitidos nas disciplinas que cursei no doutorado. Agradeço ao Departamento de Física da UFV, especialmente ao professores Renê Silva, Sukarno Ferreira e Luciano Moura; ao Departamento de Química da UFMG, especialmente à professora Ana Paula de Carvalho Teixeira; ao Departamento de Alimentos da UFV, especialmente à então doutoranda Clara Suprani Marques; e ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), especialmente aos professores José Domingos Ardisson e Pedro Lana Gastelois, pela realização das análises de caracterização dos materiais estudados. Agradeço ao Departamento de Fitotecnia da UFV, especialmente ao professor Antonio Alberto da Silva, por ceder sua estrutura para a realização das análises de HPLC e ao doutor Tiago Guimarães, por operar o equipamento durante as análises e ajudar no tratamento dos dados. Agradeço à Priscila Romana da Silva, então doutoranda e técnica laboratorial do LESA, pela ajuda na concepção, execução e tratamento dos dados dos experimentos de toxicidade aquática. Agradeço ao Laboratório de Análise da Qualidade da Água da UFV, especialmente ao professor Rafael Bastos Kopschitz, por ceder sua estrutura para realização das análises de potencial zeta, e ao técnico laboratorial Janderson Badim Bepler e ao doutor Bruno Moreno Ramos da Silva pelo suporte dado. Agradeço aos meus colegas do LANAQUA e PPGSMARH pelos ensinamentos, sugestões, incentivos e amizade. Agradeço aos membros avaliadores participantes da banca de defesa da minha tese de doutorado, os professores Aparecida Barbosa Mageste, Fabrício Vieira de Andrade, Laurent Frederic Gil e Renato Sanches Freire, pelas contribuições dadas para a versão final desse documento.

Por último, mas não menos importante, agradeço a Deus por me dar saúde e força para realização desse trabalho. Agradeço à minha família, especialmente aos meus pais, Mario Puiatti e Janice Alves Pereira Puiatti, por todo carinho, educação, incentivo, suporte e amor, que permitiram que tudo isso fosse possível.

RESUMO

O emprego de materiais à base de ferro para remoção de poluentes orgânicos refratários aos métodos convencionais de tratamento de água e efluentes se apresenta como alternativa interessante, uma vez que o ferro possui baixo valor comercial, ampla disponibilidade e baixa toxicidade. Nesse contexto, este trabalho avaliou a utilização de uma amostra de rejeito de minério de ferro (RMF) e nanopartículas de ferro valência zero (nZVI), obtidas por processo de síntese “verde”, para remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas. De acordo com as análises de caracterização, a amostra de RMF estudada era composta predominantemente por hematita e quartzo, apresentando ponto de carga zero de 5,64 e área superficial específica de $4,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O RMF foi capaz de remover dois corantes, um aniônico (Vermelho Direto 80 - VD80) e outro catiônico (Azul de Metileno - AM), de soluções aquosas, sendo que o pH inicial do meio (pH_0) teve forte influência sobre a eficiência do processo, indicando que as interações eletrostáticas afetam diretamente este processo. A adsorção do VD80 pelo RMF foi bem descrita pelos modelos cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) e de isoterma de Langmuir. A síntese de nZVI pela redução do ferro em solução utilizando-se um extrato de folhas de *Eucalyptus grandis* foi bem sucedida. Os resultados de caracterização do material sintetizado (EGnZVI) indicaram a formação de Fe^0 e que, no entanto, parte sofre oxidação. Além disso, compostos orgânicos advindos do extrato, dentre eles os polifenólicos, foram incorporados à estrutura do material, dando origem a um composto amorfo. Observou-se que as EGnZVI foram muito eficientes para remoção do VD80 e, também, do herbicida Dicamba na presença de H_2O_2 (processo nZVI-Fenton) em condições levemente ácidas (pH_0 de 4 e 5,5), sendo sua cinética descrita satisfatoriamente pelo modelo PSO. Além disso, nestas condições, esse processo foi mais eficiente do que o Fenton clássico empregando Fe^{2+} . Na presença de luz UV, o processo foi muito eficiente para degradação do VD80 em uma faixa ampla de pH_0 (2,5-8,5). Por final, a solução de Dicamba pós-tratamento apresentou maior toxicidade à *Ceriodaphnia dubia* do que o composto original, o que pode ser atribuído aos subprodutos formados. Observou-se também que as EGnZVI foram menos tóxicas a estes organismos do que o Fe em sua forma iônica.

Palavras chave: Corantes. Herbicidas. Rejeito de minério de ferro. Nanopartículas de ferro valência zero. Síntese verde. nZVI-Fenton. Adsorção. Degradação.

ABSTRACT

The use of iron-based materials to remove organic pollutants refractory to conventional water and wastewater treatment methods is a compelling alternative since iron has low commercial value, wide availability, and low toxicity. In this context, this work evaluated the use of an iron ore tailings sample (RMF) and nanoscale zero valent iron (nZVI), obtained by a “green” synthesis process, for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. According to the characterization analyses, the RMF sample was predominantly composed of hematite and quartz, with a point of zero charge of 5.64 and a specific area of $4.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The RMF was able to remove two dyes, one anionic (Direct Red 80 - VD80) and the other cationic (Methylene Blue -AM), from aqueous solutions. The initial pH of the medium (pH_0) had a strong influence on the efficiency of the process, indicating that electrostatic forces directly affect this process. The adsorption of VD80 by RMF was well described by the pseudo-second order kinetic (PSO) and Langmuir isotherm models. The synthesis of nZVI by reducing iron in solution using an extract from *Eucalyptus grandis* leaves was well succeeded. The characterization results of the synthesized material (EGnZVI), indicated that Fe^0 was formed and, however, that a parcel was oxidized. In addition, organic compounds from the extract, including polyphenolics, were incorporated into the structure of the material, giving rise to an amorphous material. The EGnZVI were very efficient for the removal of VD80 and Dicamba in the presence of H_2O_2 (nZVI-Fenton process) under slightly acidic conditions (pH_0 of 4 and 5.5), and followed a PSO kinetics. Furthermore, under these conditions, this process was more efficient than the classic Fenton using Fe^{2+} . In the presence of UV light, the process was very efficient for the degradation of VD80 in a wide pH_0 interval (2.5-8.5). Finally, the post-treatment Dicamba solution presented greater toxicity to *Ceriodaphnia dubia* than the original compound, which can be attributed to the by-products formed. It was also observed that EGnZVI were less toxic than the Fe in its ionic form.

Keywords: Dyes. Herbicides. Iron ore tailings. Nanoscale zero valent iron. Green synthesis. nZVI-Fenton. Adsorption. Degradation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - Mecanismos pelos quais compostos orgânicos são adsorvidos à superfície de minerais | 24 |
| Figura 1.2 - Rotas de desalogenação de organoclorados em sistema Fe^0-H_2O : a) transferência direta de elétrons da superfície metálica para o organoclorado adsorvido na superfície do Fe^0 ; b) redução do composto alvo pelo Fe^{2+} produzido pela corrosão do ferro metálico; e c) hidrogenação do poluente organoclorado pelo H_2 formado em condições anaeróbicas | 31 |
| Figura 1.3 - Possíveis formas de aplicação de partículas de Fe^0 para remediação de águas subterrâneas contaminadas: a) barreira reativa permeável convencional composta por Fe^0 granular; b) formação de uma zona de tratamento reativa pela injeção das nZVI, que são adsorvidas ao material particulado do aquífero; e c) tratamento de um contaminante líquido não aquoso mais denso que a água (DNAPL) | 33 |
| Figura 1.4 - Mecanismo proposto para degradação de um composto orgânico pelo processo nZVI-Fenton | 34 |
| Figura 1.5 - Mecanismo de síntese de nZVI por meio da reação de redução de íons de ferro em solução por produtos da hidrolização de polifenóis proposto por Eslami <i>et al.</i> (2018) | 39 |
| Figura 1.6 - Mecanismo de degradação do azo corante Alaranjado de Metila por um processo Fenton-like utilizando-se nZVI “verdes” | 43 |
| Figura 1.7 - Estrutura química do corante Vermelho Direto 80 | 43 |
| Figura 1.8 - Estruturas de ressonância do corante Azul de Metileno | 44 |
| Figura 1.9 - Venda total de pesticidas, em termos de massa, entre 2009 e 2020, no Brasil..... | 45 |
| Figura 1.10 - Representação esquemática da interação entre os processos de retenção, transporte e transformação de um pesticida aplicado ao solo. | 47 |
| Figura 1.11 - Venda total de pesticidas, em termos de massa, por classe, em 2020, no Brasil. | 51 |
| Figura 1.12 - Estrutura molecular do Dicamba | 52 |
| Figura 2.1 - Padrão de difração de raio-X da amostra de RMF, em que (G), (H) e (Q) correspondem, respectivamente, aos picos característicos da goethita, hematita e quartzo..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.2 - Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ pela amostra de RMF, em que (●) e (■) correspondem, respectivamente, aos dados relativos às etapas de adsorção e dessorção | 65 |
| Figura 2.3 - Curva termogravimétrica e derivada da curva, em atmosfera inerte da amostra de RMF..... | 66 |
| Figura 2.4 - Espectro Raman da amostra de RMF, em que (H) e (Q) correspondem, respectivamente, aos picos característicos da hematita e quartzo. | 67 |
| Figura 2.5 - Resultado do experimento de determinação do ponto de carga zero da amostra de RMF..... | 67 |
| Figura 2.6 - Estudo do efeito do pH ₀ sobre a remoção das moléculas modelo de fase aquosa pelo RMF: (■) VD80, C _i = 25 mg L ⁻¹ , t = 300 min e (■) AM, C _i = 5 mg L ⁻¹ , t = 480 min. Demais condições reacionais: dose _{RMF} = 10 g L ⁻¹ , V = 40 mL e T = 25 °C | 69 |
| Figura 2.7 - Remoção das moléculas modelo de fase aquosa por diferentes doses de RMF: (■) VD80, pH ₀ = 3, C _i = 25 mg L ⁻¹ , t = 300 min e (■) AM, pH ₀ = 9, C _i = 5 mg L ⁻¹ , t = 480 min. Demais condições reacionais: V = 40 mL e T = 25 °C..... | 70 |
| Figura 2.8 - Cinética de remoção do VD80 de fase aquosa pelo RMF em: (a) pH ₀ = 3 e (b) pH ₀ = 6,5. Demais condições reacionais: dose _{RMF} = 10 g L ⁻¹ , C _i = 25 mg L ⁻¹ , V = 240 mL e T = 25 °C. Ajustes dos dados experimentais (■) aos modelos de pseudo-primeira ordem (—) e pseudo-segunda ordem (—) | 71 |
| Figura 2.9 - Isotermas de adsorção do VD80 ao RMF em: (a) pH ₀ = 3 e (b) pH ₀ = 6,5. Demais condições reacionais: C _i = 10 - 24 mg L ⁻¹ e 18 - 80 mg L ⁻¹ , respectivamente, em (a) e (b), dose _{RMF} = 10 g L ⁻¹ , V = 40 mL e T = 25 °C. Ajustes dos dados experimentais (■) aos modelos de Langmuir (—) e Dubinin–Radushkevich (—)..... | 72 |
| Figura 2.10 - Espectros FTIR do VD80 e AM, e do RMF antes e após reagir com estes corantes | 78 |
| Figura 2.11 - Espectros Raman das amostras: (a) RMF, (b) AM, (c) RMF após reagir com o AM, (d) VD80 e (e) RMF após reagir com o VD80. Os picos característicos de cada corante, detectados nos espectros das amostras de RMF após a reação, são destacados com asteriscos | 79 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.12 - Imagens de MEV do RMF: (a) não modificado, após reação com o (b) AM e (c) o VD80 | 80 |
| Figura 2.13 - Espectros de absorbância UV-Vis da: (a) (—) solução de VD80 (25 mg L ⁻¹); (b) (—) solução de VD80 (25 mg L ⁻¹) após o processo de adsorção; (c) (—) solução de extração de NaOH após o processo de regeneração; e (d) (—) solução de extração de HCl após o processo de regeneração | 81 |
| Figura 2.14 - Eficiências de remoção do VD80 pelo RMF ao final do 1º e 2º ciclos | 81 |
| Figura 2.15 - Espectros de absorbância molecular UV-Vis das amostras de água residuária têxtil: (—) antes e (—) após o processo de adsorção ao RMF | 82 |
| Figura 3.1 - Imagens das seguintes amostras: (a) folhas de EG trituradas/peneiradas, (b) extrato da folha de EG e (c) suspensão de EGnZVI | 90 |
| Figura 3.2 - Imagem da suspensão de EGnZVI disposta ao lado de uma imã de neodímio | 90 |
| Figura 3.3 - Espectro Raman obtido analisando-se uma amostra de EGnZVI destacando-se os picos característicos referentes à hematita (H) | 91 |
| Figura 3.4 - Padrão de difração de raio-X das seguintes amostras: (—) folha de EG, (—) do extrato de folha de EG e (—) EGnZVI | 92 |
| Figura 3.5 - Padrão de difração de raios X da amostra de EGnZVI | 93 |
| Figura 3.6 - Resultado das análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das seguintes amostras: (—) EGnZVI, (—) do extrato da folha de EG e (—) folha de EG | 94 |
| Figura 3.7 - Imagens da amostra de EGnZVI obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 95 |
| Figura 3.8 - Imagens da amostra de EGnZVI obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) | 96 |
| Figura 3.9 - (a) Espectro de raios x por dispersão de energia e (b) teores mássicos e atômicos dos principais elementos constituintes da amostra de EGnZVI | 97 |
| Figura 3.10 - Imagens de mapeamento químico da amostra de EGnZVI obtido por microscopia eletrônica de transmissão (MET) / espectroscopia dispersiva de energia (EDS) | 97 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.11 - Curva termogravimétrica e derivada da curva em relação ao tempo da amostra de EGnZVI | 98 |
| Figura 3.12 - Resultados das análises do potencial zeta da suspensão de EGnZVI em diferentes valores de pH | 99 |
| Figura 3.13 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da $dose_{H_2O_2}$ na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $dose_{H_2O_2} = \blacksquare 0 \text{ mmol L}^{-1}; \bullet 0,5 \text{ mmol L}^{-1}; \blacktriangle 1,25 \text{ mmol L}^{-1}; \blacktriangledown 1,5 \text{ mmol L}^{-1}; \blacklozenge 2 \text{ mmol L}^{-1}; \blacktriangleleft 3,5 \text{ mmol L}^{-1}; \blacktriangleright 5 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}; dose_{Fe} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH_0 = 5,5$ | 100 |
| Figura 3.14 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da $dose_{Fe}$ na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $dose_{Fe} = \blacksquare 0 \text{ mg L}^{-1}; \bullet 0,2 \text{ mg L}^{-1}; \blacktriangle 0,8 \text{ mg L}^{-1}; \blacktriangledown 1,4 \text{ mg L}^{-1}; \blacklozenge 2 \text{ mg L}^{-1}; \blacktriangleleft 5 \text{ mg L}^{-1}; \blacktriangleright 8 \text{ mg L}^{-1}$; e $\bullet 10 \text{ mg L}^{-1}$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}; dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $pH_0 = 5,5$ | 101 |
| Figura 3.15 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da pH_0 na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $pH_0 = \blacksquare 2,5; \bullet 4; \blacktriangle 5,5; \blacktriangledown 7; \blacklozenge 8,5$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}; dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ | 103 |
| Figura 3.16 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da C_0 na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $C_0 = \blacksquare 10; \bullet 25; \blacktriangle 50; \blacktriangledown 100; \blacklozenge 250 \text{ mg L}^{-1}$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}; pH_0 = 5,5; dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ | 104 |
| Figura 3.17 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da T na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $T = \blacksquare 15; \bullet 20; \blacktriangle 25; \blacklozenge 35 \text{ }^\circ\text{C}$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}; pH_0 = 5,5; dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ | 104 |
| Figura 3.18 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo comparativo da remoção do VD80 pelo processo Fenton utilizando-se como fonte de ferro \blacksquare EGnZVI e \bullet $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | |

em (a) $pH_0 = 4$ e (b) $pH_0 = 5,5$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ 105

Figura 3.19 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da luz UV na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $pH_0 = \blacksquare 2,5$; $\bullet 4$; $\blacktriangle 5,5$; $\blacktriangledown 7$; $\blacklozenge 8,5$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ 106

Figura 3.20 - Mecanismo proposto para síntese das EGnZVI e do processo foto-EGnZVI-Fenton para degradação do corante VD80 107

Figura 3.21 - Efeitos das variáveis (a) $dose_{H_2O_2}$, (b) $dose_{Fe}$, (c) pH_0 , (d) C_0 , (e) T e (f) $pH_0 +$ luz UV sobre a constante de taxa de reação do modelo de pseudo-segunda ordem (k_2)..... 109

Figura 4.1 - Resultados dos experimentos preliminares de remoção do Dicamba de solução aquosa nas seguintes condições: $\blacksquare dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e $dose_{H_2O_2} = 0 \text{ mmol L}^{-1}$; $\bullet dose_{Fe} = 0 \text{ mg L}^{-1}$ e $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e $\blacktriangle dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH_0 = 5,3$ (sem ajuste) 117

Figura 4.2 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo dos efeitos das variáveis (a) $dose_{H_2O_2}$, (b) $dose_{Fe}$, (c) pH_0 e (d) C_0 sobre a remoção do Dicamba de solução aquosa ($t = 240$ min). Demais condições reacionais: (a) $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH_0 = 5,3$; (b) $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $pH_0 = 5,3$; (c) $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $dose_{Fe} = 2 \text{ mmol L}^{-1}$, e $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e (d) $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$, $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $pH_0 = 5,3$ 118

Figura 4.3 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo comparativo da remoção do Dicamba pelo processo Fenton utilizando-se como fonte de ferro as EGnZVI e o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Demais condições reacionais: $t = 240 \text{ min}$, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_0 = 5,3$, $dose_{H_2O_2} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $dose_{Fe} = 1,25 \text{ mg L}^{-1}$ 120

Figura 4.4 - Cinética de remoção do Dicamba de solução pelo processo EGnZVI-Fenton realizado nas seguintes condições reacionais: $dose_{Fe} = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$, $dose_{H_2O_2} = 2 \text{ mmol L}^{-1}$, e $pH_0 = 4$. Ajustes dos dados experimentais (\blacksquare) aos modelos de pseudo-primeira ordem (---) e pseudo-segunda ordem (---) 121

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 2.1 - Resultados dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de adsorção do VD80 ao RMF | 71 |
| Tabela 2.2 - Resultado do ajuste dos modelos de isoterma aos dados obtidos nos experimentos de adsorção do VD80 pelo RMF realizados em pH_0 3 e a 25°C | 72 |
| Tabela 2.3 - Resultado do ajuste dos modelos de isoterma aos dados obtidos nos experimentos de adsorção do VD80 pelo RMF realizados em pH_0 6,5 (sem ajuste) e a 25°C | 73 |
| Tabela 2.4 - Comparação da capacidade adsorvente de corantes por materiais com composição química semelhante ao do RMF utilizado no presente estudo | 77 |
| Tabela 3.1 - Resultados de ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) aos dados experimentais de remoção do corante VD80 pelas EGnZVI sob diferentes condições reacionais..... | 108 |
| Tabela 3.2 - Eficiências de remoção (ER) de corantes atingidas em processos Fenton-like, utilizando-se nanopartículas de ferro (FeNPs) obtidas por processo de síntese “verde” | 110 |
| Tabela 4.1 - Valores de concentração nominal das substâncias estudadas nas soluções-teste utilizadas nos ensaios de toxicidade crônica | 116 |
| Tabela 4.2 - Resultados dos ensaios de toxicidade crônica, realizados com organismos da espécie <i>Ceriodaphnia dubia</i> , da solução de Dicamba após tratamento pelo processo EGnZVI-Fenton e de cada componente do sistema reacional de forma individual | 123 |
| Tabela 5.1 - Comparativo dos resultados obtidos no presente trabalho de remoção de poluentes orgânicos utilizando-se os materiais estudados (amostra de rejeito de minério de ferro - RMF e nanopartículas de ferro valência zero obtidas por meio de síntese “verde” utilizando-se extrato de folhas de <i>Eucalyptus grandis</i> - EGnZVI) nas melhores condições..... | 129 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|--|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ADMI | American Dye Manufacturers Institute |
| AIC | critério de informação de Akaike |
| ASE _{BET} | área superficial específica determinada pelo método BET |
| AM | corante Azul de Metileno |
| BET | Brunauer, Emmett, Teller |
| C | concentração em solução aquosa |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| DBO | demanda bioquímica de oxigênio |
| dose _{Fe} | dose de nanopartículas de ferro valência zero, representada em termos de teor de ferro |
| dose _{H₂O₂} | dose de H ₂ O ₂ |
| dose _{RMF} | dose de rejeito de minério de ferro |
| DQO | demanda química de oxigênio |
| DRX | difratometria de raios X |
| EDS | espectrometria de raios X por dispersão de energia |
| EG | <i>Eucalyptus grandis</i> |
| EGnZVI | nanopartículas de ferro valência zero sintetizadas utilizando-se extrato de folhas de <i>Eucalyptus grandis</i> como agente redutor |
| EPH | Eletrodo Padrão de Hidrogênio |
| FTIR | espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier |
| HPLC | cromatografia líquida de alta eficiência |
| IBAMA | Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis |
| ICSD | Inorganic Crystal Structure Database |
| LC-MS | cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa |
| MEV | microscopia eletrônica de varredura |
| MET | microscopia eletrônica de transmissão |
| NBR | norma Brasileira |

| | |
|-----------------|---|
| nZVI | nanopartículas de ferro valência zero |
| nZVI-Fenton | processo Fenton- <i>like</i> que emprega nanopartículas de ferro valência zero como catalisador |
| PCZ | ponto de carga zero |
| pH ₀ | pH inicial da solução aquosa |
| POA | processos oxidativos avançados |
| PPO | modelo cinético de pseudo-primeira ordem |
| PSO | modelo cinético de pseudo-segunda ordem |
| R ² | coeficiente de determinação |
| rpm | rotações por minuto |
| RMF | rejeito de minério de ferro |
| t | tempo de reação |
| T | temperatura do meio reacional |
| TGA | análise termogravimétrica |
| VD80 | corante Vermelho Direto 80 |
| USEPA | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América |
| UV | ultravioleta |
| V | volume de solução aquosa |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1 | 20 |
| 1.1 <i>Introdução</i> | 20 |
| 1.2 <i>Objetivos</i> | 22 |
| 1.2.1 <i>Objetivo geral</i> | 22 |
| 1.2.2 <i>Objetivos específicos</i> | 22 |
| 1.3 <i>Revisão de literatura</i> | 23 |
| 1.3.1 <i>Remoção de contaminantes em sistemas aquosos por materiais a base de ferro</i> | 23 |
| 1.3.2 <i>Materiais alternativos a base de ferro com potencial para remediação de contaminantes em sistemas aquosos</i> | 28 |
| 1.3.3 <i>Corantes</i> | 39 |
| 1.3.4 <i>Pesticidas</i> | 45 |
| CAPÍTULO 2 – UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO (RMF) PARA REMOÇÃO DE CORANTES DE SOLUÇÃO AQUOSA | 55 |
| 2.1 <i>Metodologia</i> | 55 |
| 2.1.1 <i>Reagentes e soluções</i> | 55 |
| 2.1.2 <i>Coleta e preparo da amostra de RMF</i> | 55 |
| 2.1.3 <i>Caracterização da amostra de RMF</i> | 55 |
| 2.1.4 <i>Experimentos de remoção das moléculas-modelo pelo RMF</i> | 57 |
| 2.2 <i>Resultados e discussão</i> | 63 |
| 2.2.1 <i>Caracterização da amostra de Rejeito de Minério de Ferro</i> | 63 |
| 2.2.2 <i>Experimentos de adsorção do corante Vermelho Direto pelo Rejeito de Minério de Ferro</i> | 68 |
| 2.2.3 <i>Caracterização do RMF após o processo de adsorção</i> | 78 |
| 2.2.4 <i>Regeneração e reúso do RMF</i> | 80 |

| | | |
|--|--|-----|
| 2.3 | <i>Conclusão parcial</i> | 83 |
| 2.4 | <i>Recomendações futuras</i> | 83 |
| CAPÍTULO 3 - UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO (NZVI), OBTIDAS POR PROCESSO DE SÍNTESE “VERDE”, PARA REMOÇÃO DE AZO CORANTE DE SOLUÇÃO AQUOSA | | |
| 85 | | |
| 3.1 | <i>Metodologia</i> | 85 |
| 3.1.1 | Reagentes e soluções | 85 |
| 3.1.2 | Obtenção dos extratos redutores a partir dos resíduos vegetais | 85 |
| 3.1.3 | Síntese das nZVI “verdes” utilizando-se extratos redutor obtido a partir da folha de <i>Eucalyptus grandis</i> | 86 |
| 3.1.4 | Caracterização dos extratos vegetais e das EGnZVI | 86 |
| 3.1.5 | Experimentos de remoção do corante Vermelho Direto 80 (VD80) | 88 |
| 3.2 | <i>Resultados e discussão</i> | 89 |
| 3.2.1 | Caracterização | 89 |
| 3.2.2 | Experimentos de remoção do corante Vermelho Direto 80 | 100 |
| 3.3 | <i>Conclusão parcial</i> | 111 |
| 3.4 | <i>Recomendações futuras</i> | 111 |
| CAPÍTULO 4 - UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO (NZVI), OBTIDAS POR PROCESSO DE SÍNTESE “VERDE”, PARA REMOÇÃO DO HERBICIDA DICAMBA DE SOLUÇÃO AQUOSA E AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE DA SOLUÇÃO TRATADA | | |
| 113 | | |
| 4.1 | <i>Metodologia</i> | 113 |
| 4.1.1 | Reagentes e soluções | 113 |
| 4.1.2 | Síntese “verdes” de nZVI utilizando-se extratos redutor obtido a partir da folha de <i>Eucalyptus grandis</i> | 113 |
| 4.1.3 | Experimentos de remoção do herbicida Dicamba | 113 |

| | | |
|---|---|-----|
| 4.1.4 | Ensaio de ecotoxicidade do efluente do processo de degradação do Dicamba e dos componentes do sistema reacional | 115 |
| 4.2 | <i>Resultados e discussão</i> | 117 |
| 4.2.1 | Experimentos de remoção do herbicida Dicamba | 117 |
| 4.2.1 | Ensaio de ecotoxicidade do efluente do processo de degradação do Dicamba e dos componentes do sistema reacional | 122 |
| 4.3 | <i>Conclusão parcial</i> | 125 |
| 4.4 | <i>Recomendações futuras</i> | 126 |
| CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS | | 127 |
| REFERÊNCIAS | | 130 |
| APÊNDICES | | 151 |
| <i>Apêndice A</i> | | 151 |
| <i>Apêndice B</i> | | 152 |
| <i>Apêndice C</i> | | 153 |

CAPÍTULO 1

1.1 *Introdução*

Métodos de tratamento convencionais apresentam baixa eficiência na remoção de diversos poluentes orgânicos, logo, há necessidade do desenvolvimento de outras tecnologias economicamente viáveis para removê-los de águas superficiais e subterrâneas, solos e efluentes industriais. Nesse contexto, o emprego de materiais à base de ferro para essa finalidade se apresenta como alternativa interessante. Estes podem ser utilizados para remoção de poluentes orgânicos por meio de processos adsorptivos e degradativos (oxidação ou redução química), atingindo-se elevada eficiência. Adicionalmente, o ferro possui baixo valor comercial, ampla disponibilidade e baixa toxicidade.

Assim, a utilização de materiais alternativos à base de ferro para remoção de poluentes orgânicos presentes em fase aquosa é o objeto de estudo do presente trabalho. Para isso, pretende-se utilizar o rejeito de minério de ferro (RMF) e nanopartículas de ferro valência zero (nZVI), sendo estas últimas sintetizadas utilizando-se extratos redutores obtidos à partir de resíduos vegetais. A proposta visa reduzir os impactos ambientais diretos e indiretos dessa tecnologia, atingindo-se elevada eficiência na remoção de poluentes em sua aplicação, além de reduzir ainda mais os custos associados ao processo de síntese desses materiais.

Sabe-se que a disposição de RMFs em barragens é uma questão de extrema importância, que deve ser repensada buscando-se alternativas para sua maior seguridade, tendo em vista os rompimentos de barragens ocorridos recentemente em Mariana e Brumadinho nos anos de 2015 e 2019, respectivamente. Nesse contexto, a utilização do RMF para outras finalidades seria uma forma de reduzir o seu volume a ser armazenado nessas estruturas e agregar valor econômico ao mesmo, contribuindo para melhoria da sustentabilidade do setor minerário.

Em relação às nZVI, a possível utilização de resíduos vegetais sem valor comercial, de baixa ou nula toxicidade para sua síntese, além de ser economicamente mais viável, reduziria os impactos ambientais associados a essa tecnologia. Adicionalmente, estudos têm demonstrado que nZVI sintetizadas utilizando-se extratos vegetais apresentam características vantajosas, como maior estabilidade e dispersão facilitada em fase líquida.

Portanto, no presente trabalho, procurou-se avaliar o aproveitamento de resíduos de baixo ou nenhum valor agregado, amplamente disponíveis no estado de Minas Gerais para produção de materiais eficientes e de baixo custo para serem aplicados na remoção de poluentes orgânicos em fase aquosa.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a utilização de materiais alternativos à base de ferro, como o rejeito de minério de ferro (RMF) e nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI), geradas por síntese “verde”, para remoção de compostos poluentes orgânicos em fase aquosa.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar quimicamente, fisicamente e físico-quimicamente uma amostra de rejeito de minério de ferro (RMF) coletada da barragem Maravilhas 1, situada na Mina do Pico, empreendimento da Vale S.A, em Itabirito - MG;
- Avaliar a performance da amostra de RMF na remoção de corantes (usados como moléculas-modelo) presentes em fase aquosa por adsorção, sendo um com caráter catiônico (Azul de Metileno) e outro aniônico (Vermelho Direto 80), estudando-se os efeitos das variáveis pH inicial, dose dos materiais;
- Avaliar a síntese de nZVI utilizando-se extrato vegetal obtido de folha de *Eucalyptus grandis* como agente redutor;
- Caracterizar quimicamente, fisicamente e físico-quimicamente as nZVI produzidas;
- Avaliar a performance das nZVI sintetizadas na remoção de poluentes orgânicos (corante Vermelho Direto 80 e o herbicida Dicamba), estudando-se os efeitos das variáveis pH inicial, concentração inicial do poluente, temperatura do meio reacional, incidência de luz UV e doses de nZVI e de H₂O₂;
- Avaliar a ecotoxicidade da solução aquosa de Dicamba após o processo de tratamento e dos componentes do sistema de forma individual.

1.3 Revisão de literatura

Diversos poluentes orgânicos são encontrados em águas superficiais e subterrâneas, no solo e sedimentos, incluindo solventes orgânicos, corantes, pesticidas, produtos farmacêuticos, entre outros. Esses contaminantes trazem preocupação especial devido ao seu uso extensivo e danos severos que podem causar à saúde humana e aos ecossistemas, notadamente por apresentarem, muitos desses, elevada resistência à degradação biológica, fotolítica e química. Nessa problemática, estudos vêm sendo realizados com o intuito de desenvolver tecnologias eficientes e viáveis economicamente para removê-los dessas matrizes.

1.3.1 Remoção de contaminantes em sistemas aquosos por materiais a base de ferro

O ferro, devido à suas propriedades magnéticas e catalíticas e abundância na crosta terrestre, surge como alternativa interessante a ser utilizada em processos de remediação ambiental (TEIXEIRA et al., 2012). O ferro pode se apresentar em diversas fases, com diferentes estados de oxidação e estruturas, tais como Fe^0 , FeO (wustita), Fe_3O_4 (magnetita), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e FeOOH (oxi-hidróxidos) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Essas fases apresentam propriedades físico-químicas únicas, que podem ser aproveitadas em processos de remoção de poluentes de matrizes ambientais (TEIXEIRA et al., 2012). Outras características interessantes dessas fases de ferro, considerando essa finalidade, são a sua baixa toxicidade, baixo custo e relativa estabilidade (TEIXEIRA et al., 2012).

Dessa forma, tecnologias que empregam compostos a base de ferro são comumente utilizadas em diversos tipos de indústrias para o tratamento de seus efluentes, e vêm sendo aplicadas de forma crescente para remediação de águas subterrâneas e solos contaminados (CUNDY; HOPKINSON; WHITBY, 2008; LUO et al., 2021).

1.3.1.1 Aplicação de materiais a base de ferro em processos adsortivos

Adsorção é um fenômeno superficial que pode ser definido como o aumento da concentração de um componente particular na interface entre duas fases, podendo ser aplicado para separação de misturas (DĄBROWSKI, 2001). A adsorção tem sido amplamente utilizada para remoção

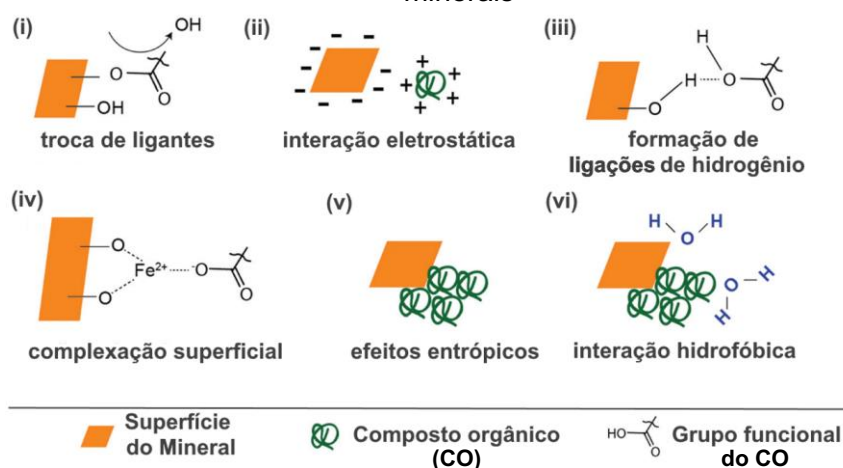
de poluentes da fase aquosa devido ao seu baixo custo, flexibilidade, simplicidade de projeto/operação e insensibilidade à toxicidade dos poluentes (FOO; HAMEED, 2010).

Nesse contexto, óxidos de ferro têm sido amplamente utilizados como adsorventes em aplicações ambientais devido a sua capacidade de troca iônica, elevada afinidade com certos contaminantes e propriedades magnéticas (TRUJILLO-REYES; PERALTA-VIDEA; GARDEA-TORRESDEY, 2014). Essa última característica é de grande interesse, pois, após a remoção dos poluentes, materiais magnéticos podem ser facilmente recuperados do meio aquoso, melhorando-se o custo-benefício do processo (TRUJILLO-REYES; PERALTA-VIDEA; GARDEA-TORRESDEY, 2014).

Compostos orgânicos interagem com minerais principalmente por meio dos átomos O e N dos seus grupos funcionais, que apresentam pares de elétrons livres (YOUJUN; DIXON, 2002). Esses pares de elétrons podem ser compartilhados por outros cátions ou prótons para formar ligações coordenadas ou espécies protonadas (YOUJUN; DIXON, 2002).

Os principais mecanismos pelos quais compostos orgânicos são adsorvidos à superfície de minerais são apresentados na Figura 1.1 (VINDEDAHL et al., 2016).

Figura 1.1 - Mecanismos pelos quais compostos orgânicos são adsorvidos à superfície de minerais



Fonte: adaptado de Vindedahl *et al.* (2016).

O mecanismo de troca de ligantes ocorre quando grupos OH ou OH₂ presentes em óxidos de ferro são substituídos por moléculas aniônicas orgânicas, resultado em ligações Fe-O-C entre o

mineral e grupos carboxílicos desses compostos (YOUJUN; DIXON, 2002). As interações eletrostáticas decorrem da aquisição de carga superficial pelos óxidos de ferro por meio de sua protonação ou desprotonação, que resulta na atração de compostos orgânicos que apresentem carga superficial oposta (VINDEDAHL et al., 2016). As ligações de hidrogênio geralmente envolvem o H e O presente na superfície dos minerais e nos grupos COOH e OH de compostos orgânicos (YOUJUN; DIXON, 2002). Complexos superficiais monodentados e bidentados também podem ser formados entre o ferro e carboxilatos (ligações entre Fe e O) (YOUJUN; DIXON, 2002). A interação hidrofóbica e as forças entrópicas podem contribuir para associações entre minerais e compostos orgânicos, especialmente no caso de moléculas grandes e polímeros (YOUJUN; DIXON, 2002). Compostos orgânicos que possuem elevada hidrofobicidade se adsorvem preferencialmente a óxidos de ferro devido a densidade e distribuição de grupos hidroxila superficial, que interagem com seus grupos hidrofóbicos (VINDEDAHL et al., 2016). A ligação hidrofóbica é a interação dominante entre moléculas apolares e superfícies contendo átomos com valências satisfeitas (LAIRD; SAWHNEY, 2002). A ligação hidrofóbica é consequência da mudança favorável de entropia que acompanha a adsorção (LAIRD; SAWHNEY, 2002). Por final, a sorção de moléculas hidrofóbicas possibilita a formação de um envelope de água ao seu redor, resultando em um aumento substancial na entropia do sistema (LAIRD; SAWHNEY, 2002).

No entanto, os mecanismos de interação dominantes são: (i) troca de ligantes entre os grupos funcionais hidroxila dos óxidos de ferro e carboxila ou hidroxila dos compostos orgânicos (especialmente em condições ácidas e levemente ácidas) e (ii) interação eletrostática (GU *et al.*, 1994; VINDEDAHL *et al.*, 2016).

Uma vez que o grupo hidroxila superficial ($\equiv\text{OH}$) é anfótero, a mudança de carga superficial em oxi-hidróxidos de ferro ocorre por transferência direta de prótons (MAMINDY-PAJANY *et al.*, 2011). As reações de ionização superficial (protonação e desprotonação) podem ser representadas pelas Eqs. 1.1 e 1.2 (MAMINDY-PAJANY *et al.*, 2011).



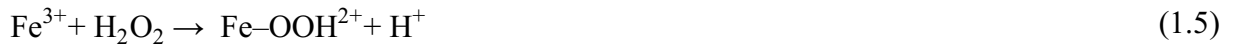
Dessa forma, pequenas mudanças no pH do meio podem afetar significativamente a interação eletrostática entre os óxidos de ferro e os contaminantes orgânicos (CRISTIANO *et al.*, 2011). Logo, esse é um parâmetro operacional de extrema importância para remoção dos poluentes orgânicos utilizando-se oxi-hidróxidos de ferro.

Para o projeto e escalonamento de um sistema de adsorção, faz-se necessário o conhecimento sobre o equilíbrio e a cinética reacionais (TAN; HAMEED, 2017). Dessa forma, diversos modelos têm sido desenvolvidos para descrever a cinética de adsorção, sendo os de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) os modelos empíricos mais comumente empregados para estudos em fase líquida (TAN; HAMEED, 2017).

As relações de equilíbrio, conhecidas como isotermas de adsorção, descrevem a interação adsorvato/adsorvente, sendo cruciais para dimensionamento de sistemas de adsorção (FOO; HAMEED, 2010). Ao longo dos anos, vários modelos de isoterma de adsorção vêm sendo propostos, entre eles os de Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich e Temkin (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; DĄBROWSKI, 2001; FOO; HAMEED, 2010). Os parâmetros físico-químicos desses modelos dão indícios quanto aos mecanismos reacionais, as propriedades superficiais dos adsorventes e sua afinidade frente aos poluentes estudados (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; FOO; HAMEED, 2010).

1.3.1.2 Aplicação de materiais a base de ferro em processos oxi-redutivos avançados

A reação de Fenton homogênea tradicional, exemplo clássico da aplicação do ferro na catálise ambiental, consiste na reação do Fe^{2+} em solução com H_2O_2 gerando radicais $\cdot\text{OH}$, altamente reativos, capazes de degradar compostos poluentes orgânicos por oxidação (Eqs. 1.3-1.6) (NEYENS; BAEYENS, 2003).



No entanto, para que esse processo ocorra eficientemente, faz-se necessário o ajuste do pH do meio reacional para valores em torno de 3. Tal condição evita que o ferro precipite na forma de hidróxidos (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012). Adicionalmente, no caso do tratamento de água e efluentes, o pH deve ser ajustado para valor próximo da neutralidade ao final do processo antes de sua disposição final, o que gera custos operacionais significativos (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012).

Considerando a aplicação desse processo para remediação *in situ*, a acidificação do meio subterrâneo é um dos problemas mais desafiadores, devido à alta capacidade tamponante das águas subterrâneas na faixa de pH próxima à neutralidade observada em certas localidades (PHENRAT; LOWRY, 2019). Além disso, a acidificação do meio pode resultar na dissolução de outros metais nas águas subterrâneas (PHENRAT; LOWRY, 2019).

De forma a superar essas limitações, modificações desse processo vêm sendo propostas ao longo dos anos (WANG *et al.*, 2016). Nessa linha, tem-se as reações Fenton-*like* heterogêneas que empregam materiais sólidos insolúveis contendo Fe em sua composição, ao invés do Fe^{2+} em solução, para iniciar a decomposição do H_2O_2 (FIRAK; ORTH; PERALTA-ZAMORA, 2018; WANG *et al.*, 2016). As reações Fenton-*like* heterogêneas, exemplificadas pelas Eqs. 1.7 e 1.8 (HE *et al.*, 2016), possuem como vantagens em relação à reação de Fenton homogênea tradicional a operação em valores de pH próximos de 7 e a possibilidade de regeneração/reutilização do material em novos ciclos (TEIXEIRA *et al.*, 2012).



Minerais de ferro (*e.g.*, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH), ferro valência zero (Fe^0) e compostos multimetálicos (*e.g.*, oxi-hidróxidos duplo lamelares) podem ser utilizados como catalisadores das reações Fenton-*like* heterogêneas (SCARIA; GOPINATH; NIDHEESH, 2021). Um

“catalisador ideal” para reações Fenton-*like* heterogêneas deve apresentar atividade em uma ampla faixa de pH, baixo custo, elevada estabilidade (ao menos quanto à lixiviação de ferro e à separabilidade do meio reacional) (SCARIA; GOPINATH; NIDHEESH, 2021). Logo, estudos vêm sendo realizados ao longo dos anos para o desenvolvimento de materiais que apresentem as propriedades citadas acima.

1.3.2 Materiais alternativos a base de ferro com potencial para remediação de contaminantes em sistemas aquosos

Diversas atividades econômicas geram resíduos que contêm elevado teor de ferro, tais como areia de fundição, poeira de alto-forno e os rejeitos da mineração de caulinita, bauxita e, obviamente, do ferro. Portanto, tais rejeitos tem potencial para serem reaproveitados para o tratamento de efluentes e remediação de áreas contaminadas (TEIXEIRA *et al.*, 2012).

1.3.2.1 Rejeito de minério de Ferro

O rejeito de minério de ferro (RMF) é subproduto do beneficiamento do minério de ferro, que tem como objetivo prepará-lo granulometricamente, concentrá-lo ou purificá-lo por meio de métodos físicos ou químicos (WOLFF, 2009). As características físicas e químicas do RMF dependem do tipo de depósito de minério e dos processos empregados no seu beneficiamento (GHOSE; SEN, 2001). No caso do beneficiamento a úmido, o RMF apresenta uma fração líquida e outra sólida, com concentração típica de sólidos de 30 a 50%, em termos de massa (HERNANDEZ *et al.*, 2005). A fração sólida, por sua vez, é composta essencialmente por partículas finas (menores que 10 μm) (HERNANDEZ *et al.*, 2005). O RMF, por apresentar características indesejáveis para produção de aço, é destinado ao enchimento de cavas ou barragens de rejeitos, como forma de disposição final (WOLFF, 2009). Antes de ser disposto em barragens de rejeitos, o RMF passa por processos que visam a recuperação do seu conteúdo de água, para recirculação no processo de beneficiamento do minério, o que o torna uma polpa contendo de 55 a 60% de sólidos, em termos de massa (WOLFF, 2009).

Quando uma barragem de rejeitos atinge a sua capacidade máxima, corriqueiramente, faz-se o seu alteamento para acomodação de volumes extras de RMF (HERNANDEZ *et al.*, 2005). Entretanto, rompimentos recentes de barragens de RMF ocorridos no Brasil, expõem os graves

problemas associados ao uso dessa prática (ARMSTRONG; PETTER; PETTER, 2019). Portanto, o aproveitamento do RMF para outras finalidades pode contribuir para a diminuição dos impactos ambientais relacionados a essa atividade econômica, uma vez que implicaria na redução do volume a ser armazenado nessas estruturas.

A redução, reúso, reciclo e tratamento de resíduos gerados no processamento de minérios têm sido objetos de crescente atenção por pesquisadores, dadas as suas contribuições para a melhoria da sustentabilidade do setor de mineração (FRANKS *et al.*, 2011). Ademais, os rejeitos, por serem produtos dos processos industriais, geralmente exibem elevada homogeneidade, característica vantajosa para o reúso (TAYEBI-KHORAMI *et al.*, 2019). Nesse contexto, o emprego do RMF para produção de materiais com valor agregado, como tinta (GALVÃO *et al.*, 2018), tijolo (MENDES *et al.*, 2019), cerâmica (FONTES *et al.*, 2019), cimento (YOUNG; YANG, 2019), geopolímero (DEFÁVERI *et al.*, 2019) e concreto (PROTASIO *et al.*, 2021) vem sendo amplamente estudado nos últimos anos.

Durante a britagem do minério de ferro são geradas partículas finas e grosseiras compostas predominantemente de óxido de ferro, sílica e alumina (CARMIGNANO *et al.*, 2021). Em alguns casos, metais tóxicos, como Cd, Cr, As e Hg, podem estar presentes, no entanto, geralmente em concentrações muito baixas (CARMIGNANO *et al.*, 2021). Figueiredo *et al.* (2020), ao analisar amostras de RMF seguindo a metodologia descrita na ABNT NBR 10004, observaram que não houve lixiviação de elementos químicos de potencial risco, como Cd e Cr, indicando que este material é seguro para outras aplicações.

Wolff, da Costa e Dutra (2011) reportaram que amostras de RMF, coletadas em diferentes minas no Brasil, apresentaram um teor considerável de ferro (44 a 66%), predominantemente na forma de hematita e goethita (α -FeOOH), o que reforça o seu potencial reaproveitamento em processos de remediação ambiental. Estudos pioneiros foram realizados visando-se avaliar a utilização do RMF, ou materiais produzidos a partir deste, como (foto)catalisadores de reações de degradação de poluentes orgânicos, como formaldeído (HAN *et al.*, 2016), paracetamol (AUGUSTO *et al.*, 2018) e corantes (BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021; DENG *et al.*, 2020; FREITAS *et al.*, 2019; XU; DENG, 2018; ZHENG *et al.*, 2016). Adicionalmente, o emprego desses materiais como adsorventes de possíveis contaminantes, como corantes

(ALMEIDA *et al.*, 2018; BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021), zinco (IZIDORO *et al.*, 2020), fosfato (ZENG; LI; LIU, 2004) e hormônios sintéticos (SILVA *et al.*, 2020), também vem sendo estudado nos últimos anos. No entanto, este é um tópico que requer maior investigação, visando-se a viabilização de uma tecnologia de remediação ambiental que confira valor de mercado ao RMF.

1.3.2.2 Nanopartículas de ferro de valência zero obtidas por meio de síntese “verde”

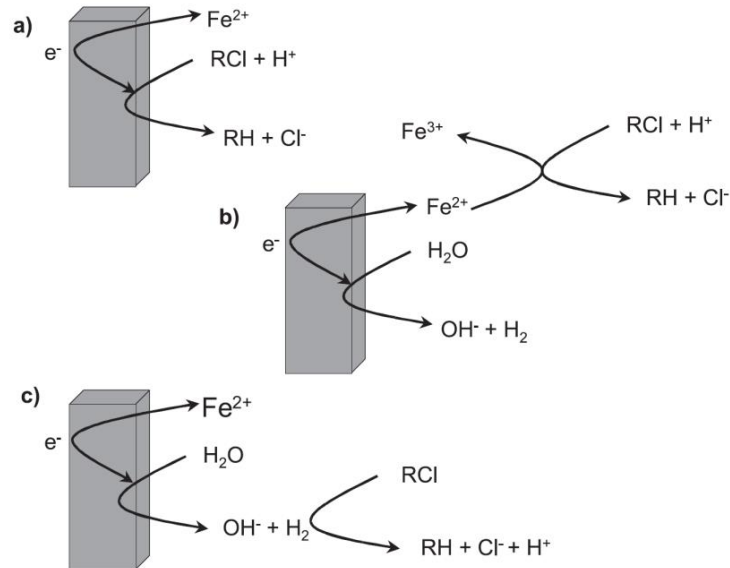
Outra alternativa promissora para remoção de poluentes orgânicos é a utilização do ferro de valência zero (Fe^0). O par redox formado pelo íon ferroso (Fe^{2+}) e o ferro metálico (Fe^0) possui potencial padrão de redução igual a -0,441 V (vs. EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio) (Eq. 1.9) (BENJAMIN, 2014).



Isso faz com que Fe^0 seja um agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos, nitratos e muitos compostos orgânicos (principalmente organoclorados e nitroaromáticos) (PEREIRA; FREIRE, 2005).

A critério de exemplificação, conforme apresentado por Pereira e Freire (2005), compostos orgânicos halogenados (RX), na presença de doadores de elétrons, podem sofrer o processo de desalogenação redutiva, gerando produtos menos tóxicos e com maior biodegradabilidade. Este processo, quando na presença de ferro valência zero, ocorre basicamente por três rotas (Figura 1.2) (PEREIRA; FREIRE, 2005). A primeira rota (a) envolve a transferência direta de elétrons do Fe^0 para o RX adsorvido na superfície metálica. A segunda rota (b) ocorre via transferência de elétrons pelo Fe^{2+} , formado pela corrosão do Fe^0 devido a ação da água. A terceira rota (c) ocorre pela reação do RX com o H_2 , formado também na reação do Fe^0 com a água, no entanto, não é efetiva na ausência de catalisadores.

Figura 1.2 - Rotas de desalogenação de organoclorados em sistema $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$: a) transferência direta de elétrons da superfície metálica para o organoclorado adsorvido na superfície do Fe^0 ; b) redução do composto alvo pelo Fe^{2+} produzido pela corrosão do ferro metálico; e c) hidrogenação do poluente organoclorado pelo H_2 formado em condições anaeróbicas

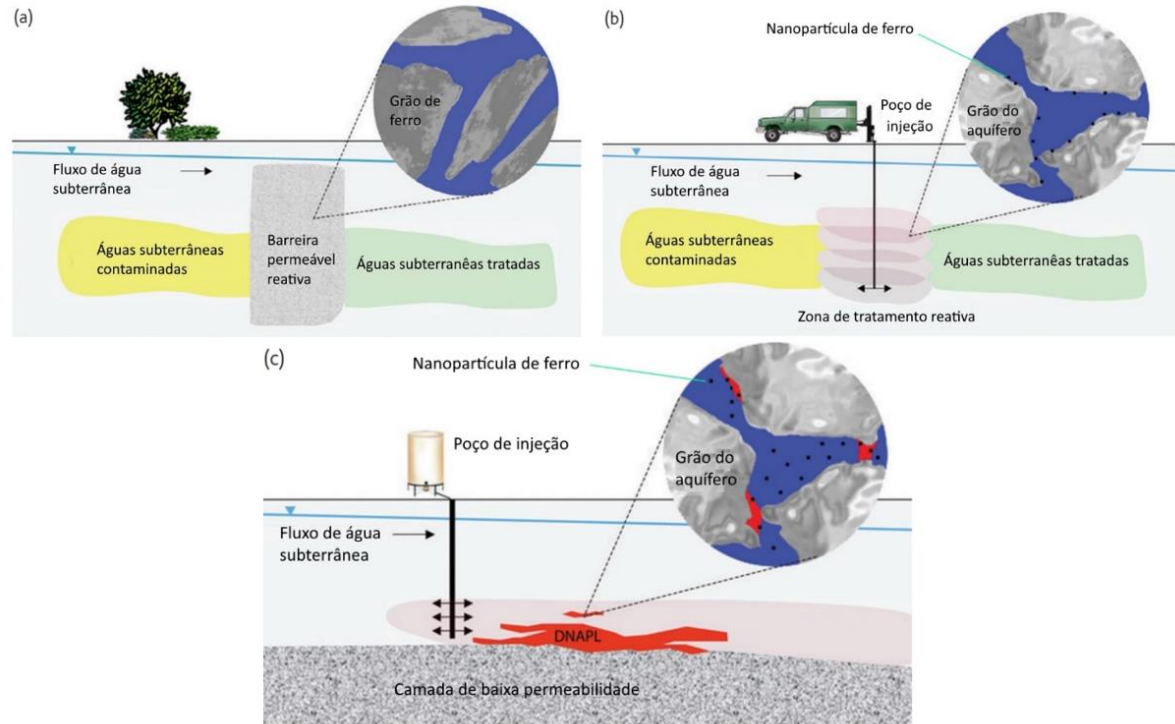


Fonte: Pereira & Freire (2005).

A aplicação do Fe^0 em processos de remediação ambiental ganhou destaque científico devido ao seu baixo custo, fácil obtenção, baixa toxicidade e elevada eficiência na degradação diversos compostos poluentes orgânicos recalcitrantes (MUELLER *et al.*, 2012). A primeira forma de remediação *in situ* de áreas contaminadas utilizando-se o Fe^0 consistiu na sua aplicação, no tamanho granular, como barreira reativa permeável (BRP) (MUELLER *et al.*, 2012). Essa forma de tratamento tem sido empregada com sucesso por anos. No entanto, as BRPs atuam somente nas plumas de contaminação que a atravessam, logo, não contribuem para a remoção ativa do poluente em sua fonte (MUELLER *et al.*, 2012). Isto impacta diretamente a duração do processo de remediação e a disponibilidade do local remediado para reutilização ou revenda (MUELLER *et al.*, 2012). Além disso, a longo prazo, a deposição de produtos da oxidação do ferro e o crescimento de biofilme reduzem a permeabilidade das BRPs, comprometendo a sua efetividade (YAN *et al.*, 2013). Por último, os altos custos de instalação inviabilizam o uso das BRPs para o tratamento de aquíferos profundos ou áreas com fontes de contaminação difusas (YAN *et al.*, 2013).

Para superar essas limitações e devido aos avanços na área de nanotecnologia, pesquisadores passaram a estudar a aplicação de partículas de Fe^0 em tamanho nanométrico, comumente referidas na literatura pelo termo *nano zerovalent iron* (nZVI), em vez de sua forma granular, para finalidade de remediação ambiental (TOSCO *et al.*, 2014). O uso das nZVI para remediação de solos e águas subterrâneas não requer escavação, uma vez que elas podem ser injetadas diretamente no local de contaminação (LEFEVRE *et al.*, 2016). Por apresentarem elevada mobilidade, as nZVI são capazes de atuar tanto na pluma, como na fonte de contaminação (MUELLER *et al.*, 2012). Isto possibilita uma tecnologia de tratamento flexível para localidades com características hidrogeológicas complexas (YAN *et al.*, 2013). Adicionalmente, a elevada razão área superficial em relação ao volume das nZVI faz com que elas sejam de 10 a 1000 vezes mais reativas do que o Fe^0 em sua forma granular (ADUSEI-GYAMFI; ACHA, 2016). Dessa forma, a taxa de degradação dos contaminantes é aumentada, enquanto a quantidade necessária de material para o tratamento reduz (ADUSEI-GYAMFI; ACHA, 2016). Devido a isso, a aplicação das nZVI para remediação *in situ* aumentou rapidamente nos últimos anos. Na Figura 1.3 são apresentadas formas de aplicação do Fe^0 para remediação *in situ* de águas subterrâneas contaminadas.

Figura 1.3 - Possíveis formas de aplicação de partículas de Fe^0 para remediação de águas subterrâneas contaminadas: a) barreira reativa permeável convencional composta por Fe^0 granular; b) formação de uma zona de tratamento reativa pela injeção das nZVI, que são adsorvidas ao material particulado do aquífero; e c) tratamento de um contaminante líquido não aquoso mais denso que a água (DNAPL)



Fonte: adaptado de Tratnyek & Johnson (2006).

Embora sejam comumente consideradas agentes redutores, as nZVI também podem ser utilizadas em processos de produção de radicais oxidantes para degradação de contaminantes, o que, recentemente, vem ganhando interesse crescente (PHENRAT; LOWRY, 2019). A abordagem oxidativa, entre outros processos, contempla a reação *Fenton-like* induzida pelas nZVI (PHENRAT; LOWRY, 2019), referida na literatura como *Advanced Fenton Process* (AFP) ou nZVI-Fenton (LITTER; SLODOWICZ, 2017).

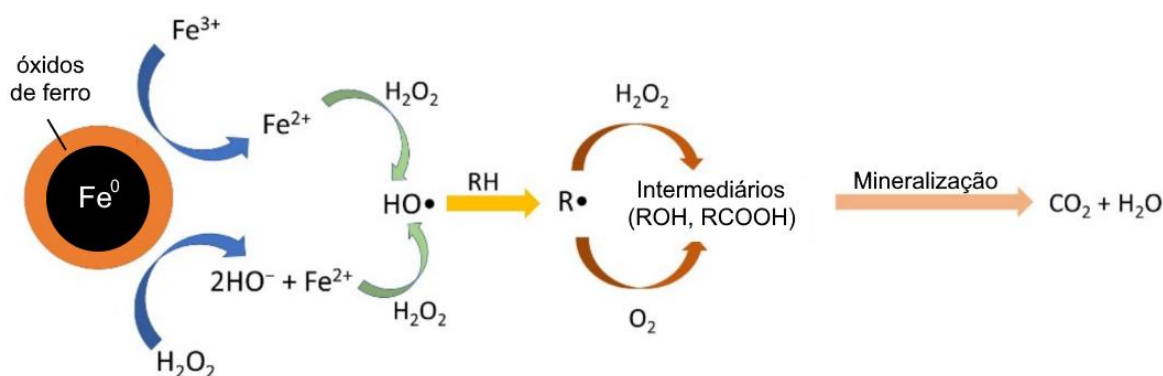
No processo nZVI-Fenton, radicais altamente oxidantes ($\cdot\text{OH}$ e $\text{HO}_2\cdot$), gerados pela reação entre Fe^0 e H_2O_2 , degradam oxidativamente os contaminantes orgânicos alvo (LIU; ZHAO; WANG, 2021; PASINSZKI; KREBSZ, 2020). Na presença de H^+ , o Fe^0 reage com H_2O_2 formando Fe^{2+} (Eq. 1.10), o qual reage com outra molécula de H_2O_2 formando $\cdot\text{OH}$ (Eq. 1.3) (GALDAMES *et al.*, 2020). A reação do Fe^{3+} com o H_2O_2 regenera o Fe^{2+} , gerando também $\text{HO}_2\cdot$ (Eq. 1.5-1.6) (LITTER; SLODOWICZ, 2017). No entanto, essa reação é muito mais lenta do que a de

formação do $\cdot\text{OH}$ (LITTER; SLODOWICZ, 2017). Por último, a reação do Fe^{3+} com o Fe^0 pode promover também a regeneração do Fe^{2+} (Eq. 1.11) (FU; WANG; TANG, 2010; LITTER; SLODOWICZ, 2017; NIDHEESH, 2015; WANG *et al.*, 2019).



Resumidamente, abaixo é apresentado um mecanismo proposto para degradação de um composto orgânico (R-H) por meio do processo nZVI-Fenton (Figura 1.4) (EDDY *et al.*, 2022).

Figura 1.4 - Mecanismo proposto para degradação de um composto orgânico pelo processo nZVI-Fenton



Fonte: adaptado de Eddy *et al.* (2022).

De acordo com Litter e Slodowicz (2017), o processo nZVI-Fenton pode ocorrer por meio da reação dos solutos com as espécies de Fe na superfície das nZVI ou com íons de Fe em solução liberados pelas mesmas.

Diversos autores reportam que as nZVI podem reduzir O_2 em sua superfície, levando à formação de $\cdot\text{OH}$ na ausência de H_2O_2 , o que dispensaria a necessidade da adição desse reagente e, conseqüentemente, reduziria os custos do processo (Eq. 1.12) (GALDAMES *et al.*, 2020; LIU; ZHAO; WANG, 2021; PASINSZKI; KREBSZ, 2020).



Adicionalmente, o processo nZVI-Fenton apresenta como vantagens em comparação ao processo homogêneo convencional: (i) a utilização das nZVI, em vez de sais de ferro, evita a disposição dos seus contra-íons no sistema aquático; (ii) a concentração de íons de ferro no sistema pós-tratamento é significativamente menor, pois requer-se uma dose menor neste caso; e (iii) ocorre a regeneração mais rápida do Fe^{2+} devido à reação do Fe^{3+} com o Fe^0 (Eq. 1.11) (FU; WANG; TANG, 2010; WANG *et al.*, 2019).

Embora certos autores considerem possível o reúso das nZVI (GALDAMES *et al.*, 2020; PHENRAT; LOWRY, 2019), a lixiviação e precipitação do Fe na forma de oxi-hidróxidos são limitações para que isso seja posto em prática (PASINSZKI; KREBSZ, 2020). Todavia, estudos tem demonstrado que o processo nZVI-Fenton é eficiente para degradar diversos contaminantes orgânicos, incluindo corantes têxteis, farmacêuticos, compostos halogenados, entre outros (PHENRAT; LOWRY, 2019).

Outra maneira de se melhorar a eficiência do processo nZVI-Fenton é pela incidência de radiação na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) (LITTER; SLODOWICZ, 2017; POURAN *et al.*, 2015). Nessa abordagem, a fotólise ($\lambda < 580$ nm) de hidroxicomplexos de Fe(III) formados ao longo do processo gera radicais $\cdot\text{OH}$ extras e regenera o Fe(II) (LITTER; SLODOWICZ, 2017; POURAN *et al.*, 2015) (Eq. 1.13). Por sua vez, a fotólise do H_2O_2 , que ocorre em $\lambda < 310$ nm, é uma fonte adicional de $\cdot\text{OH}$ para o sistema reacional (LITTER; SLODOWICZ, 2017; POURAN *et al.*, 2015) (Eq. 1.14).

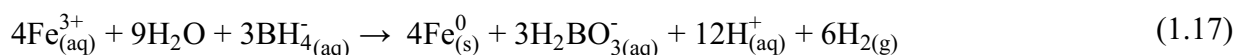
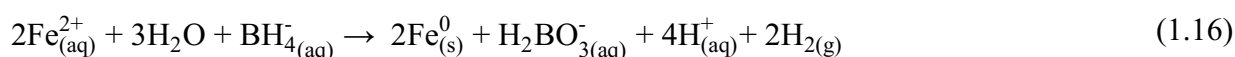


Adicionalmente, certos substratos orgânicos (L), incluindo produtos intermediários da degradação de poluentes, são capazes de formar complexos ($[\text{Fe}^{3+}\text{-L}]$) com o Fe^{3+} que absorvem luz na região do UV-Vis, levando à formação de íons Fe^{2+} por redução fotoquímica (Eq. 1.15) (CLARIZIA *et al.*, 2017; LITTER; SLODOWICZ, 2017).

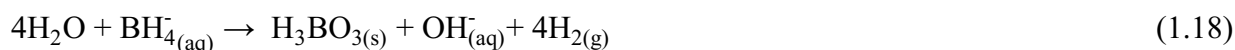


As nZVI podem ser obtidas por meio de diferentes processos. Inicialmente, processos físicos eram empregados, como a moagem, abrasão e litografia. Os mais populares, atualmente, baseiam-se na obtenção das nZVI por meio de nucleação partindo-se de soluções homogêneas, separação de fases, ou recozimento a temperaturas elevadas (STEFANIUK; OLESZCZUK; SIK, 2016). No entanto, tais processos são, geralmente, caros, por exigirem equipamentos específicos e onerosos, além de consumirem elevada quantidade de energia (LI; ELLIOTT; ZHANG, 2006).

Além dos processos físicos acima mencionados, foram desenvolvidos processos químicos para a síntese de nZVI, que se baseiam na reação de um precursor do metal com algum agente redutor (BOLADE; WILLIAMS; BENSON, 2020). Nesta abordagem, as nZVI podem ser obtidas utilizando-se algum sal de ferro solúvel e borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor, como representado pelas Eqs. 1.16 e 1.17 (PHENRAT; LOWRY, 2019):



Devido à sua simplicidade e a obtenção de um produto que geralmente apresenta estrutura homogênea e alta reatividade, a redução química é o processo de síntese de nZVI mais frequentemente empregado (STEFANIUK; OLESZCZUK; SIK, 2016). No entanto, a utilização do NaBH_4 , por se tratar de um composto com elevada toxicidade, requer ações específicas para remoção de sua concentração residual ao final da síntese e proteção dos seus manipuladores (LI; ELLIOTT; ZHANG, 2006). Além disso, hidrogênio gasoso é produzido na reação de síntese, o que também exige medidas de segurança para reduzir/eliminar os riscos de combustão/explosão (LI; ELLIOTT; ZHANG, 2006). Durante a síntese ocorre a reação de hidrólise do borohidreto (Eq. 1.18), portanto, esse processo requer a utilização de NaBH_4 em excesso, o que aumenta ainda mais os custos do processo (PASINSZKI; KREBSZ, 2020).



Devido às limitações apresentadas e o elevado valor comercial do NaBH_4 , a aplicação deste processo em larga-escala é dificultada (WENG *et al.*, 2017). Nesse contexto, esforços vêm sendo realizados para o desenvolvimento de métodos de síntese alternativos, norteados pelos princípios da química verde, de baixo-custo, que empreguem reagentes (e.g. solventes e agentes redutores) ambientalmente “amigáveis”, que evitem a geração resíduos e que sejam eficientes energeticamente (BOLADE; WILLIAMS; BENSON, 2020). Nesse escopo, o termo “síntese verde” é comumente utilizado para se referir a processos que utilizam microrganismos ou extratos vegetais como agentes redutores do ferro em solução, levando à formação de nZVI, e água como solvente.

Nesta abordagem, extratos obtidos de partes de plantas, tais como folhas de chá verde (SOLIEMANZADEH; FEKRI, 2017), folhas de eucalipto (WANG *et al.*, 2017) e folhas de hortelã (PRASAD; GANDHI; SELVARAJ, 2014), vêm sendo utilizadas com sucesso para síntese das nZVI. Os extratos de plantas são usados como agentes redutores do Fe devido aos seus compostos antioxidantes, como polifenóis, açúcares redutores, bases nitrogenadas e aminoácidos (SOLIEMANZADEH; FEKRI, 2017).

As principais vantagens do processo via síntese “verde” em comparação à síntese química utilizando-se o NaBH_4 são: (i) a baixa toxicidade do agente redutor em comparação ao borohidreto, (ii) a capacidade de “encapamento” das nZVI proporcionada pela matriz polifenol do extrato, que prolonga sua reatividade, (iii) a valorização de materiais vegetais que, em muitos casos, são tratados como resíduos, e (iv) o fato dos extratos possuírem elevada solubilidade em água e poderem atuar como fonte de nutrientes para microrganismos, que venham atuar na biodegradação complementar dos poluentes ou subprodutos formados (MACHADO *et al.*, 2013). As nZVI obtidas por síntese verde frequentemente apresentam menor toxicidade, aglomeração reduzida, maior estabilidade e dispersividade, devido aos efeitos de estabilização e encapsamento proporcionados pelos componentes bioativos das plantas (BOLADE; WILLIAMS; BENSON, 2020).

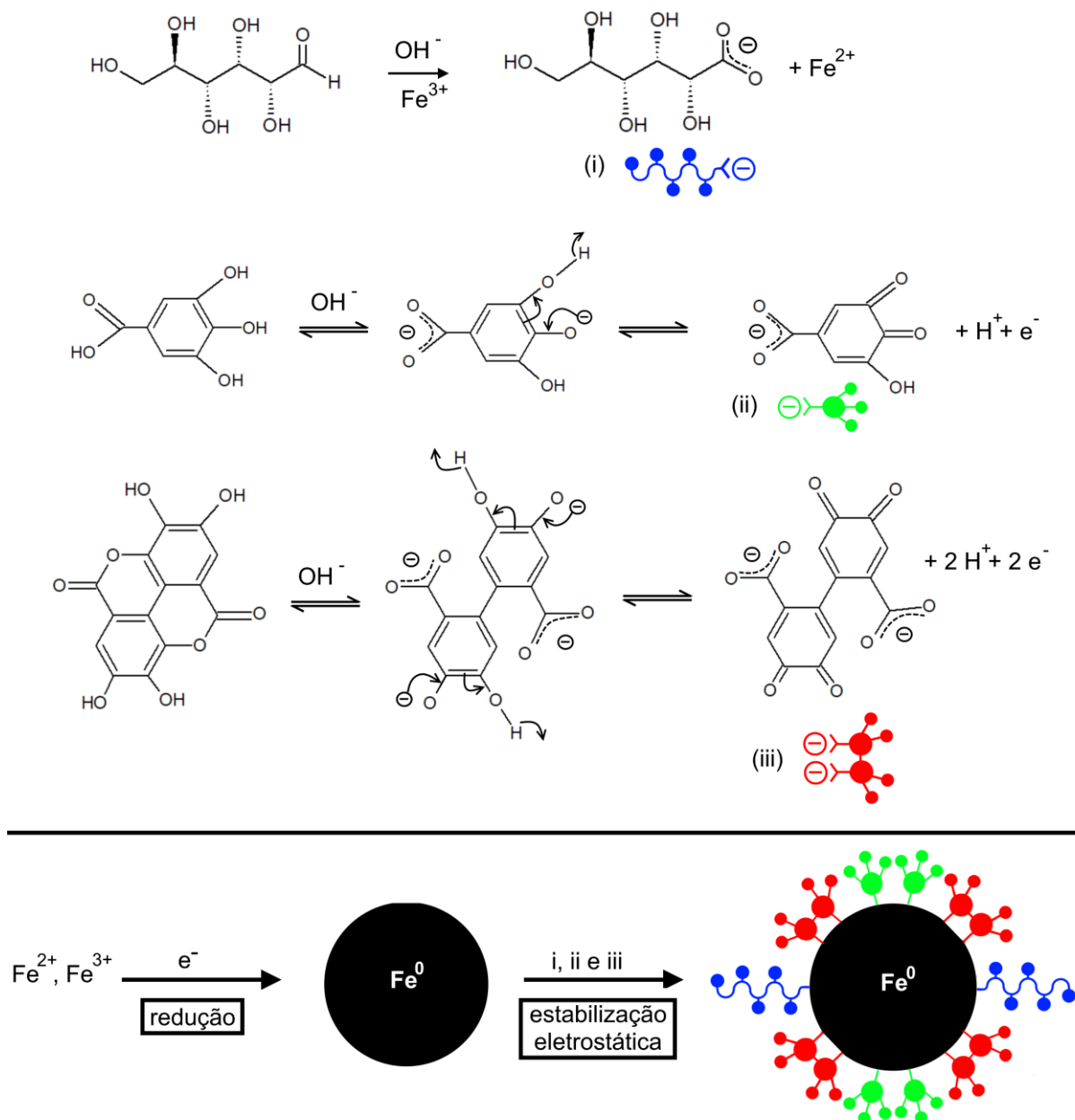
Visentin *et al.* (2021), em uma análise dos métodos mais comumente utilizados para produção de nZVI, tanto em escala laboratorial como industrial, empregando a metodologia de avaliação

de inventário de ciclo de vida (LCIA), concluiu que a síntese “verde” é uma das melhores alternativas no presente momento.

O mecanismo de reação de formação das nZVI pelo método de síntese “verde” ainda não foi claramente elucidado (BOLADE; WILLIAMS; BENSON, 2020). No entanto, sugere-se que a formação das nanopartículas seja promovida pela ação de diferentes biomoléculas (BOLADE; WILLIAMS; BENSON, 2020). Dessa forma, o mecanismo de reação pode variar de acordo com a planta utilizada como matéria prima e o solvente empregado para obtenção do extrato redutor, além das condições reacionais (*e.g.*, pH) (BOLADE; WILLIAMS; BENSON, 2020).

De acordo com Eslami *et al.* (2018), conforme descrito a seguir (Figura 1.5), a síntese das nZVI pode ser explicada em termos dos polifenóis presentes no extrato, os principais sendo os taninos hidrolisáveis. Estes compostos passam por hidrólise sob condições alcalinas gerando glicose e os ácidos elágico e gálico. Esses ácidos em sua forma iônica são capazes de doar elétrons, que promovem a redução dos íons de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) em solução ao seu estado de valência zero (gerando as nZVI), se transformando em quinonas. No entanto, a glicose, outro produto da hidrolização de taninos, é somente capaz de reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} . Os polifenóis oxidados atuam como um agente de “encapamento” das nZVI formadas, aumentando sua dispersão e estabilidade em meio aquoso. A estabilização das nZVI pode ser explicada pelo princípio de Pearson. Baseando-se nesse conceito, sugere-se que ligantes moles tendem a coordenar com metais moles. Portanto, o grupo carbonila (ligante mole) das quinonas coordena com Fe^0 (metal mole) por meio de interações eletrostáticas, contribuindo para a estabilização das nZVI formadas.

Figura 1.5 - Mecanismo de síntese de nZVI por meio da reação de redução de íons de ferro em solução por produtos da hidrólização de polifenóis proposto por Eslami *et al.* (2018)



Fonte: adaptado de Eslami *et al.* (2018).

1.3.3 Corantes

Corantes são compostos caracterizados por sua capacidade de absorver radiação eletromagnética no espectro visível (de 380 a 750 nm) (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020). A transformação da luz branca em colorida pelos fenômenos de reflexão, transmissão

ou difusão em um objeto, resultam da absorção de energia por certos grupos de átomos presentes em sua composição, denominados cromóforos (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020). Os grupos cromóforos mais comuns são o nitro (-NO₂), azo (-N=N-), nitroso (-N=O), tiocarbonil (-C=S), carbonil (-C=O) e alquenos (-C=C-) (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020). No entanto, para que moléculas contendo cromóforos possam ser utilizadas como corantes, é necessária a presença de outro grupo de átomos, denominado auxocromos (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; GUPTA, 2009). Os grupos auxocromos (*e.g.*, -COOH, -SO₃H, -OH e -NH₂), além de contribuir para intensificação da cor da molécula corante, possibilitam sua solubilização em água e fixação ao substrato (GUPTA, 2009). Resumidamente, de forma geral, os corantes consistem de um arranjo de grupos cromóforos, auxocromos e estruturas aromáticas conjugadas (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020).

Logo, os corantes têxteis sintéticos são compostos orgânicos solúveis, sendo majoritariamente aplicados a fibras têxteis por meio do contato entre eles em solução (CHRISTIE, 2015). No entanto, no processo de tingimento, parte significativa dos corantes não se fixa aos tecidos e, conseqüentemente, é carregada para o efluente da indústria têxtil (RAMAN; KANMANI, 2016). Os corantes, quando presentes em corpos hídricos superficiais, afetam negativamente os ecossistemas aquáticos, pois reduzem a penetração de luz, comprometendo a produtividade primária, e podem reduzir os níveis de oxigênio dissolvido em decorrência do seu metabolismo pela comunidade bacteriana (HOLKAR *et al.*, 2016a). Adicionalmente, muitos corantes são mutagênicos, carcinogênicos, teratogênicos e podem causar disfunções em diversos órgãos do seres humanos, como fígado, rim e cérebro (ZHOU *et al.*, 2019). Portanto, é primordial o tratamento adequado para remoção dos corantes dos efluentes têxteis antes de seu lançamento em corpos hídricos (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Diversos métodos físico-químicos e biológicos têm sido desenvolvidos para o tratamento de águas residuárias que contêm corantes (HOLKAR *et al.*, 2016b; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; PAŹDZIOR; BILIŃSKA; LEDAKOWICZ, 2019; SURESH, 2014). Tipicamente, esses efluentes são tratados utilizando-se métodos de coagulação-floculação, tratamentos biológicos, tratamentos eletroquímicos, filtração por membrana e adsorção (TAN *et al.*, 2015). A adsorção é o método mais popular dentre esses, devido a sua efetividade e simplicidade

(KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; TAN *et al.*, 2015). As empresas fabricantes de corantes usam comumente carvão ativado comercial para remoção de corantes devido a sua elevada porosidade e área superficial, no entanto, esse material é relativamente caro (HOLKAR *et al.*, 2016b; TAN *et al.*, 2015). Essa limitação motivou a procura por adsorventes mais econômicos, que seja eficientes, para remoção de poluentes. Um adsorvente é considerado econômico caso seja abundante e de fácil obtenção. Portanto, a possibilidade de uso do RMF, sem processamento prévio, como adsorvente de poluentes surge como uma alternativa interessante a ser avaliada.

Devido à sua estrutura estável e complexa de origem sintética, muitos corantes são difíceis de serem biodegradados (JAFARI *et al.*, 2015; ROBINSON *et al.*, 2001). Dessa forma, diversos estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de processos para remoção de diferentes tipos de corantes de águas residuárias por meio de métodos físicos e químicos (JAFARI *et al.*, 2015). A mineralização (transformação em CO₂, H₂O e outros compostos inorgânicos) de corantes presentes nas águas residuárias da indústria têxtil, conseqüentemente, redução de sua toxicidade, é um dos principais desafios desse segmento produtivo (HOLKAR *et al.*, 2016a)

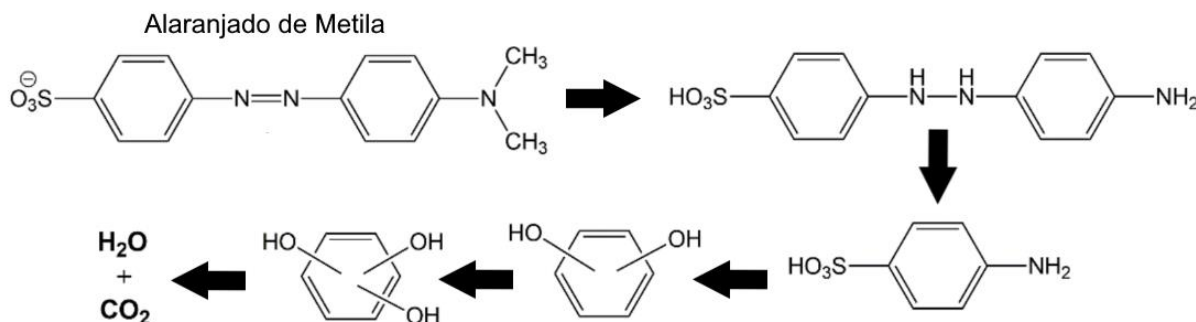
Os corantes têxteis apresentam considerável diversidade estrutural e existem diversas formas de se classificá-los, como, por exemplo, o método de aplicação e o tipo de fibra alvo (GUPTA, 2009). No entanto, o sistema de classificação mais apropriado é aquele baseado em sua estrutura química (BURKINSHAW *et al.*, 1990). Dessa forma, os corantes são comumente classificados de acordo com os grupos cromóforos presentes em sua estrutura molecular (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020). A publicação *Colour Index* é o trabalho de referência mais importante quanto à classificação de corantes e pigmentos, a qual providencia uma compreensiva listagem destes, sendo atualizada regularmente (CHRISTIE, 2015). O *Colour Index* utiliza um sistema de classificação duplo, baseado na utilização de um nome genérico, que contempla a forma de aplicação e cor, e de um número (C.I.), que é relacionado a estrutura química do composto (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; SURESH; SUNDARAMOORTHY, 2015). A seguir são abordadas as características das classes dos corantes que serão estudados no presente trabalho.

1.3.3.1 Corantes Azo

A maioria dos corantes sintéticos utilizados na indústria têxtil são da classe azo (ALDERETE *et al.*, 2021). Os azo corantes são caracterizados pela presença de um ou mais cromóforos azo ($-N=N-$), ligando dois ou mais grupamentos aril e/ou alquil (KECIĆ *et al.*, 2018). Devido à sua complexa estrutura, elevado peso molecular e a presença do grupo azo, que é um forte aceptor de elétrons, os azo corantes são pouco susceptíveis à biodegradação via oxigenase, logo, são difíceis de serem mineralizados (KECIĆ *et al.*, 2018). Portanto, a remoção deste tipo de poluente orgânico é um desafio para o tratamento de águas residuárias (KECIĆ *et al.*, 2018).

A quebra da ligação azo ($-N=N-$) da molécula desse tipo de corante leva à sua descolorização, a qual pode ser atingida pela reação redutiva com as nZVI (MOON; PARK; PARK, 2011). No entanto, isto não resulta em sua mineralização completa, podendo gerar subprodutos tóxicos e o não atendimento aos padrões de lançamento para os parâmetros DBO e DQO (MOON; PARK; PARK, 2011). Outra forma possível de degradação desses corantes são reações de Fenton e Fenton-like (ALDERETE *et al.*, 2021). O grupo funcional azo é particularmente susceptível ao ataque dos radicais hidroxila devido à presença da ligação π (HISAINDEE; MEETANI; RAUF, 2013). Dessa forma, produtos do ataque de radicais hidroxila à ligação azo estão entre os primeiros produtos intermediários detectáveis desse processo de degradação (HISAINDEE; MEETANI; RAUF, 2013). Ademais, os radicais hidroxila, devido à elevada reatividade e baixa seletividade, são capazes de oxidar os produtos formados e, conseqüentemente, mineralizar a molécula corante alvo (HISAINDEE; MEETANI; RAUF, 2013). Abaixo é apresentado o mecanismo de degradação do azo corante Alaranjado de Metila por um processo Fenton-like utilizando-se nZVI “verdes”, proposto por Eddy *et al.* (2022) com base nos produtos detectados por Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massa (LC-MS) ao longo do tempo de reação (Figura 1.6).

Figura 1.6 - Mecanismo de degradação do azo corante Alaranjado de Metila por um processo Fenton-like utilizando-se nZVI “verdes”

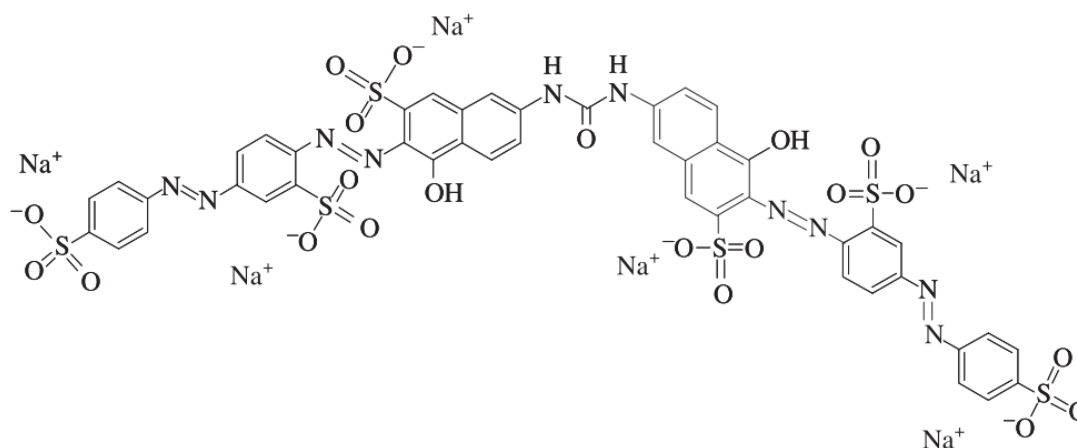


Fonte: adaptado de Eddy *et al.* (2022).

Vermelho Direto 80

O Vermelho Direto 80 (VD80), também conhecido como Sirius Red F3B (C.I. 35780), é um corante poliazó, aniônico, com peso molecular de 1373,07 g mol⁻¹ e fórmula química C₄₅H₂₆N₁₀Na₆O₂₁S₆ (DAPSON *et al.*, 2011; KALLEL *et al.*, 2016). Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 1.7 (WENG *et al.*, 2015).

Figura 1.7 - Estrutura química do corante Vermelho Direto 80



Fonte: Weng *et al.* (2015).

Neta (2009), por meio de titulação potenciométrica, determinou os seguintes valores de pK_a para o VD80: pK₁ = 2,30; pK₂ = 4,83; pK₃ = 5,36; e pK₄ = 6,63. O VD80 é utilizado para o tingimento de tecidos, papéis e couro, além de ter aplicações no campo de bioquímica analítica como corante histológico (DAPSON *et al.*, 2011). No entanto, o VD80 é tóxico à vida aquática,

com efeitos de longa duração, e causa irritações a pele e olhos dos seres humanos (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021).

1.3.3.2 Corantes Tiazina

Tiazina é uma classe de compostos heterocíclicos, contendo nitrogênio e enxofre, ricos em elétrons, com baixo potencial de oxidação e elevada propensão a formar radicais estáveis (VARA; ORTIZ, 2016). Os corantes tiazina (preponderantemente, o Azul de Metileno) são os mais estudados para avaliação da atividade fotocatalítica de compostos (ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2015).

Azul de Metileno

O Azul de Metileno (AM) (C.I. 52015) é um corante tiazina, catiônico, de natureza amórfica, com peso molecular de $373,9 \text{ g mol}^{-1}$, fórmula química $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005) e pK_a igual a 3,8 (CHEN *et al.*, 2017; GIRALDO *et al.*, 2021). Suas diferentes estruturas de ressonância são apresentadas na Figura 1.8 (DOUISSA *et al.*, 2013).

Figura 1.8 - Estruturas de ressonância do corante Azul de Metileno



Fonte: Douissa *et al.* (2013).

O AM é geralmente utilizado para tingimento de algodão, lã e seda (FIL; ÖZMETIN; KORKMAZ, 2012). Além disso, o AM possui diversas aplicações médicas, como o tratamento das doenças meta-hemoglobinemia, malária e Alzheimer, prevenção de infecções do trato intestinal e coloração histológica (SCHIRMER *et al.*, 2011). No entanto, doses acima de 2 mg kg^{-1} podem resultar em manifestações tóxicas como náuseas, vômito, dor abdominal, febre, hipotensão, hemólise, entre outras (CLIFTON; LEIKIN, 2003). Ademais, sua ampla utilização em processos industriais resulta na geração de volumes significativos de efluentes com coloração acentuada (MERCADO *et al.*, 2018). Portanto, a remoção do AM de efluentes

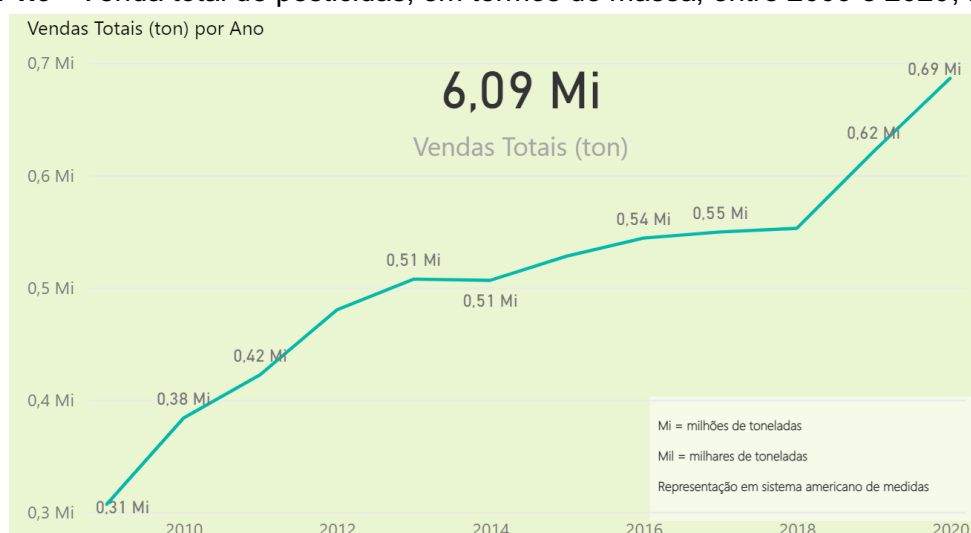
é de interesse, considerando seus impactos adversos nos corpos hídricos receptores (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Portanto, espera-se que o RMF e as nZVI “verdes” sejam eficientes para remoção de corantes têxteis de fase aquosa por meio de processos adsorptivos e oxi-redutivos, tendo em vista suas características intrínsecas e estudos prévios de utilização destes materiais para remoção de poluentes orgânicos.

1.3.4 Pesticidas

O crescimento da demanda global por alimentos tem gerado o aumento da utilização de pesticidas na agricultura (HONEYCUTT; SCHABACKER, 1994). Atualmente, praticamente em todos os cultivos agrícolas comerciais utiliza-se algum tipo de pesticida sintético (BAIRD; CANN, 2012). No Brasil, o consumo de pesticidas tem aumentado a taxas elevadas, sendo que a venda de pesticidas mais que dobrou no período de 2009 a 2020 (Figura 1.9) (IBAMA, 2021). Em 2020, foram comercializadas, aproximadamente, 690 mil toneladas de pesticidas no país (IBAMA, 2021).

Figura 1.9 - Venda total de pesticidas, em termos de massa, entre 2009 e 2020, no Brasil



Fonte: IBAMA (2021).

Pesticidas compreendem diversos tipos de compostos químicos que são dispersados de forma deliberada no meio ambiente para matar ou controlar algum tipo específico de praga,

geralmente insetos (inseticidas), ervas daninhas (herbicidas), ou fungos (fungicidas) (HITES, 2007). Os pesticidas comumente utilizados são, em sua maioria, compostos orgânicos sintéticos que atuam bloqueando algum processo metabólico vital dos organismos para os quais apresentam toxicidade (BAIRD; CANN, 2012).

A utilização de pesticidas é de extrema importância para se atingir a elevada produtividade agrícola necessária para o atendimento da demanda atual de alimentos. No entanto, a sua aplicação excessiva e inadequada tem gerado preocupação mundial devido aos possíveis danos decorrentes ao meio ambiente e à saúde humana (SCORZA JÚNIOR, 2006). Pois, apesar de serem concebidos para ter ação somente sobre um grupo específico de organismos, na realidade a falta de tão elevada especificidade faz com que os pesticidas sejam tóxicos a espécies não-alvo, incluindo os seres humanos (YOUNES; GALAL-GORCHEV, 2000).

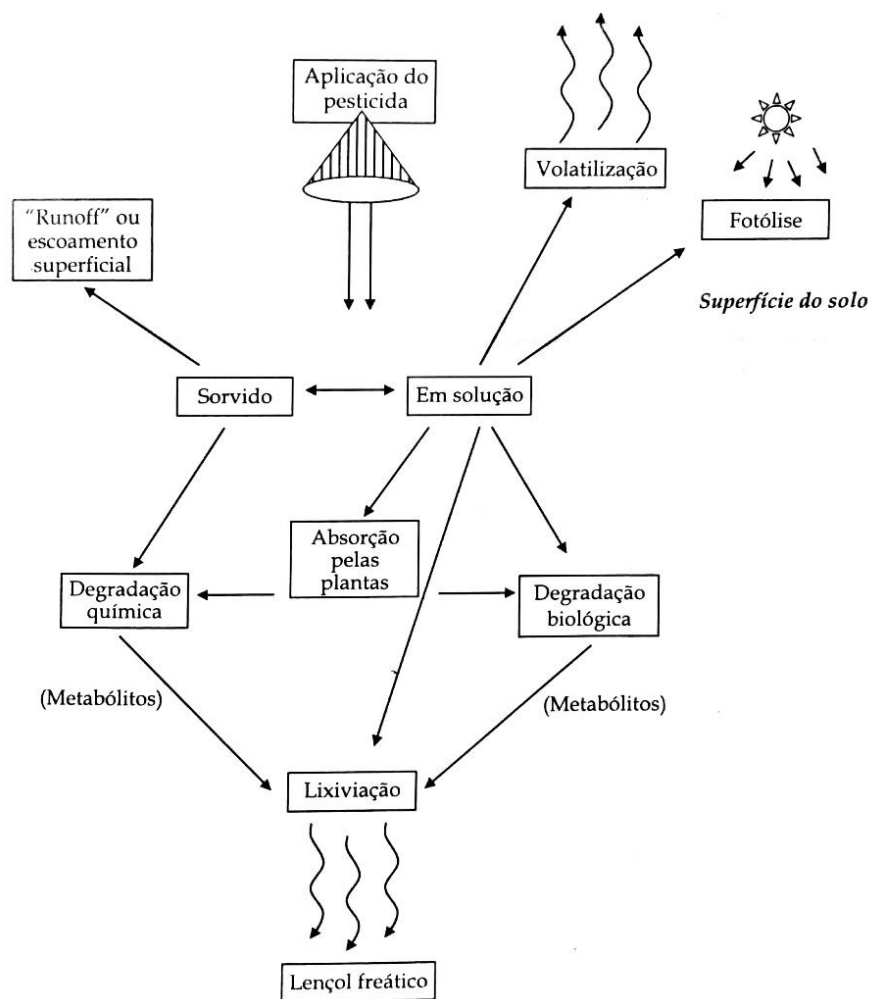
A exposição a pesticidas está associada ao desenvolvimento de câncer e outras doenças, como Parkinson e Alzheimer, em seres humanos (SABARWAL; KUMAR; SINGH, 2018). A exposição dos seres humanos a estes compostos pode ser classificada em três categorias principais: intencional (*e.g.* tentativas de suicídio), ocupacional (*e.g.* transporte e aplicação) e não-ocupacional (*e.g.* consumo de água e alimento contaminados), podendo ocorrer de forma pontual ou contínua (SABARWAL; KUMAR; SINGH, 2018).

Os pesticidas podem afetar negativamente a dinâmica e a diversidade da comunidade microbiana do solo que, por participar da ciclagem de nutrientes, possui grande importância para a promoção do crescimento vegetal e manutenção do equilíbrio do meio (JACOBSEN; HJELMSØ, 2014). Dessa forma, a utilização excessiva de pesticidas pode acarretar na deterioração severa da qualidade do solo (MORILLO; VILLAVARDE, 2017).

Os pesticidas são aplicados diretamente no solo ou sobre as plantas. Mesmo quando aplicados sobre as plantas, parte significativa da dose chega ao solo diretamente ou indiretamente (carreados pela chuva) (SCORZA JÚNIOR, 2006). Os pesticidas também podem atingir o solo em decorrência de vazamentos acidentais de recipientes nos quais são armazenados (HONEYCUTT; SCHABACKER, 1994) e da disposição inadequada de resíduos contaminados pelos mesmos (MORILLO; VILLAVARDE, 2017).

De acordo com Melo e Alleoni (2009), atualmente a dinâmica dos pesticidas no meio ambiente é estudada por meio de estimativas da susceptibilidade dos mesmos a três processos principais: retenção, transformação e transporte (Figura 1.10). Estes ditam, respectivamente, sua disponibilidade na solução do solo, sua persistência e o local de sua deposição.

Figura 1.10 - Representação esquemática da interação entre os processos de retenção, transporte e transformação de um pesticida aplicado ao solo.



Fonte: Melo & Alleoni (2009).

Além das características das moléculas envolvidas, condições ambientais tais como: temperatura, umidade, aeração, granulometria, mineralogia da fração argila, matéria orgânica, biomassa e atividade microbiana, podem influenciar o destino final de um pesticida após sua aplicação (MELO; ALLEONI, 2009).

A matéria orgânica se destaca como o componente do solo de maior importância para retenção e transformação dos pesticidas, pois fornece nutrientes e energia para microrganismos capazes de degradá-los, possui sítios ativos capazes de retê-los e atua como estabilizador estrutural e tampão químico para os mesmos (MELO; ALLEONI, 2009).

O transporte dos pesticidas no solo pode ocorrer por diferentes formas, incluindo a sua migração com a água na forma dissolvida ou suspensa, com as partículas de solo na forma sorvida, ou com o ar contido no meio poroso na forma de vapor (HONEYCUTT; SCHABACKER, 1994).

Como integradores do processos biogeoquímicos, os recursos hídricos, tanto superficiais como subterrâneos, são os principais destinos finais dos pesticidas aplicados na agricultura (RIBEIRO; LOURENCETTI; MARCHI, 2007). Logo, a ingestão de água contaminada por pesticidas e/ou seus derivados configura-se como uma das formas de exposição não-ocupacional mais recorrentes, que geralmente se dá em baixas doses e com caráter crônico (DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011).

O deslocamento dos pesticidas presentes na superfície do solo, em solução ou sorvido nas partículas do solo, do local original de sua aplicação para outras áreas pode se dar em decorrência do escoamento superficial da água (*runoff*). O escoamento superficial ocorre quando o aporte de água excede a capacidade de infiltração do solo. Dessa maneira, quando o escoamento superficial atinge um corpo de água superficial, há possibilidade de sua contaminação direta com pesticidas (HONEYCUTT; SCHABACKER, 1994).

Adicionalmente, como resultado da infiltração e percolação da água no solo, os pesticidas e/ou seus metabólitos (produtos de sua transformação no solo) podem ser lixiviados para águas subterrâneas por transporte de massa e dispersão (HONEYCUTT; SCHABACKER, 1994).

As principais fontes de abastecimento de água no meio rural no Brasil são poços rasos e nascentes (DO AMARAL *et al.*, 2003). A qualidade das águas subterrâneas geralmente é muito superior do que das águas superficiais, dispensando, na maioria dos casos, qualquer tipo de tratamento (FEITOSA *et al.*, 2008). Conseqüentemente, a população residente no meio rural geralmente utiliza sistemas alternativos de abastecimento individual que, normalmente, não

empregam qualquer forma de tratamento físico e/ou químico (CASALI, 2008), o que pode aumentar o risco de exposição a pesticidas.

Outras formas de exposição não ocupacional a pesticidas ou seus derivados, as quais moradores de áreas rurais estão sujeitos, são advindas da inalação de compostos que se volatilizam e da ingestão involuntária de partículas de solo contaminadas (DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011).

Nesse contexto, de forma a isolar, eliminar ou estabilizar pesticidas, processos físicos, químicos e biológicos são empregados em tecnologias de remediação do solo. As tecnologias de remediação se dividem em duas categorias: contenção/imobilização e tratamento, sendo a última subdividida em separação e degradação/mineralização (MORILLO; VILLAVARDE, 2017). A seleção da tecnologia a ser empregada depende de diversos fatores, que incluem: as características do local contaminado, o tipo de contaminação (pontual ou difusa), a estrutura molecular e concentração dos pesticidas no meio, e o uso final idealizado para o solo (CALIMAN *et al.*, 2011).

De acordo com Caliman *et al.* (2011), as tecnologias supracitadas atuam com os seguintes objetivos:

- Contenção: imobilização do contaminante e/ou impedimento de sua migração;
- Separação: remoção do contaminante do meio (água ou solo);
- Destruição: degradação ou neutralização biológica ou química do contaminante, de forma a serem gerados compostos com menor toxicidade.

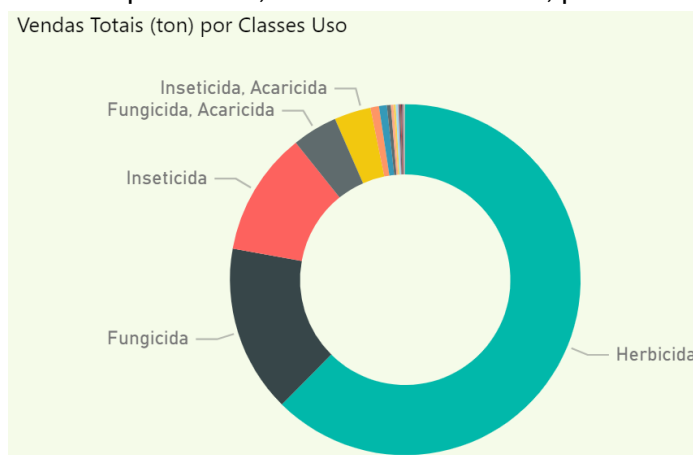
Dependendo da tecnologia a ser utilizada, as técnicas para remediação do solo podem ser aplicadas de três maneiras: (i) *in situ*, na qual os contaminantes são tratados no próprio local onde a contaminação ocorreu, sem escavação do solo; (ii) *on site*, o solo contaminado é escavado e tratado nas mediações, e retornado para o local de origem; (iii) *ex situ*, o solo contaminado é escavado para ser tratado/processado em outra localidade (CALIMAN *et al.*, 2011).

A contaminação do solo por pesticidas geralmente ocorre de maneira difusa e, na maioria dos casos, deseja-se manter as propriedades agrícolas do solo após a remediação, portanto, tecnologias menos agressivas são preferenciais. Adicionalmente, por se tratarem de vastas áreas a serem remediadas, tecnologias de remediação mais econômicas, que atendam aos requisitos necessários para proteger a saúde humana e o meio ambiente, são almejadas (MORILLO; VILLAVARDE, 2017). Sendo assim, as técnicas de degradação *in situ*, quando aplicáveis, são mais desejáveis, pois geralmente apresentam menor razão custo/eficiência (TRATNYEK; JOHNSON, 2006).

1.3.4.1 Herbicidas

Herbicidas são utilizados vastamente ao redor do mundo para o controle de ervas daninhas, especialmente em monoculturas (SILVA *et al.*, 2022). Ervas daninhas são plantas persistentes indesejáveis, que prejudicam o crescimento de plantas cultivadas em decorrência da competição com elas por água, luz e nutrientes (BASU; RAO, 2020). Os herbicidas são uma ferramenta muito eficiente para o controle de ervas daninhas e, além disso, facilitam a preservação do solo e a retenção de umidade em sistemas de plantio direto (JUGULAM; SHYAM, 2019). Dessa forma, os herbicidas contribuem para a sustentação e asseguramento do rendimento da produção agrícola, sendo indispensáveis na agricultura moderna (JUGULAM; SHYAM, 2019; KUDSK; STREIBIG, 2003). No Brasil, os herbicidas foram a classe de pesticidas mais comercializada em 2020, correspondendo a aproximadamente, 62% da massa total (Figura 1.11) (IBAMA, 2021).

Figura 1.11 - Venda total de pesticidas, em termos de massa, por classe, em 2020, no Brasil.

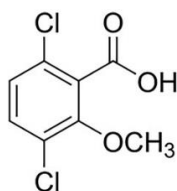


Fonte: IBAMA (2021).

No entanto, a utilização massiva de herbicidas nos últimos 70 anos tem gerado preocupação quanto à contaminação do meio ambiente e à exposição humana por meio de alimentos, água e ar (DUKE; DAYAN, 2018). Herbicidas com longo período residual no solo podem impor riscos ambientais pois são susceptíveis a serem lixiviados pelo perfil do solo e contaminarem águas subterrâneas, especialmente em eventos duradouros de chuvas, que se tornam ainda mais preocupantes se o herbicida em questão possuir elevada solubilidade em água (SILVA *et al.*, 2022).

Dicamba

Aplicações sequenciais de herbicidas com o mesmo mecanismo de ação resultaram na seleção de plantas daninhas resistentes (JUGULAM; SHYAM, 2019). Uma resposta recente à resistência biológica de plantas daninhas a herbicidas, como o glifosato, foi a introdução de culturas resistentes ao Dicamba (DUKE; DAYAN, 2018). O Dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico) é um composto pertencente à classe dos herbicidas mimetizadores do hormônio vegetal auxina (ácido indol-3-acético) (TODD *et al.*, 2020). A estrutura molecular do Dicamba ($C_8H_6Cl_2O_3$, $221,04 \text{ g mol}^{-1}$) é apresentada na Figura 1.12.

Figura 1.12 - Estrutura molecular do Dicamba

Fonte: Ceolin *et al.* (2021).

Desde os anos 1960, o Dicamba tem sido usado nos setores agrícolas, residencial e industrial para controle pós-emergente de plantas daninhas de folha larga e lenhosas (LERRO *et al.*, 2020). Apesar de seu uso ter reduzido nas últimas duas décadas, o Dicamba se configurava entre os 20 pesticidas agrícolas mais usados no mundo em 2012 (LERRO *et al.*, 2020), sendo que, em 2019, culturas de soja Dicamba-resistentes representavam 43% do total nos EUA (RITER *et al.*, 2021). Em 2020, o Ministério da Agricultura do Brasil concedeu o registro para diversos produtos à base de Dicamba (COSTA, 2020), sendo autorizada a comercialização e uso desse herbicida no país (BROCHADO *et al.*, 2021). No entanto, o uso do Dicamba, até mesmo em doses baixas, devido à sua elevada volatilidade, tem sido associado à migração do local de aplicação para culturas vizinhas de espécies sensíveis, resultando em injúria (BISH *et al.*, 2019; DUKE; DAYAN, 2018). A contaminação dos equipamentos de aplicação é outro potencial contribuinte para danos causados a culturas não-alvo (INMAN *et al.*, 2021; MUELLER; STECKEL, 2019), especialmente porque herbicidas da classe dos mimetizadores de auxina são difíceis de serem removidos do plástico e borracha (INMAN *et al.*, 2021). Os pulverizadores autopropelidos modernos possuem tanques, telas, tampas, válvulas, bicos e outras peças compostas de borrachas sintéticas, polímeros, misturas de poliuretano e misturas de polietileno, onde o Dicamba pode ser retido se os procedimentos de limpeza adequados não forem realizados (RITER *et al.*, 2021).

Devido à sensibilidade de culturas a baixas doses de Dicamba, os procedimentos de limpeza dos tanques pós-aplicação desse herbicida são mais laboriosos se comparados àqueles do glifosato, requerendo a limpeza completa do pulverizador e do tanque de pulverização por três vezes (RITER *et al.*, 2021). No entanto, uma pesquisa conduzida nos EUA constatou que menos da metade dos aplicadores consultados faziam a lavagem tripla dos tanques de aplicação entre as aplicações de herbicidas (BISH; BRADLEY, 2017). Inman *et al.* (2021) observaram que, após três lavagens, a concentração de Dicamba no tanque de pulverização reduz drasticamente,

mas aplicações seguintes em espécies sensíveis ainda resultaram em lesões significativas e reduções de produtividade. Marques, Cunha e Alves (2021) observaram que água de lavagem após o primeiro e segundo enxague dos tanques pulverizadores resultaram em alterações fisiológicas adversas em soja não tolerante ao Dicamba. Portanto, a limpeza inadequada dos equipamentos de aplicação provavelmente é uma das principais causas do transporte de Dicamba para alvos não intencionais (RITER *et al.*, 2021). Além disso, a interação entre diferentes herbicidas pode reduzir os efeitos individuais de cada um (efeito antagônico), diminuindo a eficiência do controle de plantas daninhas (OLSZYK *et al.*, 2015). O Dicamba é quimicamente estável e existe predominantemente nos solos em sua forma dissociada aniônica, que é altamente solúvel e móvel, o que facilita seu transporte para rios, lagos, sedimentos e águas subterrâneas (LIU *et al.*, 2021). A contaminação de águas superficiais pode ter efeitos ecotoxicológicos para a flora e fauna aquáticas e para a saúde humana, se utilizada para abastecimento público (CHÁVEZ-MORENO *et al.*, 2013).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) não encontrou evidências de que o Dicamba seja cancerígeno para os seres humanos (EPA, 2005). No entanto, um estudo recente associou seu uso a riscos aumentados de câncer de fígado e ducto biliar intra-hepático nos aplicadores (LERRO *et al.*, 2020). A USEPA estabeleceu $200 \mu\text{g L}^{-1}$ como nível consultivo de saúde para água potável para o Dicamba (CHÁVEZ-MORENO *et al.*, 2013). Portanto, a remoção do Dicamba do equipamento pulverizador é de extrema importância para evitar possíveis lesões, reduções de rendimento em culturas sensíveis e impactos negativos nos ecossistemas e na saúde humana. Neste contexto, é necessário o desenvolvimento de processos simples, eficientes e baratos para o tratamento *in loco* das águas residuais derivadas da aplicação de herbicidas (CHÁVEZ-MORENO *et al.*, 2013).

Devido às limitações de sistemas de tratamento de água e esgoto convencionais em remover herbicidas, por estes possuírem características químicas variadas, recomenda-se a remoção desses compostos nas fontes de contaminação, de forma descentralizada (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). Existem várias técnicas de tratamento para remover pesticidas de água, as quais possuem suas próprias vantagens e limitações, não apenas em termos de capital e custos operacionais, mas também em termos de eficiência, operabilidade, confiabilidade, impactos ambientais, requisitos de pré-tratamento, formação de lodo e subprodutos tóxicos (SALEH;

ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). Dentre essa vasta gama de técnicas (e.g., adsorção, filtração e processos biológicos), tem-se os processos oxidativos avançados (POA) (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). Os POA se baseiam na formação de radicais altamente reativos, como o $\cdot\text{OH}$, que são capazes de oxidar completamente moléculas orgânicas complexas (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). Os POA possuem como vantagens a elevada taxa de reação, requerendo menor tempo de detenção hidráulica e, conseqüentemente, menor área, podem degradar completamente os contaminantes, não gerando resíduos sólidos contaminados que possuam necessidades especiais de disposição final, e não produzem lodo em quantidades muito elevadas (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). A reação de Fenton (e suas modificações) é um dos mais efetivos POA para degradação de contaminantes orgânicos (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). Como abordado anteriormente, as nZVI podem ser utilizadas como fonte de Fe para o processos Fenton-like. Nessa abordagem, Plaza, Arencibia e López-Muñoz (2021) avaliaram a degradação do herbicida Atrazina em água obtendo bons resultados. Outros pesquisadores avaliaram a utilização das nZVI para remoção de pesticidas na água e solo, no entanto, por meio da abordagem reductiva/adsortiva, obtendo também resultados promissores (BEZBARUAH *et al.*, 2009; EL-TEMSAH *et al.*, 2016; ELLIOTT; LIEN; ZHANG, 2009; ŠIMKOVIČ; DERCO; VALIČKOVÁ, 2015). Todavia, o emprego de nZVI obtidas por métodos de síntese “verde” para degradação de herbicidas ainda não foi explorado (PUTHUKKARA P; JOSE T; DINOOP LAL, 2020), o que justifica o seu estudo no presente trabalho.

CAPÍTULO 2 – UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO (RMF) PARA REMOÇÃO DE CORANTES DE SOLUÇÃO AQUOSA

2.1 Metodologia

2.1.1 Reagentes e soluções

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes químicos: corante Vermelho Direto (VD80) (25%, Sigma-Aldrich), corante Azul de Metileno (AM) (83%, Sigma-Aldrich), NaOH em micropérolas (99,67%, NEON), HCl (37%, PA ACS, ALPHATEC), HNO₃ (65%, PA ACS, NEON), NaNO₃ (99%, PA ACS, Dinâmica) e H₂O₂ (30%, PA, ALPHATEC). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura tipo 1 (TOC ≤ 5 ppb) obtida de um equipamento Milli-Q® Reference Water Purification System A+ C79625. Quando necessário, o pH das soluções/suspensões foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH ou HCl (0,01, 0,1 e 1 mol L⁻¹).

2.1.2 Coleta e preparo da amostra de RMF

A amostra de RMF foi coletada na Mina do Pico, empreendimento da Vale S.A., da barragem de rejeitos Maravilhas I, situada no município de Itabirito, Minas Gerais (Coordenadas geográficas: X = -20,231396; Y = -43,81719; Altitude: 1310 m). Primeiramente, a amostra foi disposta sobre uma lona para secagem sob o sol (9 às 17 h) por 5 dias consecutivos. Em seguida, a amostra foi peneirada (malha 0,71 mm), efetuando-se o destorroamento do material e remoção da fração mais grosseira. Por último, a amostra, após passagem pelos processos descritos anteriormente, foi armazenada em um dessecador até sua caracterização e utilização nos experimentos de adsorção dos corantes aniônico e catiônico, respectivamente, VD80 e AM.

2.1.3 Caracterização da amostra de RMF

A amostra de RMF foi caracterizada por Difractometria de Raios-X (XRD), análises de adsorção de nitrogênio, Espectroscopia Raman e análise Termogravimétrica (TGA).

As análises de XRD foram realizadas utilizando-se um equipamento D8-Discover – BRUKER, equipado com um tubo de cobre (1,5418 Å), varrendo-se a faixa de 10 a 80 ° 2 θ com passo de 0,05 °. Os picos característicos das amostras foram identificados utilizando-se o *software Search Match*.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD. Para excitar a amostra foi utilizado um laser de comprimento de onda de 785 nm. Um microscópio ótico, OLYMPUS BX51, acoplado ao espectrômetro foi utilizado para focalizar a amostra. A potência utilizada nas medidas foi de 10 mW e o tempo de integração foi de 5 segundos.

A TGA foi realizada em um equipamento de análise térmica, Shimadzu DTG 60H. Para o procedimento, utilizou-se 5,6 mg da amostra, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sendo as medidas realizadas de, aproximadamente, 24 a 900 °C, sob atmosfera nitrogênio a um fluxo de 50 mL min⁻¹.

As análises de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas utilizando-se um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, EUA) a -196 °C, na faixa de pressão relativa de 0,001 a 1,0 atm. As amostras foram previamente degaseificadas a 80 °C por 6 h, sob condições de vácuo. Os dados obtidos foram analisados no *software ASiQwin 5.21*. A área superficial específica foi estimada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller).

O ponto de carga zero (PCZ) da amostra de RMF foi determinado seguindo uma metodologia relatada por Mustafa *et al.* (2002) com adaptações. Resumidamente, 20 mL de uma solução de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ foram adicionados a dez frascos cilíndricos de 50 mL. Cada solução teve seu pH (pH_0) ajustado para um determinado valor (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11) usando soluções de HNO₃ e NaOH. Em seguida, 0,1 g da amostra de RMF foi adicionado a cada frasco, que foi agitado utilizando-se um agitador orbital (250 rpm) por 24 h. Posteriormente, o conteúdo de cada frasco foi transferido para tubos Falcon de 50 mL, centrifugados (2500 rpm, 5 min), e o pH (pH_f) dos sobrenadantes foi medido. O ΔpH ($pH_f - pH_0$) foi plotado em relação ao pH_0 , e o PZC (pH_0 para o qual $\Delta pH = 0$) foi determinado graficamente. Adicionalmente, os sobrenadantes foram filtrados, utilizando membranas de nitrocelulose (0,45 μ m de porosidade)

e analisados por Espectroscopia de Absorção Atômica (AA-6701F, Shimadzu) para avaliar-se a lixiviação de Fe do RMF em diferentes valores de pH.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman foram realizadas para determinar as alterações físico-químicas do RMF após o processo de adsorção. Para isso, inicialmente, amostras de RMF foram saturadas com os corantes VD80 ou AM. Neste processo, uma dose de RMF de 10 g L^{-1} foi adicionada a soluções contendo 100 mg L^{-1} de VD80 ou AM ($V = 40 \text{ mL}$), respectivamente, em pH_0 3 e 9 (condições que resultaram nos maiores valores de eficiência de remoção nos experimentos de adsorção), presentes em frascos cilíndricos de 100 mL. Os sistemas reacionais foram mantidos sob temperatura constante ($T = 25^\circ\text{C}$) e agitação orbital (250 rpm) por 12 h. Posteriormente, as suspensões foram transferidas para tubos Falcon (50 mL), centrifugadas (2500 rpm, 15 min), e os sobrenadantes foram descartados. Os materiais sólidos no fundo dos tubos Falcon foram transferidos para placas de Petri com auxílio de água deionizada e uma espátula. Por fim, as amostras de RMF saturadas de corante foram secas em estufa (60°C), até massa constante, e levadas para serem analisadas.

As análises de MEV foram realizadas em um microscópio TM3000 Hitachi Tabletop utilizando-se uma voltagem de aceleração de 15 kV e ampliações de 100, 300, 500 e 800x. Os espectros de FTIR das amostras foram adquiridos pela técnica de reflectância total atenuada (ATR) em um equipamento Varian 660-IR com acessório GladiATR com cristal de diamante em modo de transmitância, varrendo o intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um equipamento inVia Raman - RENINSHAW. Para excitar a amostra, foi utilizado um laser com comprimento de onda de 785 nm, com potência de laser de 10 mW e tempo de integração de 10 s. O RMF antes e depois de ser saturado com VD80 ou AM foi analisado por todas as técnicas mencionadas anteriormente, enquanto os corantes foram analisados apenas por espectroscopias Raman e FTIR.

2.1.4 Experimentos de remoção das moléculas-modelo pelo RMF

A amostra de RMF foi aplicada em experimentos de remoção dos corantes VD80 e AM de solução aquosa por adsorção. Para isso, de modo a se obter o valor de dose ($dose_{RMF}$) definido para cada condição experimental, diferentes massas de RMF foram adicionadas às soluções

contendo cada corante em um pH específico (pH_0) e o tempo de reação (t) começou a ser contado. Ao longo dos experimentos, os sistemas reacionais foram mantidos sob temperatura (T) constante (25°C) e agitação (250 rpm), utilizando-se, respectivamente, um banho termocriostático (MQBMP-01 Microquímica) e um agitador orbital (SL-180/A Solab). As condições metodológicas específicas adotadas em cada estudo estão detalhadas nos tópicos 2.1.4.1 e 2.1.4.2.

A concentração dos corantes na fase líquida (C) foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis, utilizando um equipamento Thermo Fisher Scientific Evolution Array. Nas análises, utilizou-se uma cubeta de quartzo com um caminho óptico de 1 cm. Os valores de absorbância nos comprimentos de onda de 526 e 665 nm foram monitorados e relacionados às concentrações de VD80 e AM, respectivamente, por meio de curvas analíticas. Para tanto, alíquotas de aproximadamente 3 mL foram retiradas do sistema reacional, utilizando-se uma seringa, em intervalos de tempo (t) pré-definidos. Em seguida, essas alíquotas foram filtradas, utilizando membranas de nitrocelulose (0,45 μm de porosidade), e centrifugadas (2500 rpm) por 15 minutos antes de serem analisadas. Todos os experimentos referentes a este estudo foram realizados em duplicata. Os resultados apresentados correspondem a média, enquanto as barras de erro representam os valores mínimos e máximos observados.

A eficiência de remoção e a massa de corante adsorvida por unidade de massa de RMF foram calculadas utilizando-se as Eqs. 2.1 e 2.2, respectivamente (TRAN *et al.*, 2017).

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_i}\right) \times 100 \quad (2.1)$$

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) V}{m_{RMF}} \quad (2.2)$$

Em que: q_t = massa de corante adsorvida por massa de RMF no tempo t (mg g^{-1}); C_i = concentração inicial do corante em solução (mg L^{-1}); C_t = concentração do corante em solução no tempo t (mg L^{-1}); V = volume da solução contendo o corante (L); m_{RMF} = massa de RMF (g).

2.1.4.1 Estudo preliminar

Inicialmente, foram avaliados os efeitos das variáveis pH_0 (3; 5; 7; e 9) e $dose_{RMF}$ (2,0; 4,0; 6,0 e 10,0 g L⁻¹) sobre a remoção de VD80 e AM. Utilizou-se 40,00 mL de solução na concentração inicial (C_i) de 25,0 e 5,0 mg L⁻¹ para os experimentos com o VD80 e AM, respectivamente. Esses valores foram selecionados de forma que os dois corantes estivessem inicialmente presentes na mesma ordem de magnitude de concentração molar (10⁻⁵ mol L⁻¹). Além disso, esses valores estão próximos à faixa de concentração de corantes geralmente observada em efluentes têxteis (10-250 mg L⁻¹) reportada na literatura (YASEEN; SCHOLZ, 2019). Quando necessário, o pH das soluções contendo os corantes foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH ou HCl (0,01; 0,10; 1,00 mol L⁻¹) para atingir-se o valor de pH_0 definido para experimento. Apenas uma alíquota foi retirada de cada sistema reacional aos 330 e 480 minutos de reação (t), respectivamente, para os experimentos com VD80 e AM. Esses intervalos de tempo foram arbitrados para que se atingisse a condição de equilíbrio, determinada em experimentos cinéticos anteriores realizados sem ajuste do pH_0 e utilizando-se uma $dose_{RMF}$ de 10 g L⁻¹.

No estudo do efeito do pH_0 , a $dose_{RMF}$ foi fixada em 10 g L⁻¹, enquanto o pH_0 das soluções foi ajustado para 3, 5, 7 e 9. No estudo do efeito $dose_{RMF}$, as soluções VD80 e AM tiveram seus pH_0 ajustados, respectivamente, para 3 e 9 (condições que resultaram nos maiores valores de remoção no estudo do efeito pH_0) e diferentes massas de RMF foram adicionadas a eles, resultando em valores de $dose_{RMF}$ de 2, 4, 6, 8 e 10 g L⁻¹. As demais condições foram mantidas fixas.

2.1.4.2 Estudos de cinética de adsorção

Como os valores de eficiência de remoção do VD80 foram muito maiores que os do AM no estudo preliminar, optou-se por realizar experimentos de cinética e isoterma de adsorção apenas com o primeiro corante, que serão detalhados a seguir. Esses estudos foram realizados em pH_0 3, condição que resultou nos maiores valores de remoção no estudo preliminar, e 6,5, valor de pH natural da solução VD80, pois dispensaria uma etapa de neutralização subsequente, considerando um cenário real de tratamento de efluentes.

Os experimentos de cinética de adsorção foram realizados utilizando-se os valores de $dose_{RMF}$ de 10 g L^{-1} e de C_i de 25 mg L^{-1} ($V = 240 \text{ mL}$), monitorando-se a remoção do VD80 em intervalos de tempo (t) pré-definidos ao longo de 720 min. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PFO) (Eq. 2.3) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Eq. 2.4) (TAN; HAMEED, 2017; TRAN *et al.*, 2017) foram ajustados aos dados experimentais por cálculos iterativos realizados no *software OriginPro 8.5*, utilizando-se o algoritmo de Levenberg-Marquardt.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2.3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.4)$$

Onde: q_e = massa de corante adsorvida por massa de RMF na condição de equilíbrio (mg g^{-1}); t = tempo de reação (min); k_1 = constante do modelo cinético de PFO (min^{-1}); k_2 = constante do modelo cinético de PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Os resultados dos ajustes foram avaliados utilizando-se o critério de informação de Akaike (AIC), que leva em consideração o número de parâmetros de cada modelo para escolha daquele que melhor se ajusta aos dados (AKPA; UNUABONAH, 2011; EL-KHAIARY; MALASH, 2011). De acordo com essa metodologia, o modelo para o qual o valor de AIC calculado é mínimo é selecionado como o que melhor descreve os dados experimentais (AKPA; UNUABONAH, 2011). Os valores de AIC foram calculados utilizando-se a Eq. 2.5, que incorpora a correção para um número pequeno de observações (DÁVILA-JIMÉNEZ *et al.*, 2014; EL-KHAIARY; MALASH, 2011).

$$AIC = N \ln(SQR - N) + 2K + \frac{2K(K + 1)}{N - K - 1} \quad (2.5)$$

Em que: SQR = soma do quadrado dos resíduos; N = número de observações experimentais; K = número de parâmetros do modelo.

2.1.4.3 Estudos de isoterma de adsorção

Foram realizados experimentos para determinação das isotermas de adsorção do VD80 pelo RMF também nas condições de pH_0 3 e sem ajuste ($pH_0 = 6,5$). De maneira a se obter um perfil mais completo da isoterma de adsorção e concentrações de VD80 quantificáveis pelo método analítico no tempo de equilíbrio, optou-se por realizar esses experimentos com valores de C_0 dentro dos intervalos de 18 a 80 mg L^{-1} e 10 a 24 mg L^{-1} , respectivamente, para as reações em pH_0 3 e 6,5. Apenas uma alíquota foi retirada de cada sistema reacional aos 330 e 660 minutos de reação (intervalos de tempo necessários para o atingimento da condição de equilíbrio), respectivamente, nos experimentos em pH_0 3 e 6,5.

Os modelos de isoterma de Langmuir (Eq. 2.6), Freundlich (Eq. 2.7), Temkin (Eq. 2.8), Dubinin–Radushkevich (Eq. 2.9) e Redlich-Peterson (Eq. 2.10) (FOO; HAMEED, 2010) foram ajustados aos dados experimentais e avaliados da mesma forma que nos experimentos cinéticos.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

$$q_e = \frac{RT}{K_T} \ln A_T C_e \quad (2.8)$$

$$q_e = q_s \exp \left\{ -K_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right\} \quad (2.9)$$

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad (2.10)$$

Em que: q_e = massa de VD80 adsorvida por massa de RMF, após atingida a condição de equilíbrio (mg g^{-1}); C_e = concentração do VD80 em solução, após atingida a condição de equilíbrio (mg L^{-1}); q_{max} = capacidade máxima de adsorção da monocamada (mg g^{-1}); K_L = constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1}); K_F = constante da isoterma de Freundlich (mg g^{-1}) (L mg^{-1})ⁿ; n = intensidade de adsorção; K_T = constante da isoterma de Temkin ($\text{J mol}^{-1} \text{g mg}^{-1}$); A_T = constante de ligação da isoterma de Temkin (L mg^{-1}); R = constante universal dos gases

($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T = temperatura (K); q_s = capacidade teórica de adsorção (mg g^{-1}); KDR = constante da isoterma de Dubinin–Radushkevich ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$); K_{RP} = constante da isoterma de Redlich–Peterson (L g^{-1}); α = constante da isoterma de Redlich–Peterson (L mg^{-1}) $^\beta$; β = expoente da isoterma de Redlich–Peterson.

2.1.4.4 Estudos de regeneração e reúso do RMF em novo processo adsorativo

Foram realizados ensaios para avaliar a dessorção do VD80 do RMF e o seu reúso. O experimento de dessorção do VD80 do RMF, visando sua regeneração, foi realizado, em duplicata, conforme a metodologia adotada por Nascimento *et al.* (2018). As suspensões ao final do processo de adsorção, realizado nas seguintes condições: $C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_0 = 3$, $dose_{RMF} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$, foram transferidas para tubos Falcon (50 mL) e centrifugadas (2500 rpm, 15 min). Alíquotas dos sobrenadantes foram filtradas usando uma membrana de nitrocelulose (porosidade de $0,45 \mu\text{m}$) e analisadas por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis e Espectroscopia de Absorção Atômica (AA-6701F, Shimadzu). Em seguida, o restante dos sobrenadantes foi descartado e 40 mL da solução de extração (NaOH ou HCl, ambos a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados a cada tubo Falcon, que foi agitado vigorosamente para ressuspender as partículas de RMF e, em seguida, foi mantido sob constante agitação (250 rpm) por 8 h. Posteriormente, o sistema reacional foi centrifugado novamente (2500 rpm, 15 min). Por final, uma alíquota do sobrenadante foi filtrada usando uma membrana de nitrocelulose (porosidade de $0,45 \mu\text{m}$) e analisada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis. A eficiência de dessorção foi calculada usando a Eq. 2.11.

$$\text{Eficiência de dessorção (\%)} = \left(\frac{C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (2.11)$$

Em que: C_i = concentração inicial de VD80 em solução (mg L^{-1}) e C_f = concentração de VD80 na solução de extração (mg L^{-1}).

Para o ensaio de reúso do RMF em um outro processo de adsorção (realizado em duplicata), 40 mL de água deionizada foram adicionados a cada tubo Falcon contendo o sólido após o processo de extração. O sistema foi agitado vigorosamente para ressuspender as partículas de RMF e mantido sob agitação orbital constante (250 rpm) por 2 h. Posteriormente, os tubos Falcon

foram centrifugados (2500 rpm, 15 min) e o pH dos sobrenadantes, que posteriormente foram descartados, foi medido. Este procedimento foi repetido até que o pH dos sobrenadantes atingisse aproximadamente 6.

Após isso, 40,00 mL de uma solução de 25 mg L⁻¹ VD80 foram adicionados a tubos Falcon, que foram novamente agitados vigorosamente para ressuspender as partículas de RMF. Em seguida, as suspensões foram transferidas para frascos cilíndricos de 100 mL, que foram mantidos sob temperatura constante ($T = 25^{\circ}\text{C}$) e agitação orbital (250 rpm). Finalmente, as alíquotas foram retiradas dos sistemas reacionais após 330 min, filtradas (membranas de nitrocelulose de porosidade 0,45 μm), centrifugadas (2500 rpm, 15 min), e analisadas por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis e Espectroscopia de Absorção Atômica. A eficiência de remoção foi calculada usando a Eq. 2.1.

2.1.4.5 Triagem do tratamento de efluente de indústria têxtil por remoção por RMF

Para avaliar o uso do RMF para remover corantes (cor) de uma amostra real de efluente têxtil coletada de uma indústria local, que foi previamente caracterizada (pH = 6; DQO_{solúvel} = 837 mg L⁻¹; DQO_{total} 994 mg L⁻¹; cor ADMI aparente = 13,96 uC; e cor ADMI real = 13,44 uC) em outro estudo deste grupo de pesquisa (CRUZ *et al.*, 2020). Neste experimento, o pH_0 do efluente têxtil foi ajustado para 3 e uma dose RMF de 100 g L⁻¹ foi adicionada à amostra. A metodologia foi basicamente a mesma do estudo preliminar (item 2.1.4.1), porém, apenas uma alíquota foi retirada da reação após 24h de experimento. Além das etapas de filtragem e centrifugação, essas amostras foram diluídas por um fator de 10x antes de serem analisadas.

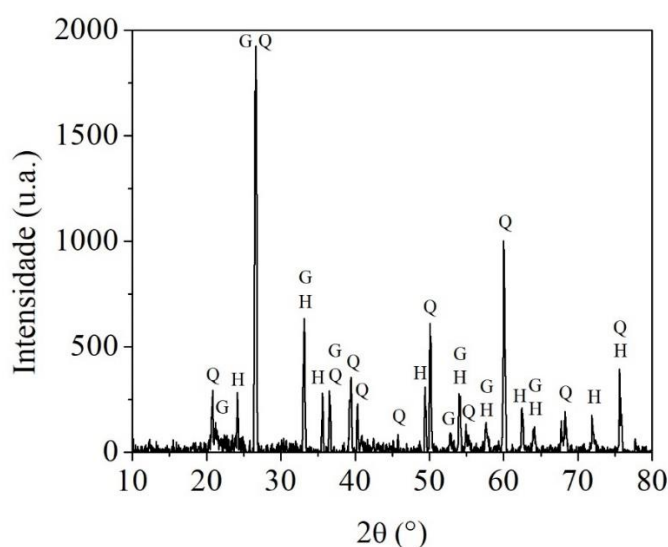
2.2 Resultados e discussão

2.2.1 Caracterização da amostra de Rejeito de Minério de Ferro

Primeiramente, a amostra de RMF foi caracterizada por diferentes técnicas e os resultados das análises de DRX, adsorção-dessorção de nitrogênio, TGA e espectroscopia Raman da amostra de RMF são apresentados a seguir. O difratograma de raios X da amostra de RMF é apresentado na Figura 2.1. De acordo com o resultado da análise de DRX, as fases predominantemente presentes no RMF são quartzo ($\alpha\text{-SiO}_2$) (n.º ICSD 089278) (KIHARA, 1990) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Fe_2O_3) (n.º ICSD 041541) (CATTI; VALERIO; DOVESI, 1995). Além disso, também foram observados alguns picos pouco intensos referentes à goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (n.º ICSD 071808) (HAZEMANN; BERAR; MANCEAU, 1991). Como muitos picos característicos da goethita se sobrepõem àqueles da hematita e a alguns do quartzo, sua detecção nesse material por essa análise é dificultada. No entanto, são observados dois picos (em aprox. 21 e 53 °), com baixa intensidade, exclusivos da goethita, o que indica a sua presença na amostra de RMF em menor concentração que os demais. Resultados similares foram obtidos por outros autores ao analisarem o mesmo tipo de rejeito, obtido de minas localizadas em regiões próximas da qual se fez a coleta da amostra sob estudo (AUGUSTO *et al.*, 2018; FREITAS *et al.*, 2019; WOLFF; DA COSTA; DUTRA, 2011).

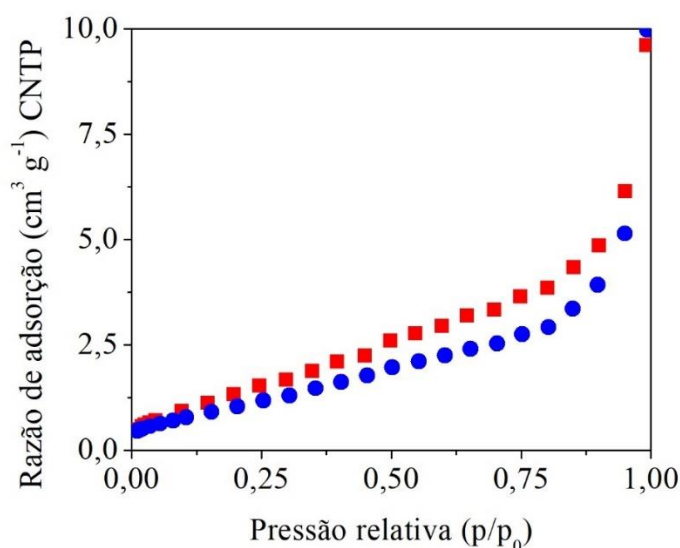
Figura 2.1 - Padrão de difração de raio-X da amostra de RMF, em que (G), (H) e (Q) correspondem, respectivamente, aos picos característicos da goethita, hematita e quartzo



A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a amostra de RMF é apresentada na Figura 2.2. De acordo com a classificação proposta por Rouquerol *et al.* (1999), derivada da IUPAC 1985 (SING *et al.*, 1985), o perfil da isoterma obtida corresponde ao tipo IIb. Esse tipo de isoterma é caracterizado pela presença do laço de histerese H3, geralmente associada à ocorrência de condensação capilar, que indica mesoporosidade do material (diâmetros de poro de 20-500 Å) (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). Geralmente, esse perfil de isoterma é obtido de agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas (*e.g.* certas argilas) (ALOTHMAN, 2012; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999; THOMMES *et*

al., 2015) ou adsorventes contendo poros em forma de fendas (ALOTHMAN, 2012; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). No entanto, esse perfil também pode ser obtido se o material for composto por uma rede de macroporos (diâmetro de poro $> 500 \text{ \AA}$), que não são completamente preenchidos com o condensado (THOMMES *et al.*, 2015). Portanto, os resultados sugerem que o RMF estudado possui diâmetro de poro médio maior que 20 \AA .

Figura 2.2 - Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 pela amostra de RMF, em que (●) e (■) correspondem, respectivamente, aos dados relativos às etapas de adsorção e dessorção



A área superficial específica (ASE_{BET}) da amostra de RMF, calculada pelo método BET, foi de $4,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor é baixo se comparado a de carvões ativados ($600 - 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (ALI; ASIM; KHAN, 2012), no entanto, dentro da faixa determinada por Zheng *et al.* (2016) ($0,6 - 5,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e intermediário aos valores determinados por Augusto *et al.* (2018) ($< 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e Han *et al.* (2016) ($8,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para o mesmo tipo de rejeito.

A curva termogravimétrica, obtida em atmosfera inerte, da amostra de RMF é apresentada na Figura 2.3. De acordo com o resultado da análise TG, os eventos de perda de massa do material ($\sim 3,5\%$) ocorrem na faixa de 24 a $330 \text{ }^\circ\text{C}$. Pela análise do perfil da derivada da massa em relação ao tempo (DTG), observa-se a ocorrência de um ponto de mínimo local, correspondente a um evento de perda de massa em torno de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, que pode ser atribuído a dessorção da água retida fisicamente no material (HABIBI *et al.*, 2013). Na faixa de, aproximadamente, 220 a $330 \text{ }^\circ\text{C}$, observa-se outro decréscimo de massa, que pode ser associado desidroxilação da fase de ferro

goethita para formação de hematita (Eq. 2.12) (RUFUS *et al.*, 2017). Como esperado, esse evento de perda de massa é pequeno, devido à pequena concentração dessa fase de ferro presente no RMF.

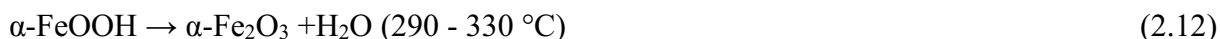
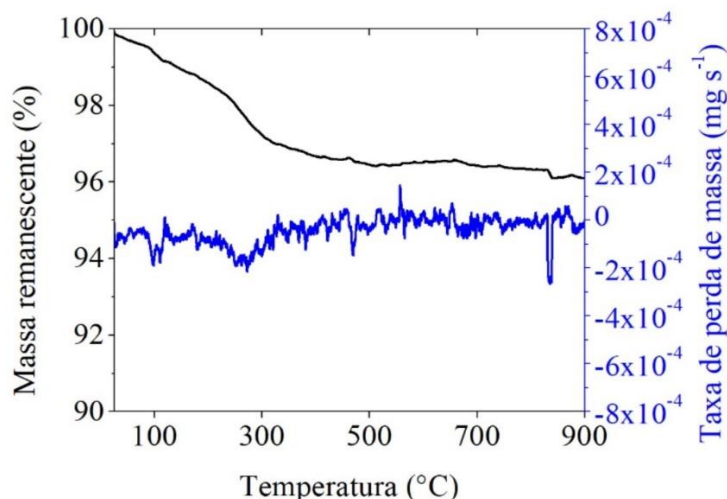
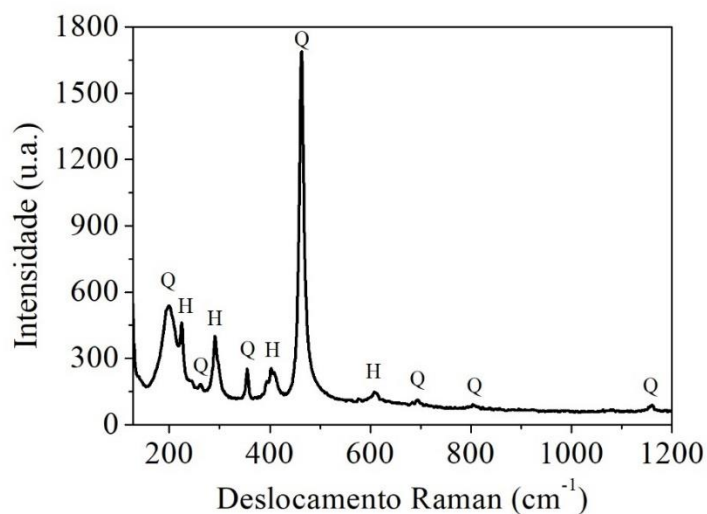


Figura 2.3 - Curva termogravimétrica e derivada da curva, em atmosfera inerte da amostra de RMF



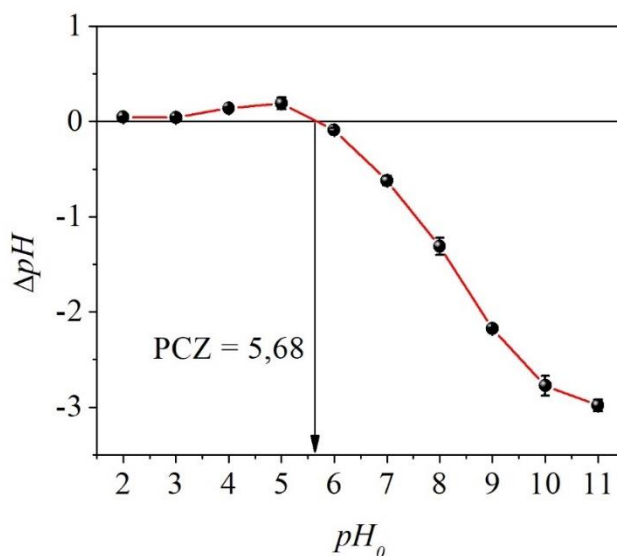
O espectro Raman obtido da amostra de RMF é apresentado na Figura 2.4. Nele, observa-se a presença de uma banda de maior intensidade, correspondente ao número de onda de 463 cm^{-1} , característico do quartzo (LAZZERI; MAURI, 2003; SATO; MCMILLAN, 1987). Adicionalmente, outras bandas relacionadas à presença do quartzo são observadas ($199, 262, 355, 695, 804$ e 1161 cm^{-1}) (LAZZERI; MAURI, 2003; SATO; MCMILLAN, 1987). As duas bandas de maior intensidade características da hematita (226 e 292 cm^{-1}) também são observadas, assim como outros picos de menor intensidade (401 e 608 cm^{-1}) que sugerem a presença desse mineral (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; DE FARIA; LOPES, 2007; DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997). Portanto, os resultados indicam que as principais fases cristalinas presentes no RMF estudado são quartzo e hematita. Nenhuma banda referente à fase de ferro goethita foi observada, provavelmente devido à baixa concentração desse mineral no rejeito.

Figura 2.4 - Espectro Raman da amostra de RMF, em que (H) e (Q) correspondem, respectivamente, aos picos característicos da hematita e quartzo.



O PZC da amostra de RMF determinado experimentalmente foi de aproximadamente 6 (Figura 2.5), que está próximo a valores encontrados na literatura.

Figura 2.5 - Resultado do experimento de determinação do ponto de carga zero da amostra de RMF



Almeida *et al.* (2018), analisando uma amostra de RMF coletada na mesma região, obtiveram o mesmo valor de PZC. Adicionalmente, Kosmulski *et al.* (2003), compilando dados de outros estudos, obtiveram 5,64 como o valor médio de PZC para hematita. O PZC é o pH no qual a

carga líquida superficial de um material sólido é nula (CRISTIANO *et al.*, 2011). Quando o pH da solução em contato com o material sólido é menor que o PZC, o mineral torna-se carregado positivamente (CRISTIANO *et al.*, 2011). Inversamente, quando o pH é maior que o PZC, o mineral torna-se carregado negativamente (CRISTIANO *et al.*, 2011).

A concentração de ferro nos sobrenadantes referentes ao experimento de determinação do PZC ficou abaixo do limite de quantificação do método analítico ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$), com exceção da amostra com pH_0 igual a 2, cuja concentração foi de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Logo, este resultado indica que o material tem baixa tendência a lixiviar ferro.

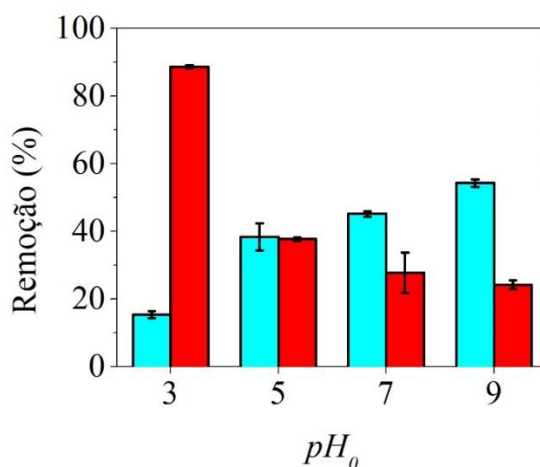
2.2.2 Experimentos de adsorção do corante Vermelho Direto pelo Rejeito de Minério de Ferro

Como descrito anteriormente, foram realizados experimentos visando avaliar a remoção dos corantes VD80 e AM pelo RMF por adsorção. Inicialmente, foram avaliados os efeitos das variáveis pH_0 e $dose_{RMF}$ sobre a eficiência do processo.

2.2.2.1 Efeito do pH inicial sobre a remoção dos corantes VD80 e AM

Os resultados de remoção dos corantes pelo RMF, em diferentes valores de pH_0 , são mostrados na Figura 2.6. Pode-se observar que, quanto maior o valor de pH_0 , menor a eficiência de remoção do VD80. Destaca-se o aumento significativo da remoção do VD80 ($\sim 57\%$) com a mudança do pH_0 de 5 para 3. Entretanto, observa-se o efeito contrário nos experimentos com o AM, ou seja, quanto maior o pH_0 maior foi sua remoção, como observado por outros autores que estudaram materiais com características semelhantes (ALMEIDA *et al.*, 2018; BAI *et al.*, 2020). No caso do AM, houve um aumento considerável na sua remoção (23%) com a mudança do pH_0 de 3 para 5. Os resultados demonstram que a adsorção das moléculas-modelo ao RMF é dependente do pH_0 da solução e isto indica que a adsorção ocorre predominantemente devido às interações eletrostáticas superficiais, fenômeno dependente do pH do meio.

Figura 2.6 - Estudo do efeito do pH_0 sobre a remoção das moléculas modelo de fase aquosa pelo RMF: (■) VD80, $C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 300 \text{ min}$ e (□) AM, $C_i = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 480 \text{ min}$. Demais condições reacionais: $dose_{RMF} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$ e $T = 25 \text{ °C}$



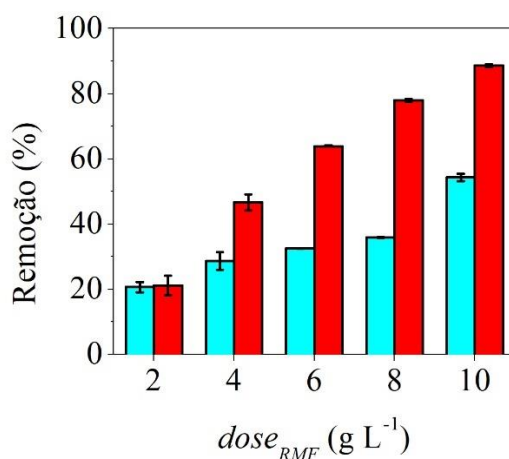
Considerando a composição da amostra de RMF, tem-se que os óxidos de silício geralmente apresentam carga negativa, enquanto os de ferro possuem caráter anfótero, que depende da temperatura, pH e concentração de íons em solução (MUSTAFA *et al.*, 2002). Logo, a afinidade de compostos poluentes a oxihidróxidos e óxidos de ferro é dependente do pH da solução (CRISTIANO *et al.*, 2011). Os resultados obtidos sugerem que a maioria das partículas que compõem o RMF estavam carregadas positivamente nos experimentos realizados na condição de pH_0 inferior a 6 (valor PZC). Analogamente, o efeito contrário pode ter ocorrido nos experimentos realizados em pH_0 superior a 6.

Considerando que o VD80 é um corante aniônico, sua adsorção é facilitada pela presença de materiais que apresentem carga positiva. Isso justificaria o aumento da adsorção do VD80 pelo RMF em valores menores de pH_0 , nos quais a hematita apresenta carga predominantemente positiva. Da mesma forma, espera-se maior remoção de poluentes com caráter catiônico pelo RMF em valores de pH_0 mais altos, o que, de fato, foi observado nos experimentos relativos ao AM. Em contraste, em valores de pH menores, os íons H^+ em excesso no meio, possivelmente, competiram com o AM pelos sítios de adsorção dos óxidos de silício, resultando em sua baixa remoção. Adicionalmente, em condição ácida, a hematita, carregada positivamente, promove a repulsão eletrostática do AM, inibindo a sua adsorção.

2.2.2.2 Efeito da dose de RMF sobre a remoção dos corantes VD80 e AM

Os resultados de remoção dos corantes aplicando-se diferentes doses de RMF são mostrados na Figura 2.7. Conforme esperado, quanto maior a dose de RMF aplicada, maior foi a remoção dos corantes, o que pode ser atribuído a maior disponibilidade de sítios adsorptivos. Nas condições estudadas, espera-se que doses maiores que 10 g L^{-1} resultem em valores de remoção do VD80 próximos a 100%. Observa-se que os valores de remoção do AM foram significativamente menores ($q \text{ máx.} = 0,27 \text{ mg g}^{-1}$) do que os obtidos nos experimentos com VD80 ($q \text{ máx.} = 2,22 \text{ mg g}^{-1}$). Devido a isso, os experimentos para determinação da cinética e da isoterma de adsorção foram realizados apenas para o VD80.

Figura 2.7 - Remoção das moléculas modelo de fase aquosa por diferentes doses de RMF: (■) VD80, $pH_0 = 3$, $C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 300 \text{ min}$ e (■) AM, $pH_0 = 9$, $C_i = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 480 \text{ min}$. Demais condições reacionais: $V = 40 \text{ mL}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

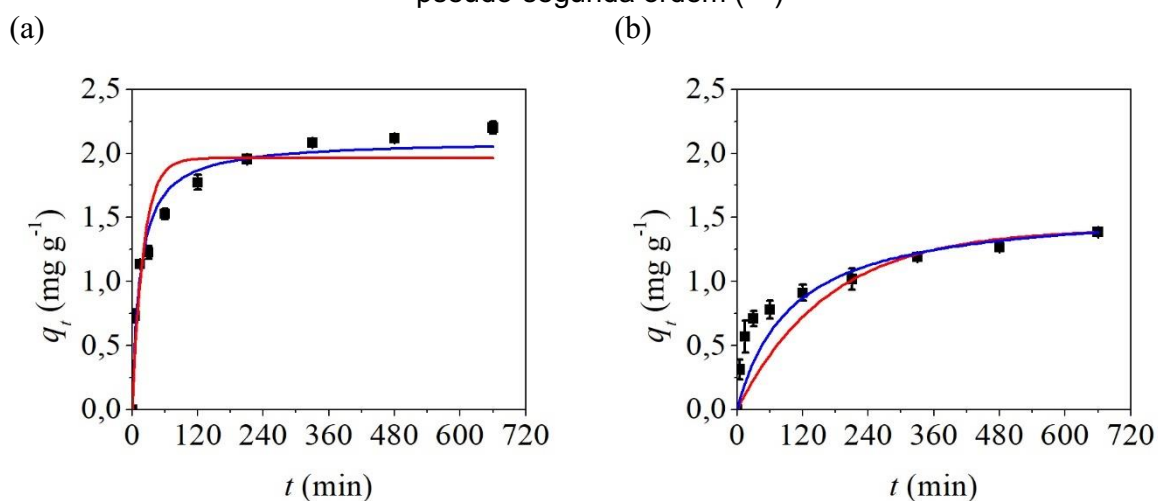


2.2.2.3 Cinética de remoção do corante Vermelho Direto pelo Rejeito de Minério de Ferro

Os resultados cinéticos de remoção do VD80 pelo RMF são mostrados na Figura 2.8. Observa-se que, as reações em $pH_0 3$ e sem ajuste ($pH_0 = 6,5$) tendem ao equilíbrio, respectivamente, a partir de ~ 240 e 480 min . A remoção dos corantes tem um rápido aumento no início da reação para ambas as condições de pH_0 , pois há maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do RMF para sua adsorção. No entanto, à medida que os sítios adsorptivos passam a se tornar ocupados, há maior competição das moléculas de corante pelos mesmos, o que diminui a velocidade da reação (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Dentre os modelos cinéticos avaliados, em ambas as condições, o PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais (Figura 2.8), pois apresentou os menores valores de AIC (Tabela 2.1). Recapitulando, o AIC é utilizado para avaliar a qualidade do ajuste não linear do modelo aos dados, sendo calculado utilizando-se os valores da soma do quadrado dos resíduos e o número de parâmetros de cada modelo. Quanto menor o AIC , melhor é a qualidade do ajuste.

Figura 2.8 - Cinética de remoção do VD80 de fase aquosa pelo RMF em: (a) $pH_0 = 3$ e (b) $pH_0 = 6,5$. Demais condições reacionais: $dose_{RMF} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 240 \text{ mL}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ajustes dos dados experimentais (■) aos modelos de pseudo-primeira ordem (—) e pseudo-segunda ordem (—)



De acordo com os resultados dos ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem, a quantidade adsorvida na condição de equilíbrio (q_e) e a constante cinética (k_2) em $pH_0 3$ são maiores do que as obtidas em $pH_0 6,5$. Logo, esses resultados sugerem que a diminuição do pH_0 resulta no aumento da capacidade máxima de adsorção do VD80 pelo RMF, conforme observado anteriormente (Figura 2.6), e no aumento da taxa de reação.

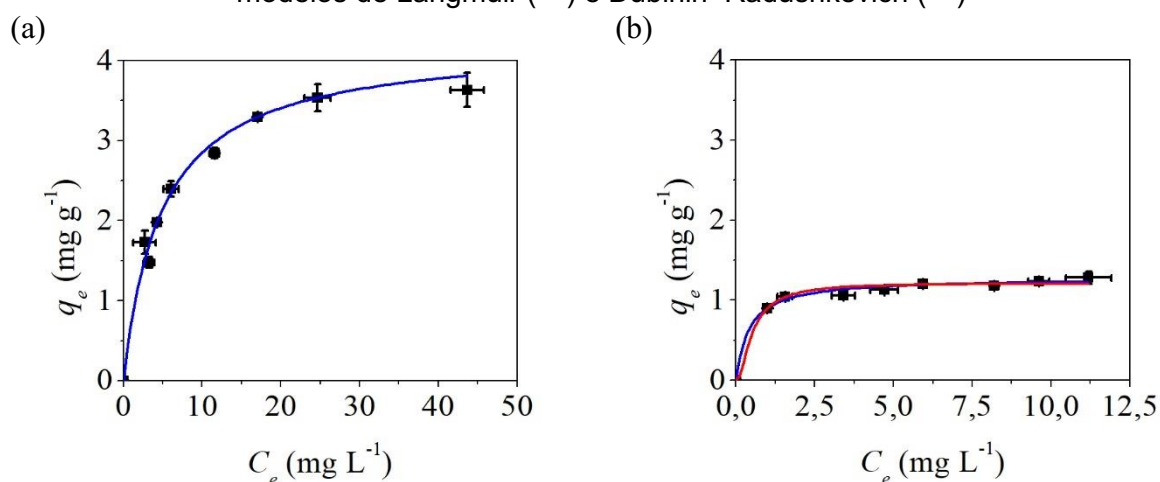
Tabela 2.1 - Resultados dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de adsorção do VD80 ao RMF

| pH_0 | Modelo | $R^2_{adj.}$ | AIC | Parâmetros |
|--------|--------|--------------|-------|--|
| 3 | PPO | 0,9982 | 42,0 | $q_e = 1,96 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $k_1 = 0,049 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ |
| | PSO | 0,9994 | 31,2 | $q_e = 2,10 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $k_2 = 0,032 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$ |
| 6,5 | PPO | 0,9993 | 36,0 | $q_e = 1,41 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $k_1 = 0,006 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ |
| | PSO | 0,9997 | 29,6 | $q_e = 1,59 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $k_2 = 0,006 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$ |

2.2.2.4 Isotermas de remoção do corante Vermelho Direto pelo Rejeito de Minério de Ferro

Estudos isotérmicos foram realizados e os resultados são mostrados na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Isotermas de adsorção do VD80 ao RMF em: (a) $pH_0 = 3$ e (b) $pH_0 = 6,5$. Demais condições reacionais: $C_i = 10 - 24 \text{ mg L}^{-1}$ e $18 - 80 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, em (a) e (b), $dose_{RMF} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ajustes dos dados experimentais (■) aos modelos de Langmuir (—) e Dubinin–Radushkevich (—)



Para a condição de pH_0 3, o modelo de isoterma de Langmuir foi o que apresentou melhor ajuste, como pode ser observado pelo valor do AIC (Tabela 2.2). Trata-se de um modelo empírico que assume a adsorção em monocamada, com a adsorção ocorrendo apenas em um número finito e localizado de sítios, que são idênticos ou equivalentes, sem impedimentos estéricos e interações laterais entre as moléculas adsorvidas (FOO; HAMEED, 2010). De acordo com os resultados obtidos no ajuste ao modelo de Langmuir, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do VD80 ao RMF foi de $4,23 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabela 2.2 - Resultado do ajuste dos modelos de isoterma aos dados obtidos nos experimentos de adsorção do VD80 pelo RMF realizados em pH_0 3 e a 25°C

| Modelo | R^2_{adj} | AIC | Parâmetros | |
|--------------------------|-------------|-------|---|---|
| Langmuir | 0,9999 | 18,8 | $q_{max} = 4,23 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | $K_L = 0,206 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$ |
| Freundlich | 0,9952 | 26,5 | $1/n = 0,367$ | $K_F = 1,16 \text{ (mg g}^{-1}\text{) (L mg}^{-1}\text{)}^n$ |
| Temkin | 0,9977 | 20,9 | $A_T = 1,89 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$ | $K_T = 2612 \text{ (J mol}^{-1}\text{ g mg}^{-1}\text{)}$ |
| Dubinin– Radushkevich | 0,9947 | 27,4 | $q_s = 3,34 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | $K_{DR} = 1,98 \times 10^{-6} \text{ (mol}^2 \text{ kJ}^{-2}\text{)}$ |
| Redlich-Peterson | 0,9978 | 28,1 | $\alpha = 0,19 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}^\beta$ $\beta = 1,019$ | $K_{RP} = 0,53 \text{ (L g}^{-1}\text{)}$ |

Para os experimentos em que não se ajustou o pH_0 , houve ajuste satisfatório dos modelos de Langmuir e Dubinin–Radushkevich aos dados (Figura 2.9b). No entanto, o modelo de isoterma de Dubinin–Radushkevich foi aquele que apresentou melhor ajuste, de acordo com o valor de AIC (Tabela 2.3). Este é um modelo semi-empírico, que assume que a adsorção ocorre pelo mecanismo de preenchimento de poros e presume a formação de multicamadas envolvendo forças de Van der Waals (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017). De acordo com resultados de ajuste a este modelo, a capacidade teórica de adsorção (q_s) foi de $1,21 \text{ mg g}^{-1}$, valor próximo ao da capacidade máxima de (q_{max}) determinada pelo ajuste do modelo de Langmuir ($1,27 \text{ mg g}^{-1}$).

Tabela 2.3 - Resultado do ajuste dos modelos de isoterma aos dados obtidos nos experimentos de adsorção do VD80 pelo RMF realizados em pH_0 6,5 (sem ajuste) e a 25°C

| Modelo | $R^2_{adj.}$ | AIC | Parâmetros | |
|--------------------------|--------------|-------|---|---|
| Langmuir | 0,9842 | 18,6 | $q_{max} = 1,27 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | $K_L = 2,43 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$ |
| Freundlich | 0,9632 | 25,3 | $1/n = 0,147$ | $K_F = 0,905 \text{ (mg g}^{-1}\text{) (L mg}^{-1}\text{)}^n$ |
| Temkin | 0,9693 | 23,9 | $A_T = 337 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$ | $K_T = 1,59 \times 10^5 \text{ (J mol}^{-1}\text{ g mg}^{-1}\text{)}$ |
| Dubinin– Radushkevich | 0,9856 | 17,8 | $q_s = 1,21 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | $K_{DR} = 1 \times 10^{-7} \text{ (mol}^2 \text{ kJ}^{-2}\text{)}$ |
| Redlich-Peterson | - | ND | - | - |

*ND = Não determinado, pois não houve convergência dos cálculos iterativos.

Com base nas estimativas possibilitadas, nas duas condições, com a utilização da curva de ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais obtidos (Tabelas 2.2 e 2.3), observa-se que a capacidade máxima de adsorção do VD80 ao RMF (q_{max}) aproximadamente, triplica em pH_0 3, em relação à condição de pH_0 natural (sem alteração).

Considerando que em ambas condições de pH_0 houve bom ajuste do modelo de isoterma de Langmuir aos dados experimentais, calculou-se o valor do fator de separação (R_L) (Eq. 2.13), que indica a favorabilidade do processo adsorptivo (FOO; HAMEED, 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (2.13)$$

Em que: K_L = constante da isoterma de Langmuir ($L\ mg^{-1}$) e C_i = concentração inicial do VD80 ($mg\ L^{-1}$).

De acordo com o obtido, o processo adsorptivo pode ser classificado como sendo não-favorável ($R_L > 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível ($R_L = 0$). Sendo que quanto menor R_L , mais favorável é o processo de adsorção (FOO; HAMEED, 2010).

Considerando os valores obtidos de K_L pelos ajustes ao modelo de Langmuir em ambas as condições (Tabelas 2.2 e 2.3) e o valor de C_i adotado nos experimentos cinéticos ($25\ mg\ L^{-1}$), os valores de R_L obtidos para pH_0 3 e 6,5 são, respectivamente, 0,16 e 0,02. Tendo em vista a discussão anterior a respeito do efeito do pH_0 sobre a adsorção dos corantes (item 2.2.2.1), o fato do valor de R_L ser menor em pH_0 6,5 do que em 3 indica que o principal mecanismo de adsorção atuante seja diferente em cada uma dessas condições. Ou seja, sugere-se que em pH_0 3 a adsorção ocorra principalmente devido à ação de forças eletrostáticas, que é mais facilmente reversível, ao passo que em pH_0 6,5 a adsorção se dá predominantemente por quimiosorção (na qual o adsorbato se liga quimicamente ao adsorvente pela transferência ou compartilhamento de elétrons), que é uma interação mais forte, de difícil reversão (GUSAIN *et al.*, 2019; SIMS; HARMER; QUINTON, 2019). De qualquer maneira, esses resultados indicam que, em ambas condições, o processo de adsorção é favorável, o que pode ser considerado como incentivo no aprimoramento da técnica de utilização do RMF para a adsorção de ânions e moléculas com caráter aniônico.

A critério de comparação, foram discutidos a seguir resultados de remoção de corantes por adsorção a materiais com composição semelhante à da amostra de RMF estudada. As condições de estudo e os resultados obtidos nestes trabalhos são apresentados de forma resumida na Tabela 2.4. Panda *et al.* (2011) estudaram a remoção do corante aniônico alaranjado de metila via reação Fenton-like usando um compósito de $Fe_2O_3-SiO_2$ como catalizador. Os autores observaram que houve remoção do corante mesmo sem a adição do agente oxidante (H_2O_2), que foi atribuída a adsorção decorrente da interação entre o Fe presente no compósito e o grupo sulfônico do corante. O experimento adsorptivo foi realizado adicionando-se uma dose de $20\ g\ L^{-1}$ do compósito (teor Si/Fe = 10 e $ASE_{BET} = 917\ m^2\ g^{-1}$) a uma solução de $600\ mg\ L^{-1}$ do corante, no qual se observou, após 420 min de reação, 10% de remoção, que representa $q = 3$

mg g⁻¹. Além disso, os autores observaram que, aplicando-se somente SiO₂ sintética, houve uma remoção de 6% do corante, que representa $q = 1,8 \text{ mg g}^{-1}$, demonstrando que a sílica também teve participação na adsorção do corante.

You *et al.* (2014) também sintetizaram nanocompósitos de Fe₂O₃-SiO₂, que apresentaram áreas superficiais específicas BET aproximadas de 42-71 m² g⁻¹, e os aplicaram para remover o corante AM por adsorção. Simplificadamente, nos experimentos, aplicou-se uma dose de 2,5 g L⁻¹ dos nanocompósitos a soluções de 10 mg L⁻¹ de AM. Após 1 dia de reação (1440 min) à temperatura ambiente, observou-se aproximadamente 58-77% de remoção, o que representa 2,3-3,1 mg g⁻¹, que aumentou com aumento da área superficial dos nanocompósitos.

Em ambos estudos mencionados anteriormente, os autores não monitoraram e avaliaram o pH das soluções de corante e não fizeram estudos cinético e de isoterma de adsorção, o que limita as comparações com os resultados obtidos no presente em estudo. No entanto, observam-se nos experimentos realizados valores de q com ordem de magnitude 10 vezes maior do que aqueles encontrados no presente estudo para o AM e da mesma ordem do que aqueles obtidos para o VD80.

Dehbi *et al.* (2020) observaram a remoção do corante catiônico verde malaquita por sua adsorção a nanopartículas sintéticas de hematita ($ASE_{BET} = 19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), que foi melhor descrita por um modelo cinético de pseudo-segunda ordem e pela isoterma de Freundlich. Considerando o resultado do ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais, que também foi satisfatório, a capacidade máxima de adsorção do corante (q_{max}) foi de 696 mg g⁻¹ a 30°C. A melhor performance desse material em relação ao RMF é justificada pelo fato dele ser composto de forma praticamente integral por hematita e possuir tamanho nanométrico. Tendo em vista que nanomateriais geralmente apresentam maior densidade de sítios ativos por unidade de massa, decorrente de sua maior área superficial, além de maior energia livre superficial, o que aumenta sua reatividade (ZHANG *et al.*, 2016).

Almeida *et al.* (2018), por sua vez, estudaram a remoção do AM por adsorção ao RMF ($ASE_{BET} = 5,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), previamente triturado e peneirado (< 2 mm), que também foi melhor descrita por um modelo cinético de pseudo-segunda ordem e pela isoterma de Langmuir. De acordo com o ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais, a capacidade máxima de

adsorção do material (q_{max}) foi de 4,42 mg g⁻¹ a 25 °C e pH 7,5 (sistema tamponado utilizando-se ácido bórico).

Freitas *et al.* (2019) aplicaram o RMF, previamente peletizado e calcinado a atmosfera redutiva, para remover o corante AM em um reator de fluxo contínuo de leito fixo com recirculação completa. No experimento, foi aplicada uma dose de 60 g L⁻¹ do material a uma solução de 20 mg L⁻¹ de AM com pH_0 6. Os autores observaram que houve remoção de aproximadamente 50% do corante após 30 min de reação, o que representa $q = 0,17$ mg g⁻¹, valor próximo ao obtido no presente estudo para o AM.

Considerando que, no presente estudo, o RMF foi aplicado *in natura*, *i.e.*, não passou por nenhum processo de tratamento prévio (*e.g.*, calcinação, redução química, suporte *etc.*) visando a melhoria de suas propriedades físico-químicas, que, por vezes, são onerosos, os resultados obtidos foram satisfatórios.

Além disso, vale ressaltar que, em todas as condições operacionais avaliadas, o material não tendeu a formar agregados e apresentou-se estável.

Tabela 2.4 - Comparação da capacidade adsorvente de corantes por materiais com composição química semelhante ao do RMF utilizado no presente estudo

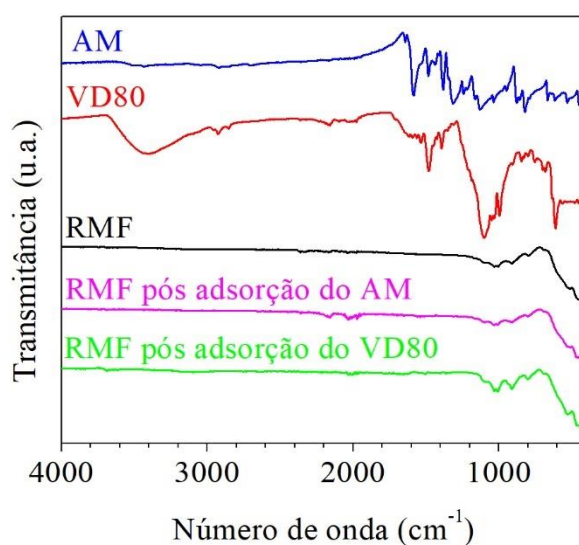
| Adsorvente | | | Adsorbato | | Condições reacionais | | | Resultados | | | Referência |
|--|---------------------------|---|----------------------|--------------------------------------|----------------------|---------|--------|-------------------------|----------------------|------------|---------------------------------|
| Material | Dose (g L ⁻¹) | ASE _{BET} (g m ⁻²) | Corante | C ₀ (mg L ⁻¹) | pH | t (min) | T (°C) | q (mg g ⁻¹) | Cinética | Isoterma | |
| Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ | 20 | 917 | alaranjado de metila | 600 | NM | 420 | 25 | 3 | ND | ND | (PANDA; SAHOO; MOHAPATRA, 2011) |
| Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ | 2,5 | 42-71 | azul de metileno | 10 | NM | 1440 | 25 | 2,3-3,1 | ND | ND | (YOU <i>et al.</i> , 2014) |
| NanoFe ₂ O ₃ | 500 | 19 | verde malaquita | ~219 | NM | 200 | 30 | 696 | pseudo-segunda ordem | Freundlich | (DEHBI <i>et al.</i> , 2020) |
| RMF* | 40 | 5,25 | azul de metileno | ~3-160 | 7,5 | 1440 | 25 | 4,42 | pseudo-segunda ordem | Langmuir | (ALMEIDA <i>et al.</i> , 2018) |
| RMF** | 60 | - | azul de metileno | 20 | 6 | 30 | 25 | 0,17 | ND | ND | (FREITAS <i>et al.</i> , 2019) |
| RMF | 10 | 4,3 | vermelho direto | 25 | 3 | 660 | 25 | 4,23 | pseudo-segunda ordem | Langmuir | este estudo |
| | | | | | 6,5 | | | 1,27 | | | |
| | | | azul de metileno | 5 | 7 | 480 | | 0,27 | ND | ND | |

* material peneirado, **material calcinado e peletizado, NM = não mencionado e ND = não determinado.

2.2.3 Caracterização do RMF após o processo de adsorção

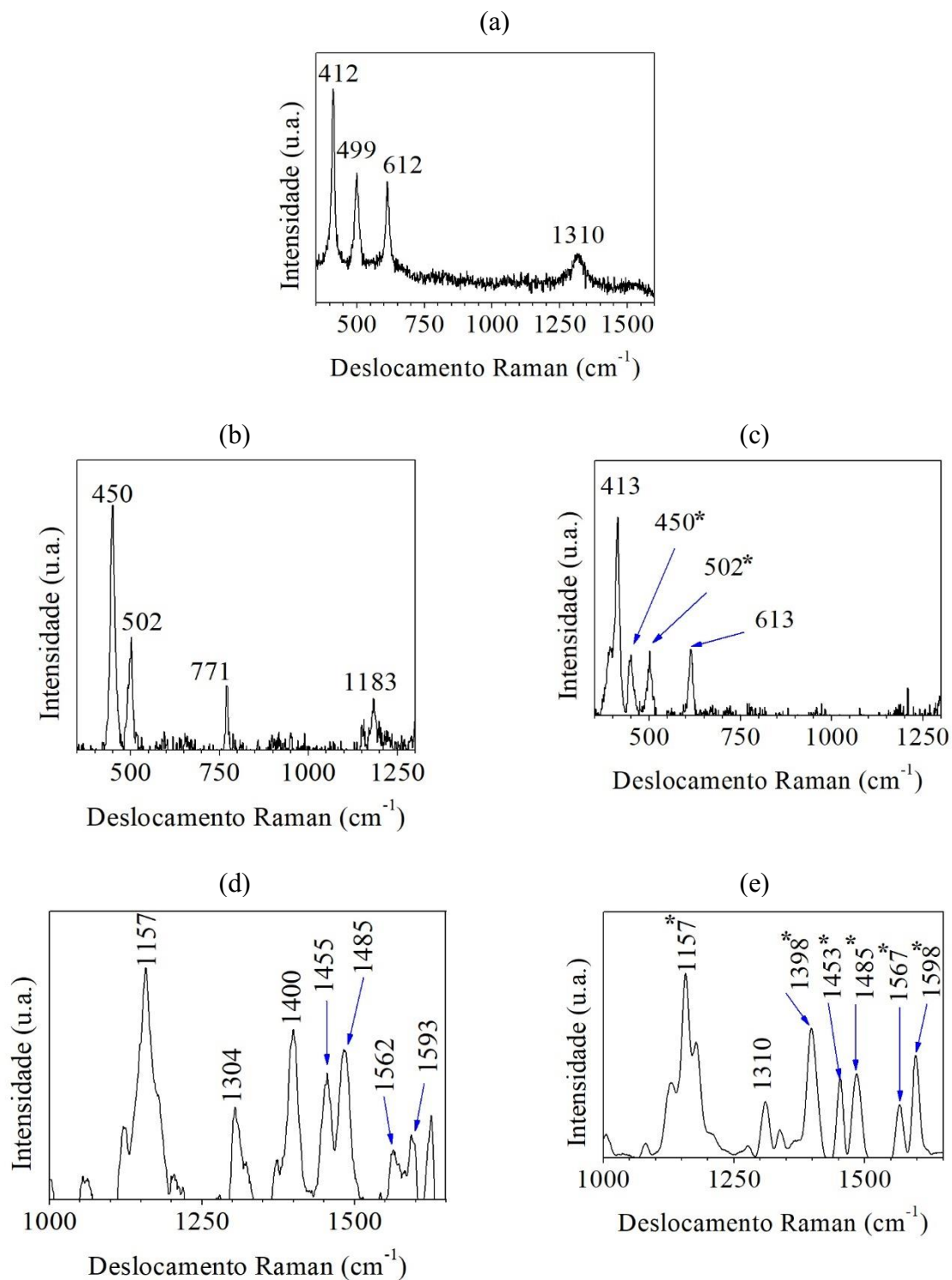
Os espectros de FTIR obtidos do RMF após o processo de adsorção (Figura 2.10) não apresentaram diferenças marcantes em relação ao da amostra RMF não reagida. Isso pode ser explicado pela baixa razão mássica entre os corantes e o RMF, dificultando a detecção de suas bandas características.

Figura 2.10 - Espectros FTIR do VD80 e AM, e do RMF antes e após reagir com estes corantes



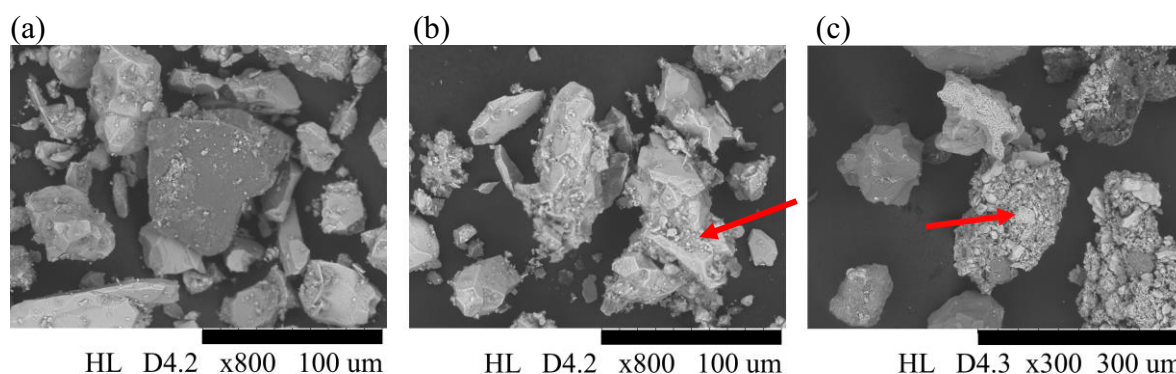
No entanto, picos característicos do VD80 e AM, destacados nas Figuras 2.11(c) e 2.11(e), foram detectados nos espectros Raman obtidos analisando-se as amostras de RMF pós reação. Portanto, este resultado confirma que ambos os corantes foram removidos das soluções aquosas por adsorção ao RMF.

Figura 2.11 - Espectros Raman das amostras: (a) RMF, (b) AM, (c) RMF após reagir com o AM, (d) VD80 e (e) RMF após reagir com o VD80. Os picos característicos de cada corante, detectados nos espectros das amostras de RMF após a reação, são destacados com asteriscos



As imagens de MEV do RMF antes e após os experimentos de adsorção são apresentadas na Figura 2.12. O RMF não reagido apresentou uma superfície mais lisa em comparação ao material pós adsorção. Logo, as irregularidades na superfície da amostra de RMF (destacadas nas imagens) provavelmente correspondem aos corantes adsorvidos ou a alguma modificação superficial decorrente do processo de adsorção.

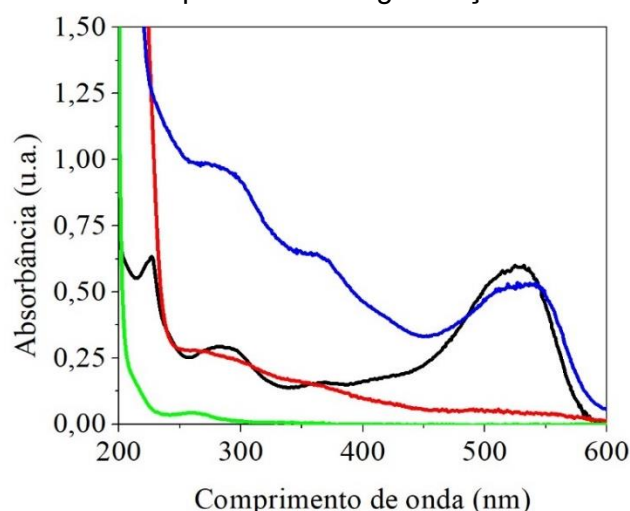
Figura 2.12 - Imagens de MEV do RMF: (a) não modificado, após reação com o (b) AM e (c) o VD80



2.2.4 Regeneração e reúso do RMF

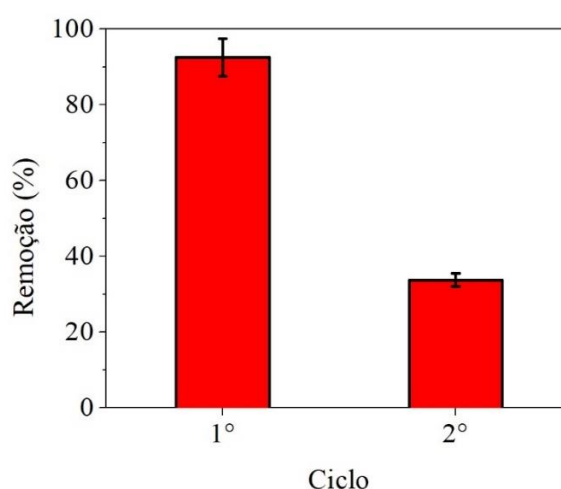
De acordo com os resultados do ensaio de regeneração (Figura 2.13), $(80 \pm 10) \%$ do VD80 foi desorvido do RMF utilizando-se a solução de extração de NaOH, enquanto não houve desorção significativa com a solução de extração de HCl. Isso pode ser explicado pela reversão da carga superficial dos sítios ativos do RMF devido à redução do seu grau de protonação (Eqs. 1.7 e 1.8) promovida pelo eluente alcalino (solução de NaOH), resultando na desorção do VD80 (BASKAR *et al.*, 2022; OMOROGIE; BABALOLA; UNUABONAH, 2016). Thirunavukkarasu *et al.* (2003), ao estudar um adsorvente composto por óxidos de ferro, observaram valores próximos de desorção (84-87%) de As(V), que ocorre em formas aniônicas em ambientes aeróbicos, utilizando-se uma solução de NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ para sua regeneração. De maneira similar, Zhu *et al.* (2009), ao estudar nanopartículas de ferro valência zero (nZVI) suportadas em carvão ativado, observaram desorção praticamente completa de As(V) desse material utilizando-se uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Vale ressaltar que Zhu *et al.* (2009) concluíram que a remoção do As(V) se deu por sua adsorção à camada de óxi-hidróxidos formada na superfície das nZVI presentes no composto. Logo, sugere-se que esses materiais apresentaram mecanismos semelhantes àqueles observados para o RMF de adsorção e desorção (utilizando-se um eluente alcalino) de espécies negativamente carregadas.

Figura 2.13 - Espectros de absorvância UV-Vis da: (a) (—) solução de VD80 (25 mg L⁻¹); (b) (—) solução de VD80 (25 mg L⁻¹) após o processo de adsorção; (c) (—) solução de extração de NaOH após o processo de regeneração; e (d) (—) solução de extração de HCl após o processo de regeneração



De acordo com os resultados do ensaio de reúso utilizando-se o RMF regenerado com a solução de NaOH (Figura 2.14), a eficiência diminuiu do primeiro (92 ± 10)% para o segundo ciclo (34 ± 10)%. Isso pode ser explicado por uma possível perda acentuada de partículas mais finas, que possuem maior área superficial específica, durante as etapas de separação do RMF da fase líquida empregadas no processo de regeneração, uma vez que essa fração do material possui menor tendência a se precipitar por centrifugação.

Figura 2.14 - Eficiências de remoção do VD80 pelo RMF ao final do 1º e 2º ciclos

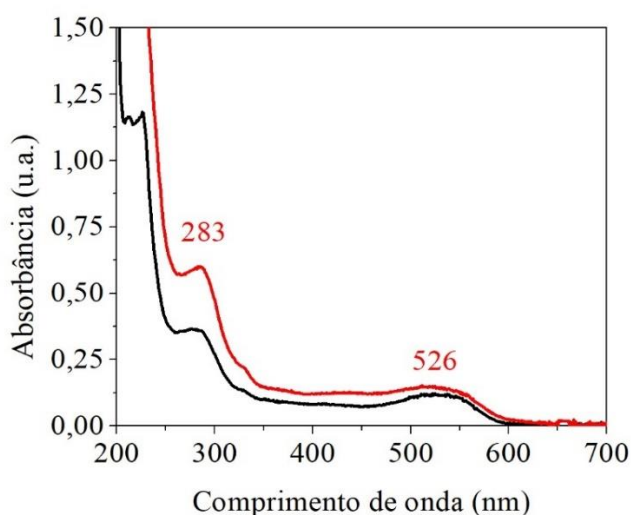


Portanto, esses resultados sugerem que é viável dessorver quase completamente os contaminantes adsorvidos, o que permitiria o reaproveitamento do RMF em ciclos de adsorção subsequentes e sua disposição final segura, considerando que o RMF geralmente apresenta concentrações não significativas de metais tóxicos (CARMIGNANO *et al.*, 2021) e que sua lixiviação é desprezível (FIGUEIREDO *et al.*, 2020).

A concentração de Fe dissolvido no sistema reacional após o primeiro e segundo ciclos foram, respectivamente, $3,6 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $12,5 \pm 1,2 \text{ mg L}^{-1}$, que estão abaixo da concentração máxima permitida ($15,0 \text{ mg L}^{-1}$) para o lançamento de efluentes em corpos d'água determinada pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011). Isso indica que o RMF é adequado para ser utilizado no tratamento de efluentes considerando esse parâmetro.

O efluente de indústria têxtil estudado apresentou picos de absorvância em aproximadamente 283 e 520 nm, que diminuíram, respectivamente, 40 e 30% após sua reação com o RMF (Figura 2.15). Isso indica que há remoção de compostos coloridos (provavelmente corantes) e incolores da fase líquida. Já era esperada uma diminuição na eficiência de remoção de corantes ao usar o RMF para o tratamento de efluentes têxteis reais devido à presença de outros compostos eletricamente carregados que podem competir por sítios adsortivos.

Figura 2.15 - Espectros de absorvância molecular UV-Vis das amostras de água residuária têxtil: (—) antes e (—) após o processo de adsorção ao RMF



2.3 Conclusão parcial

A amostra de RMF analisada foi composta predominantemente por hematita e quartzo, apresentando ponto de carga zero de 5,64 e área específica de $4,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os resultados experimentais demonstraram que o RMF foi capaz de remover as moléculas-modelo (o corante catiônico AM e o aniônico VD80) por adsorção, principalmente devido à ação de forças eletrostáticas, que são influenciadas pelo pH do meio reacional. Para aumentar a eficiência na remoção de poluentes aniônicos pelo RMF, deve-se diminuir o pH e, de forma inversa, para aumentar a remoção de poluentes catiônicos, deve-se aumentar o pH. A reação de adsorção do VD80 ao RMF seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem e foi bem descrita pela isoterma de Langmuir nos valores de pH estudados (meio ácido e neutro). Foi possível dessorver quase completamente o VD80 do RMF usando uma solução de extração de NaOH. Além disso, apesar da diminuição da eficiência de remoção, foi possível reaproveitar o RMF, após ser regenerado, em um processo de adsorção subsequente. Portanto, tendo em vista seu elevado teor de ferro, sua baixa toxicidade, sua relativa estabilidade e sua ampla disponibilidade, o RMF se apresenta como alternativa a ser explorada para ser empregado em processos de remoção de poluentes orgânicos, especialmente ânions e moléculas com caráter aniônico em condições de pH ácidas, de fase aquosa por adsorção, ou para produção de materiais a serem empregados para essa finalidade.

2.4 Recomendações futuras

Como sugestão de trabalhos futuros, recomenda-se:

- A realização de estudos a respeito do suporte do RMF em materiais com elevada área superficial específica (*e.g. biochar*), de modo a aumentar a exposição dos poluentes aos sítios adsorptivos;
- A avaliação da adsorção dos corantes na presença de outras espécies químicas tipicamente presentes em efluentes da indústria têxtil;
- A avaliação da aplicação do RMF para degradação de poluentes orgânicos pelo processo Fenton heterogêneo;

- A avaliação logística e econômica da aplicação do RMF como material a ser utilizado para o tratamento de efluentes industriais ou remediação ambiental como barreira permeável reativa.

CAPÍTULO 3 - UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO (NZVI), OBTIDAS POR PROCESSO DE SÍNTESE “VERDE”, PARA REMOÇÃO DE AZO CORANTE DE SOLUÇÃO AQUOSA

3.1 Metodologia

3.1.1 Reagentes e soluções

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes químicos: VD80 (25%, Sigma-Aldrich), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99-101%, PA, Química Moderna), NaOH em micropérolas (99,67%, NEON), HCl (37%, PA ACS, ALPHATEC) e H_2O_2 (30%, PA, ALPHATEC). As folhas de *Eucalyptus grandis* (EG) foram coletadas de árvores cultivadas em uma propriedade rural familiar no Município de Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura tipo 1 ($\text{TOC} \leq 5$ ppb) obtida de um equipamento Milli-Q® Reference Water Purification System A+ C79625. Quando necessário, o pH das soluções/suspensões foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH ou HCl (0,01, 0,1 e 1 mol L⁻¹).

3.1.2 Obtenção dos extratos redutores a partir dos resíduos vegetais

A obtenção do extrato vegetal redutor a partir das folhas de EG foi realizada conforme a metodologia proposta por Wang *et al.* (2014), com algumas adaptações. Primeiramente, as folhas de EG coletadas foram lavadas com água destilada e submetidas à secagem em estufa com renovação/circulação de ar (MARCONI MA 035), a 60 °C, por 3 dias consecutivos. Em seguida, as folhas de EG foram moídas em um moinho tipo Wiley (Tecnal TE-680) e coletou-se a fração passante pela peneira (malha com abertura de 0,595 mm) acoplada ao equipamento, que foi armazenada em um dessecador. Posteriormente, as folhas de EG secas e trituradas foram adicionadas em água deionizada (60 g L⁻¹) e o sistema foi mantido sob aquecimento a 80 °C e agitação, utilizando-se um evaporador rotativo (Tecnal TE-210), durante 1 h. Em seguida, passou-se a suspensão resultante por uma peneira (malha com abertura de 1 mm) para remoção das partículas sólidas de maior dimensão. Por fim, a fração passante foi centrifugada (2500 rpm) por 5 min e o sobrenadante passou por duas etapas sequenciais de filtração a vácuo, a

primeira utilizando-se um papel de filtro qualitativo de celulose com gramatura de 80 g m^{-2} e a segunda utilizando-se membrana de nitrocelulose com porosidade de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ para obtenção do extrato redutor vegetal (o filtrado). O extrato das folhas de EG foi empregado, logo na sequência, na reação de síntese das nZVI.

3.1.3 Síntese das nZVI “verdes” utilizando-se extratos redutor obtido a partir da folha de *Eucalyptus grandis*

A síntese das nZVI também foi realizada conforme a metodologia proposta por Wang *et al.* (2014) com algumas adaptações. As nZVI foram obtidas pela adição do extrato da folha de EG, por gotejamento ($0,5 \text{ mL s}^{-1}$), a uma solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, mantida sob agitação magnética, na respectiva razão volumétrica de 2:1. Durante o procedimento, o sistema reacional esteve sob temperatura ambiente. Logo após o gotejamento de todo volume do extrato, a solução resultante, contendo as nZVI (referidas no presente trabalho como EGnZVI) em suspensão (concentração teórica de Fe $33,3 \text{ mmol L}^{-1}$), foi armazenada sob refrigeração ($T \approx 4 \text{ }^\circ\text{C}$) até sua caracterização ou utilização nos experimentos de remoção dos poluentes estudados.

3.1.4 Caracterização dos extratos vegetais e das EGnZVI

Análises de espectroscopia Raman da amostra de EGnZVI foram realizadas utilizando-se um equipamento inVia Raman - Renishaw. A amostra foi excitada usando um laser de comprimento de onda de 785 nm , com número de coadições igual a 1 e tempo de integração de 10 s . Como preparação da amostra, a suspensão de EGnZVI foi gotejada em uma lâmina de vidro e deixada secar sob temperatura ambiente.

Análises de difratometria de raios X (DRX) das folhas de EG, do extrato de EG e das EGnZVI foram realizadas utilizando-se um equipamento D8-Discover - Bruker, equipado com tubo de cobre ($1,5418 \text{ \AA}$), espelho de Goebel, ótica paralela e detetor LynxEye. Nas análises, varreu-se a faixa de 10 a $80^\circ 2\theta$, com passo de $0,05^\circ 2\theta$ e 1 segundo por passo. Os picos característicos das amostras foram identificados com o auxílio do software Crystallographica Search-Match.

Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das folhas de EG, do extrato de EG e das EGnZVI foram realizadas, empregando-se a técnica de

amostragem de refletância total atenuada (ATR), utilizando-se equipamento Varian 660-IR com acessório de cristal de diamante GladiATR, no modo de transmitância, varrendo-se a faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

Como forma de preparo das amostras para as análises de DRX e FTIR, o extrato de EG e a suspensão de EGnZVI foram gotejados em placas de Petri e secos em estufa a 105 °C por 12 h. Os materiais sólidos resultantes aderidos ao fundo da placa de Petri foram coletados com uma espátula para serem analisados.

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das EGnZVI foram realizadas utilizando-se um equipamento JSM-6010LA - JEOL operado a 15 kV. Como preparação da amostra, a suspensão de EGnZVI foi diluída com água deionizada (fator de diluição - 100x) e gotejada sob o porta-amostras (*stub*). Após secagem à temperatura ambiente, a amostra foi revestida com um filme de ouro, utilizando-se um equipamento Quorum Q150R S.

Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) / Espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS) das EGnZVI foram realizadas utilizando-se um equipamento JEM-2100 - JEOL equipado com uma fonte de emissão de elétrons LaB₆ e operado com tensão de aceleração de elétrons de 200 kV. Para esta análise, a suspensão de EGnZVI foi gotejada em uma grade de cobre com recobrimento de formvar/carbono. Por final, as partículas observadas nas micrografias MEV e MET foram medidas utilizando-se o software ImageJ.

A análise termogravimétrica (TGA) da amostra de EGnZVI foi realizada em um equipamento DTG 60H - Shimadzu. Para o procedimento, 1,795 mg de amostra foi adicionado em um cadinho de alumina, que foi aquecido de 20 a 975 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}), sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min^{-1}).

Como forma de preparo para as análises de adsorção/dessorção de nitrogênio e TGA, a suspensão de EGnZVI foi gotejada em uma placa de Petri e seca sob temperatura ambiente. Os material sólido resultante aderido ao fundo da placa de Petri foi coletado com uma espátula para ser analisado.

O potencial zeta das EGnZVI foi determinado em diferentes valores de pH utilizando-se um equipamento Zetasizer Nano ZS90 - Malvern. Para esta análise, a suspensão de EGnZVI foi diluída com água na respectiva razão volumétrica de 1:400. Em seguida, a suspensão diluída de EGnZVI teve seu pH ajustado para um valor específico (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11) pouco antes de ser analisada.

3.1.5 Experimentos de remoção do corante Vermelho Direto 80 (VD80)

A suspensão de EGnZVI foi aplicada em ensaios de remoção do VD80 de solução aquosa em batelada. Os efeitos das seguintes variáveis foram avaliados através de um planejamento experimental univariado: (i) pH inicial da solução contendo o corante (pH_0) (2,5; 4; 5,5; 7; e 8), (ii) dose de EGnZVI, representada em termos de Fe ($dose_{Fe}$) (0; 0,20; 0,40; 0,80; 1,40; 2,00; 5,00; 8,00; e 10,00 mg L⁻¹), (iii) dose de H₂O₂ ($dose_{H_2O_2}$) (0; 0,50; 1,25; 1,50; 2,00; 3,50; e 5,00 mmol L⁻¹), (iv) concentração inicial de VD80 (C_0) (10; 50; 100; e 250 mg L⁻¹), temperatura do meio reacional (T) (15; 20; 25; e 35 °C) e (iv) incidência de luz UV ($\lambda = 254$ nm; 4 × 15 W lâmpadas).

Inicialmente, preparou-se soluções contendo o corante VD80, que tiveram o pH ajustado para os valores de pH_0 definidos para cada experimento. Para atingir-se os valores de $dose_{H_2O_2}$ e $dose_{Fe}$, diferentes volumes de H₂O₂ e da suspensão de EGnZVI foram adicionados às soluções de VD80 ($V = 100$ mL) e o tempo de reação (t) começou a ser contado. Durante os ensaios, os sistemas reacionais foram mantidos sob temperatura (T) constante, utilizando-se um banho termocriostático (Microquímica MQBMP-01), e agitação magnética.

As concentrações do VD80 em solução (C) foram determinadas em intervalos de tempo pré-definidos, ao longo de 180 min, por espectrofotometria de absorção molecular UV/Vis utilizando-se um equipamento Evolution Array - Thermo Fisher Scientific. Nas análises, utilizou-se uma cubeta de quartzo com um caminho óptico de 1 cm. Os valores de absorbância no comprimento de onda de 526 nm foram relacionados a valores de concentração do VD80 em solução por meio de uma curva analítica. A eficiência de remoção do VD80 foi calculada utilizando-se a Eq. 3.1.

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

Para essas análises, alíquotas de 1 mL foram retiradas do sistema reacional em diferentes intervalos de tempo até se atingir 3 h de ensaio, de modo que o volume total retirado não excedesse 10% do inicial. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e os valores apresentados nos gráficos correspondem à média.

Para avaliação da cinética de remoção do VD80, testou-se o ajuste das equações linearizadas dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) (Eq. 3.2) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Eq. 3.3) aos dados experimentais por meio de regressão linear.

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_1 t \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{C}{C_0} - k_2 t \quad (3.3)$$

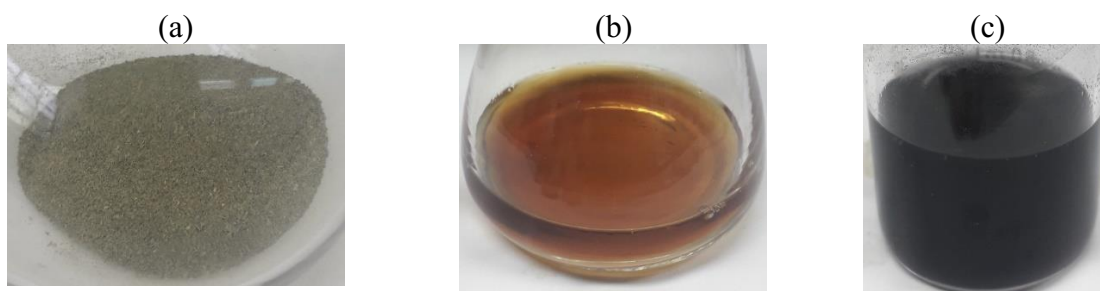
Em que k_1 e k_2 representam as constantes de taxa de reação, respectivamente, dos modelos de PPO e PSO.

3.2 Resultados e discussão

3.2.1 Caracterização

A solução de sulfato de ferro mudou de uma cor levemente esverdeada para preto imediatamente após o início do gotejamento do extrato das folhas de EG. De acordo com diversos autores, isso indica que houve a redução dos íons Fe^{2+} a Fe^0 (KECIC *et al.*, 2018; MOHAN *et al.*, 2020; RANA *et al.*, 2018; SOLIEMANZADEH; FEKRI, 2017; WANG *et al.*, 2014a). As nanopartículas formadas apresentaram elevada dispersividade no meio reacional, mantendo-se em suspensão (Figura 3.1c).

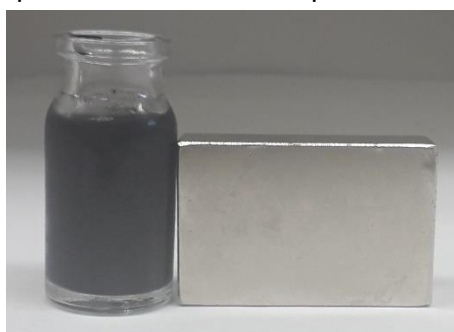
Figura 3.1 - Imagens das seguintes amostras: (a) folhas de EG trituradas/peneiradas, (b) extrato da folha de EG e (c) suspensão de EGnZVI



A critério de avaliação dessa propriedade, a suspensão foi filtrada a vácuo utilizando-se membrana de nitrocelulose 0,45 μm . Neste ensaio, observou-se que grande parte das nanopartículas não ficou retida na membrana. Além disso, não foi detectada mudança significativa da coloração da suspensão de EGnZVI após o processo de síntese quando mantida sob ar atmosférico e temperatura ambiente, o que indica sua estabilidade química.

Embora as nanopartículas de ferro, geralmente, possuam natureza magnética (EBRAHIMINEZHAD *et al.*, 2018), as EGnZVI não interagiram com um ímã de neodímio (Figura 3.2), sugerindo que este material não é magnético. Isto pode ser explicado pela existência de camadas superficiais não-magnéticas geradas pela interação das fitomoléculas inerentes ao extrato com a superfície das nanopartículas (VINAYAGAM *et al.*, 2021).

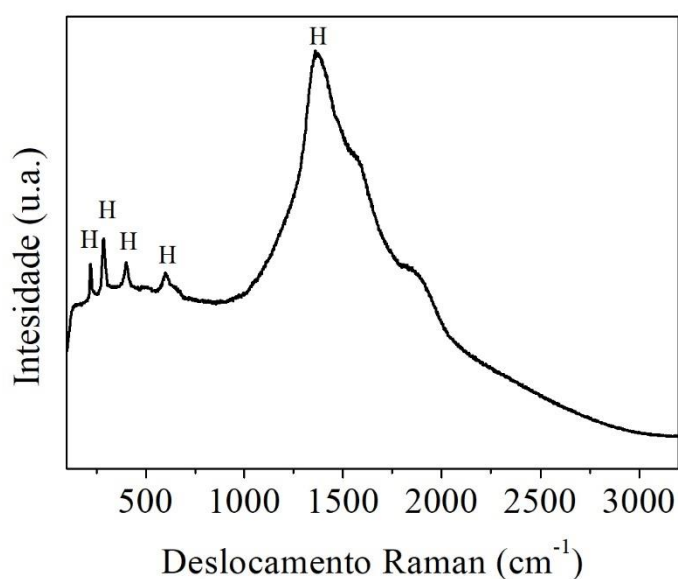
Figura 3.2 - Imagem da suspensão de EGnZVI disposta ao lado de uma ímã de neodímio



Em análises prévias de espectroscopia Raman, realizadas utilizando-se comprimento de onda de excitação (λ_e) de 514 nm, constatou-se que amostra apresenta fluorescência, que pode ser atribuída à presença de compostos orgânicos em sua composição. Devido a essa propriedade, a análise do material por meio dessa técnica é dificultada, principalmente utilizando-se valores de λ_e mais baixos (MITSUTAKE; POPPI; BREITKREITZ, 2019). Além disso, existem poucos

trabalhos nos quais nZVI “verdes” são analisadas por espectroscopia Raman (GARCÍA *et al.*, 2019), o que limita possíveis comparações. No entanto, no espectro Raman obtido pela análise feita com λ_e igual a 785 nm (Figura 3.3), pôde-se observar a presença de picos referentes à hematita ($221, 286, 401, 600$ e 1360 cm^{-1}) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; DE FARIA; LOPES, 2007; DE FARIA; SILVA; DE OLIVEIRA, 1997).

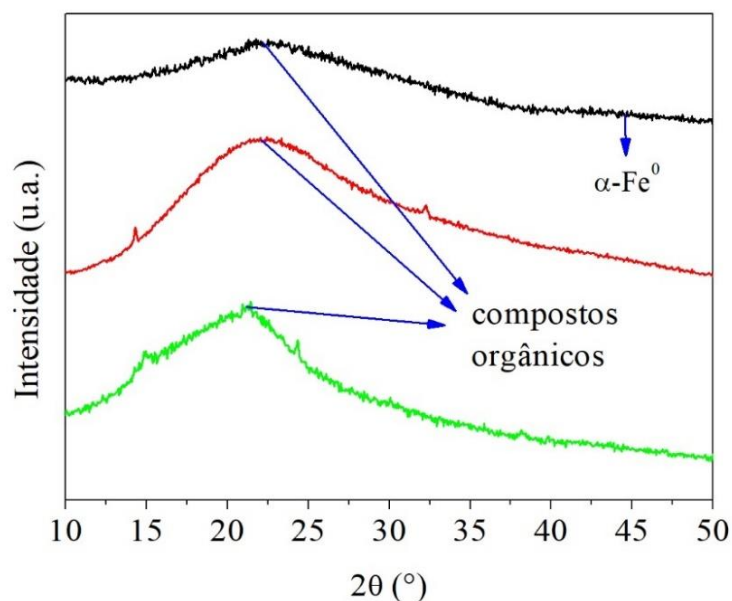
Figura 3.3 - Espectro Raman obtido analisando-se uma amostra de EGnZVI destacando-se os picos característicos referentes à hematita (H)



Esse resultado indica a presença de ferro no material e que, possivelmente, parte do Fe^0 inicialmente presente sofre oxidação após a síntese. O pico em 1360 cm^{-1} (o de maior intensidade), que se estende até, pelo menos, 2000 cm^{-1} , também pode ser atribuído a compostos carbonáceos amorfos (AKHAVAN *et al.*, 2012; GARCÍA *et al.*, 2019). De acordo com García *et al.* (2019), que também observaram uma banda nessa região, esse resultado sugere que há formação de estruturas pouco definidas de ferro com compostos orgânicos provenientes do extrato.

Os difratogramas de raios x das folhas de EG, do extrato e das EGnZVI são apresentados na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Padrão de difração de raio-X das seguintes amostras: (—) folha de EG, (—) do extrato de folha de EG e (—) EGnZVI

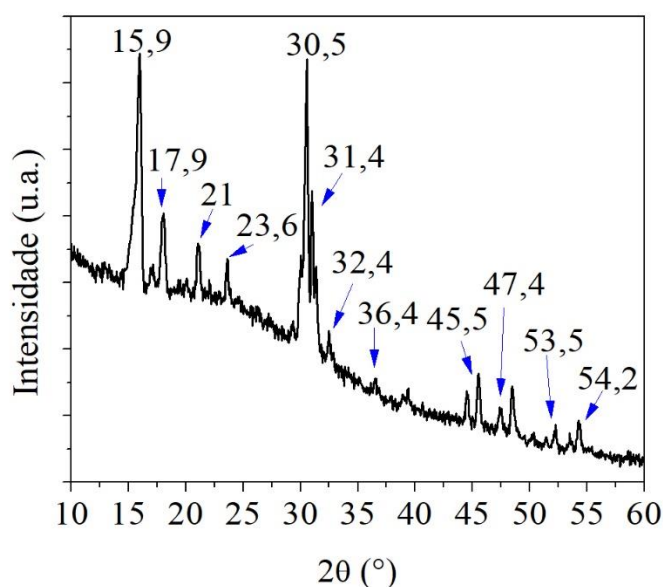


O difratograma resultante da análise das EGnZVI se assemelha muito ao obtido por Wang *et al.* (2014b) ao analisar nZVI sintetizadas utilizando-se também extrato de folhas de eucalipto de outra espécie. No difratograma, não são observados picos distinguíveis, sugerindo que o material seja amorfo (KECIC *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2014b, 2017). No entanto, observa-se uma banda de alargamento intensa em torno de $22^\circ 2\theta$, que pode ser associada à presença de compostos orgânicos provenientes do extrato vegetal, os quais atuam como agentes estabilizadores e promovem o encapsamento das nZVI (WANG *et al.*, 2014b). Adicionalmente, há a presença de uma outra banda de alargamento, muito menos intensa, em torno de $45^\circ 2\theta$, referente à fase $\alpha\text{-Fe}^0$ (n.º ICSD 064999) (KECIC *et al.*, 2018; OWEN; WILLIAMS, 1954; WANG *et al.*, 2014b, 2017). A critério de comparação, foram realizadas análises de DRX das folhas de eucalipto *Grandis* e do extrato redutor vegetal. Como esperado, observa-se também, em ambos perfis, a presença da banda de alargamento em torno de $22^\circ 2\theta$ (no entanto, mais intensas) e a ausência daquela em $45^\circ 2\theta$.

Como não foi possível obter muitas informações quanto às fases de ferro presentes na amostra de EGnZVI na primeira análise de DRX realizada, optou-se por mudar a forma de preparo da amostra. Nessa nova forma de preparo, a suspensão de EGnZVI foi gotejada sobre uma lâmina de vidro, deixada para secar sob temperatura ambiente e analisada. O difratograma de raio-X resultante dessa análise da amostra de EGnZVI é apresentado na Figura 3.5. O pico em $44,5^\circ$

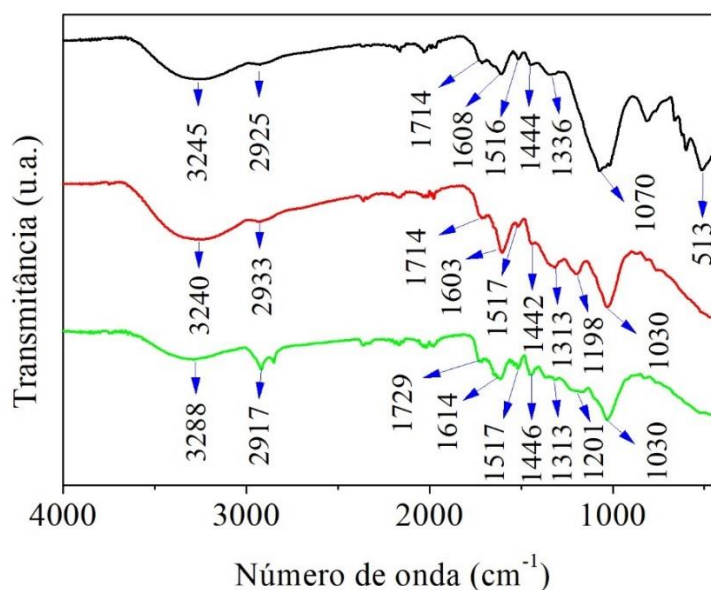
2θ pode ser atribuído ao ferro de valência zero (α -Fe). Os picos em $17,9$, 21 e $36,4^\circ 2\theta$ podem ser atribuídos à goethita (α -FeOOH) (n.º ICSD 071808) (HAZEMANN; BERAR; MANCEAU, 1991). Os picos em $15,9$ e $47,4^\circ 2\theta$ podem ser atribuídos ao lepidodocrócito (γ -FeOOH) (n.º ICSD 027846) (EWING, 1935). Os picos em $23,6$; $32,4$; $36,4$ e $54,2^\circ 2\theta$ podem ser atribuídos à hematita (α -Fe₂O₃) (n.º ICSD 041541) (CATTI; VALERIO; DOVESI, 1995). Os picos em $30,5$; $31,4$; $36,4$ e $53,5^\circ 2\theta$ podem ser atribuídos à magnetita (Fe₃O₄) (n.º ICSD 065338) (FLEET, 1986). Portanto, conclui-se que existem diferentes fases de ferro no material sintetizado, sendo elas ferro de valência zero, óxidos de ferro e oxihidróxidos.

Figura 3.5 - Padrão de difração de raios X da amostra de EGnZVI



As análises de FTIR foram realizadas para identificação das biomoléculas que possam ser responsáveis pela redução do Fe em solução e “encapamento” das nZVI. Com esse intuito, foram analisadas as seguintes amostras: (i) folhas de EG, (ii) extrato das folhas de EG e (iii) EGnZVI (Figura 3.6).

Figura 3.6 - Resultado das análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das seguintes amostras: (—) EGnZVI, (—) do extrato da folha de EG e (—) folha de EG



Considerando a natureza das amostras, destacam-se nos espectros as bandas em:

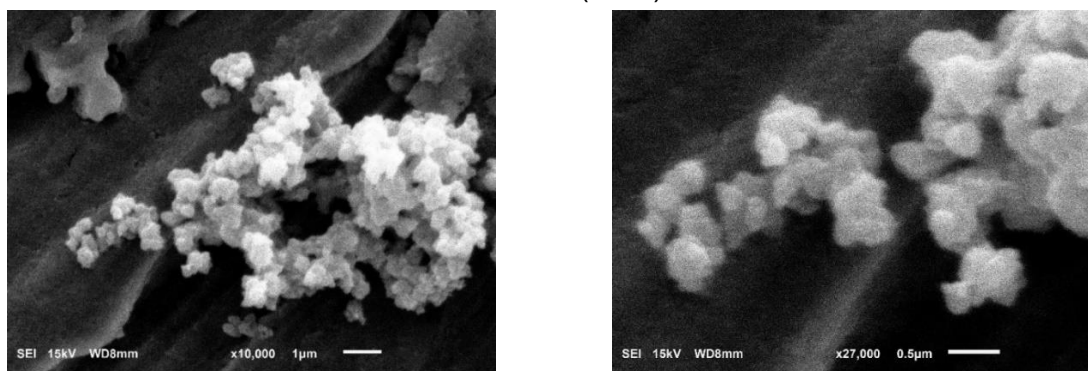
- 3228 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação O-H (WANG *et al.*, 2014a);
- 2918 cm^{-1} , associada à deformação angular (WENG *et al.*, 2013) e estiramento, em grupos metílicos, da ligação C-H (SHAHWAN *et al.*, 2011);
- 2850 cm^{-1} , estiramento da ligação C-H em grupos metílicos (SHAHWAN *et al.*, 2011);
- 1730 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação C=O de grupos carbonila derivados de ácidos alifáticos dimerizados saturados (WANG *et al.*, 2014a);
- 1614 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação C=C de anéis aromáticos, atribuída a compostos polifenólicos (KECIC *et al.*, 2018; SHAHWAN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2014a);
- 1518 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação C=C de anéis aromáticos, atribuída a compostos polifenólicos (WANG *et al.*, 2017);
- 1454 cm^{-1} , associada à deformação angular da da ligação C-H de compostos alifáticos (TRUSKEWYCZ; SHUKLA; BALL, 2016) e ao estiramento da ligação C=C de anéis aromáticos, atribuída a compostos polifenólicos (WANG *et al.*, 2017);

- 1363 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação C-N de aminas aromáticas (WANG *et al.*, 2014a);
- 1180 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação C-O em polifenóis (TRUSKEWYCZ; SHUKLA; BALL, 2016);
- 1026 cm^{-1} estiramento da ligação C-N em aminas alifáticas (WANG *et al.*, 2014a) e da ligação C-O para o substituinte OH de anéis pirano (TRUSKEWYCZ; SHUKLA; BALL, 2016);
- 1099 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação C-O, típica de éteres, álcoois, fenóis, ácidos graxos, ésteres e anidridos (BARBOSA, 2007); 750 cm^{-1} , associada à deformação angular do grupo N=O ligado a compostos aromáticos (BARBOSA, 2007);
- 563 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação Fe-O da hematita e goethita (WANG *et al.*, 2014a).

Portanto, os resultados indicam a presença de ácidos alifáticos, polifenóis, compostos alifáticos, aminas aromáticas e alifáticas nas folhas de EG, no extrato e nas EGnZVI. Isso indica que o método de extração foi eficiente para liberação de compostos orgânicos presentes nas folhas de eucalipto, especialmente os polifenólicos, e que estes foram incorporados na estrutura das nZVI, proporcionando o seu “encapamento” (WANG *et al.*, 2014a). Além disso, a presença da banda relativa ao Fe-O no espectro FTIR relativo à amostra de EGnZVI confirma a presença de ferro em sua forma oxidada no material (WANG *et al.*, 2014a).

As imagens de MEV da amostra de EGnZVI são mostradas na Figura 3.7.

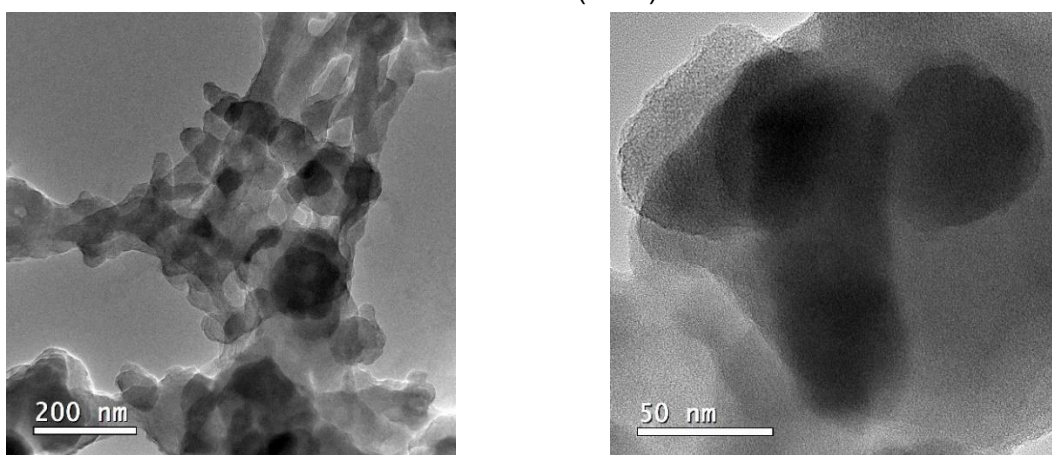
Figura 3.7 - Imagens da amostra de EGnZVI obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Foram detectados agregados de partículas com formato aproximadamente esférico e tamanho variado (~150-500 nm), como observado por outros autores ao analisar outras nZVI “verdes” (WANG *et al.*, 2014a, 2017).

Em relação às imagens de MET (Figura 3.8), foram observadas estruturas em "cadeia" compostas por partículas aproximadamente esféricas com tamanhos variando de ~ 50 a 90 nm, assim como o observado em outros trabalhos (SHAHWAN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2014a, 2017). Este padrão de comportamento pode ser atribuído à atração magnética entre as partículas formadas (WANG *et al.*, 2017). Adicionalmente, devido a sua elevada energia superficial, nanopartículas apresentam a tendência intrínseca de se agregarem (SHRESTHA; WANG; DUTTA, 2020).

Figura 3.8 - Imagens da amostra de EGnZVI obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET)



A análise EDS detectou a presença majoritária de Fe (83% m/m), C (5% m/m), S (7% m/m) e O (3% m/m) distribuídos quase que uniformemente nestas estruturas (Figuras 3.9 e 3.10). No espectro EDS (Figura 3.9a) também foram identificados picos relacionados ao Cu, o que pode ser atribuído ao sinal da grade do porta-amostra. Portanto, estes foram desconsiderados no cálculo do conteúdo atômico e de massa de cada elemento químico. Além disso, foram identificados picos de intensidade muito baixa relacionados a P e K (Figura 3.9a). Assim como o C e O, estes elementos, possivelmente, estavam presentes na estrutura de compostos orgânicos advindos do extrato, que foram posteriormente incorporados na estrutura do EGnZVI. Assim como o Fe e o S, o O também pode ter advindo do FeSO_4 , e/ou incorporado ao material pela oxidação do Fe quando exposto ao ar atmosférico. Estruturas como as encontradas no canto

direito da Figura 3.10a também foram identificadas em número muito menor na amostra. Nestas, Ca, O e S estavam presentes e distribuídos uniformemente. Carbono também foi detectado, mas na mesma concentração que no porta-amostras, portanto, sua presença pode ser desconsiderada. O Ca, que na presença de íons sulfato do FeSO_4 formaram nanocristais de CaSO_4 , pode ter advindo de impurezas nos reagentes ou da contaminação da amostra.

Figura 3.9 - (a) Espectro de raios x por dispersão de energia e (b) teores mássicos e atômicos dos principais elementos constituintes da amostra de EGnZVI

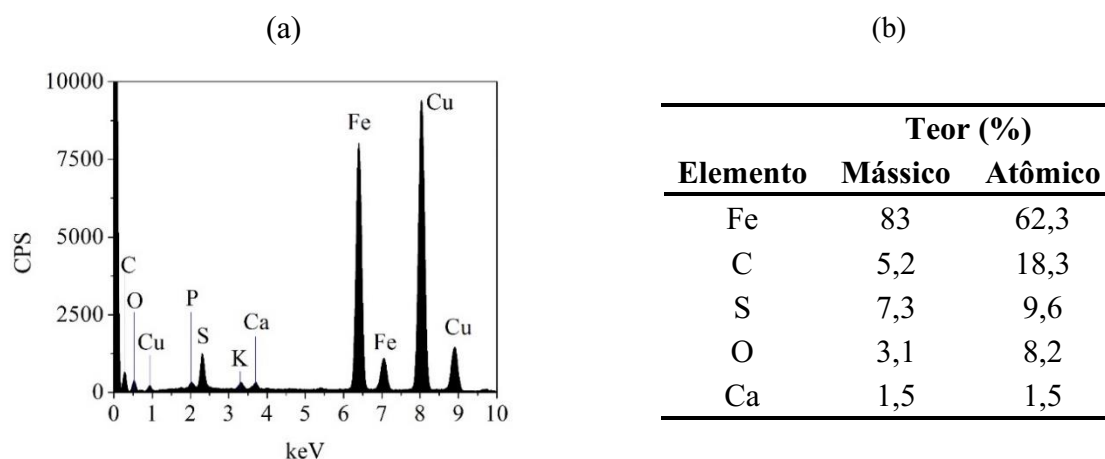
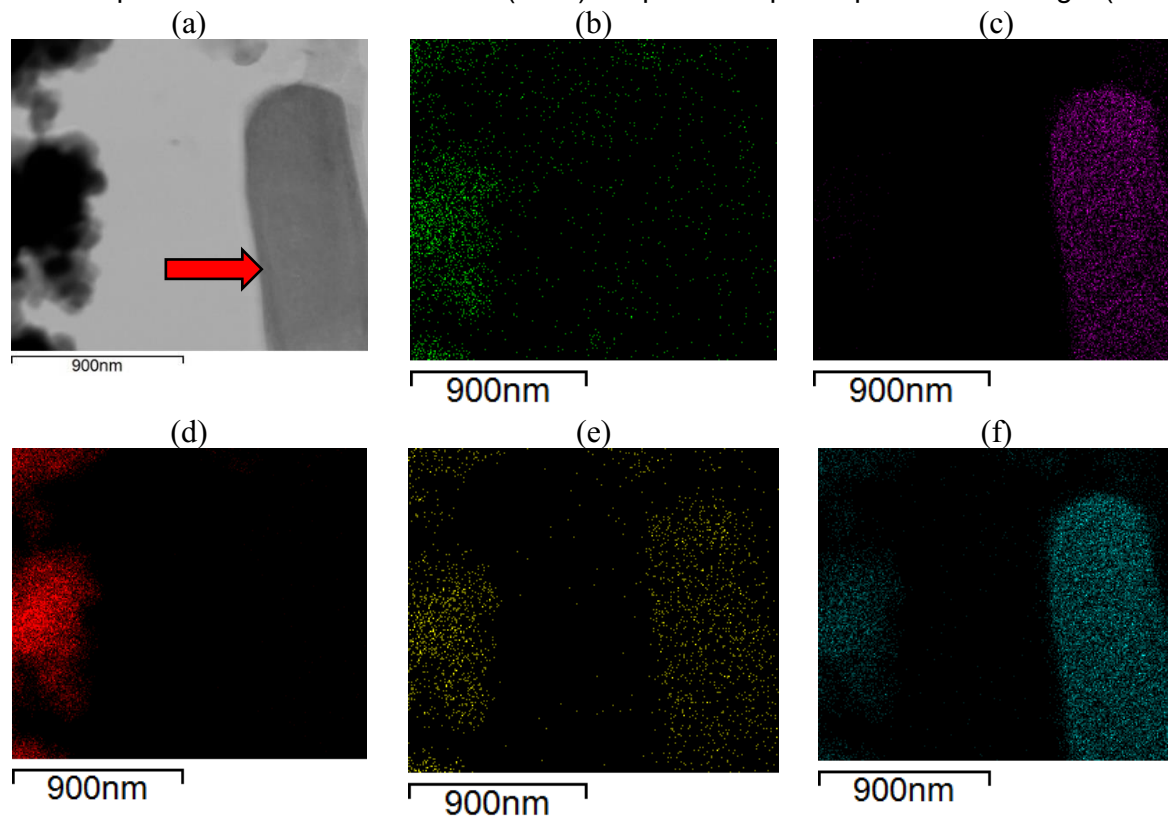
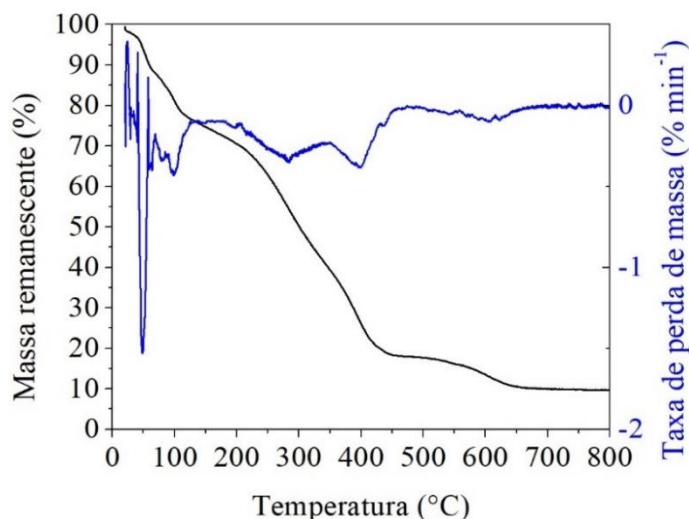


Figura 3.10 - Imagens de mapeamento químico da amostra de EGnZVI obtido por microscopia eletrônica de transmissão (MET) / espectroscopia dispersiva de energia (EDS)



O resultado da TGA da amostra de EGnZVI é apresentada na Figura 3.11.

Figura 3.11 - Curva termogravimétrica e derivada da curva em relação ao tempo da amostra de EGnZVI

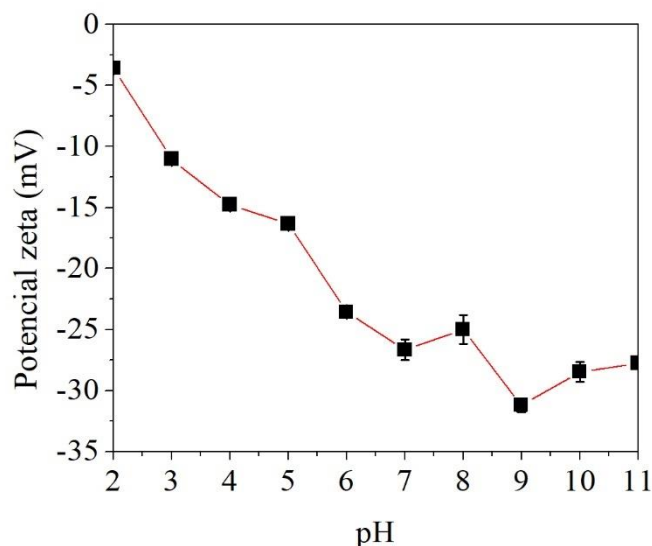


Aproximadamente 90% da massa do material foi volatilizada no decorrer da análise, indicando que o EGnZVI é composto majoritariamente por compostos orgânicos. Badmus *et al.* (2018) observaram perdas de massa de aproximadamente 20 e 80% ao analisar amostras de nZVIs sintetizadas utilizando-se, respectivamente, NaBH_4 e extrato de folhas de *Harpephyllum caffrum* como agentes redutores. Um evento de perda de massa pontual pronunciado em ≈ 48 °C é observado. Há também outro evento pontual de perda de massa em ≈ 100 °C que pode ser atribuído à perda de água do material.

Os potenciais zeta das suspensões de EGnZVI diluídas, em diferentes valores de pH são apresentados na Figura 3.12. As EGnZVI apresentaram valores de potencial zeta variando de -3,6 a -31,2 mV, que tendem a diminuir com o aumento do valor do pH. Assim, as EGnZVI apresentaram carga líquida negativa em todo o intervalo de pH estudado. Em soluções alcalinas, grupos carboxilato podem atuar como âncoras, coordenando moléculas orgânicas na superfície do ferro, provendo cargas negativas adicionais às nanopartículas (SUN *et al.*, 2007), o que pode explicar a diminuição do potencial zeta com o aumento do pH. Um potencial zeta de pelo menos ± 30 mV é necessário para manter uma suspensão metaestável (SUN *et al.*, 2007), ou seja, nesta condição as forças eletrostáticas repulsivas são altas o bastante para evitar a agregação das

partículas (LOWRY *et al.*, 2016). Portanto, de acordo com os resultados, o EGnZVI tende a formar agregados e sedimentar em água, principalmente em valores de pH mais baixos.

Figura 3.12 - Resultados das análises do potencial zeta da suspensão de EGnZVI em diferentes valores de pH



Santos *et al.* (2012) determinaram que a epicatequina e a quercetina-glicuronídeo eram os principais compostos fenólicos presentes em um extrato obtida da casca da árvore de EG. Além disso, esses autores observaram uma correlação positiva entre a composição fenólica do extrato e sua atividade antioxidante. Assim, esses resultados confirmam o EG como uma fonte potencial de compostos fenólicos biologicamente ativos. Além disso, de acordo com Smuleac *et al.* (2011), a epicatequina é capaz de reduzir Fe^{2+} a Fe^0 , uma vez que seu potencial de redução é de 0,57 V. Assim, diferentes autores (RANA *et al.*, 2018; SMULEAC *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2014b) sugerem que os íons de ferro são diretamente reduzidos a partículas de valência zero por estes compostos fenólicos. Alternativamente, esses compostos fenólicos sofrem hidrólise gerando diferentes ácidos orgânicos como taninos, ácido elágico, ácido gálico e catequina (RANA *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2014b), que também podem doar elétrons para redução dos íons de ferro (RANA *et al.*, 2018). Além disso, os produtos da oxidação dos polifenóis podem atuar como agentes de encapsamento/estabilização das nZVI (ESLAMI; EBRAHIMZADEH; BIPARVA, 2018; WANG *et al.*, 2014b), conforme discutido anteriormente.

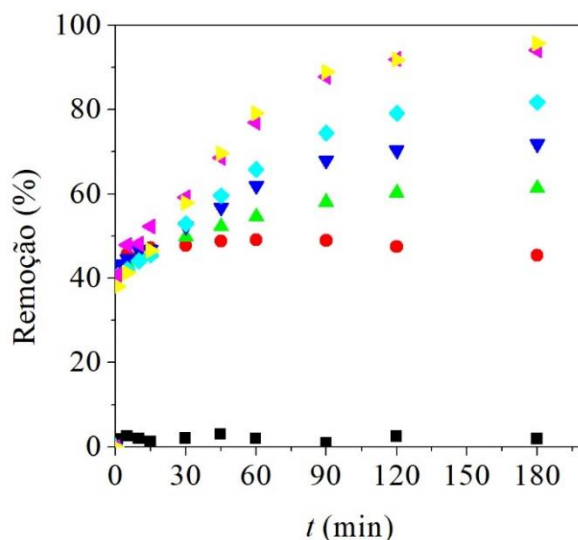
3.2.2 Experimentos de remoção do corante Vermelho Direto 80

Adotando-se a metodologia descrita no item 3.1.5, as EGnZVI foram aplicadas em experimentos de remoção do corante VD80 presente em fase aquosa.

3.2.2.1 Estudo do efeito dose de H₂O₂

Os resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da $dose_{H_2O_2}$ na remoção do VD80 pelas EGnZVI são apresentados na Figura 3.13. Como pode ser visto, não houve remoção significativa do VD80 na ausência de H₂O₂. Isso sugere que a formação de H₂O₂ através da reação de redução de O₂ pelo Fe⁰ (Eq. 1.12) foi desprezível, possivelmente devido à baixa concentração de O₂ e/ou H⁺ no meio reacional. No entanto, na presença de H₂O₂, houve remoção do VD80 da solução (processo EGnZVI/Fenton). A remoção do VD80 aumentou com o aumento da dose de H₂O₂, na faixa de 0,5 a 3,5 mmol L⁻¹. Valores de remoção próximos a 100% foram alcançados com doses de H₂O₂ de 3,5 e 5 mmol L⁻¹.

Figura 3.13 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da $dose_{H_2O_2}$ na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $dose_{H_2O_2}$ = ■ 0 mmol L⁻¹; ● 0,5 mmol L⁻¹; ▲ 1,25 mmol L⁻¹; ▼ 1,5 mmol L⁻¹; ◆ 2 mmol L⁻¹; ◆ 3,5 mmol L⁻¹; ► 5 mmol L⁻¹. Demais condições reacionais: $C_0 = 25$ mg L⁻¹; $dose_{Fe} = 10$ mg L⁻¹ e $pH_0 = 5,5$



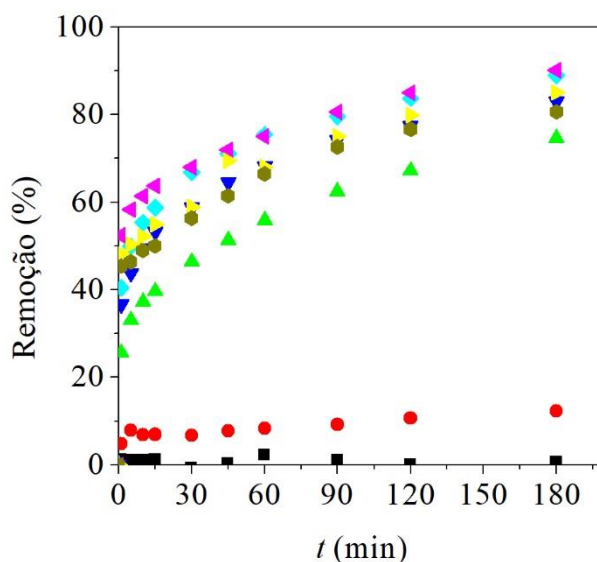
Observa-se que aumento da dose de H₂O₂ resultou no aumento da remoção do VD80, sendo atingidos valores próximos a 100% com doses partir de 2 mmol L⁻¹. No entanto, não houve

remoção do VD80 sem adição H_2O_2 . Assim como nos experimentos referentes ao estudo do efeito das demais variáveis, para todos valores de $\text{dose}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ empregados, houve remoção substancial do VD80 dentro do primeiro minuto de reação. Na sequência, houve o aumento gradativo da remoção, sendo que após 180 min, para todas as doses estudadas, as reações já tendiam à condição de equilíbrio.

3.2.2.2 Estudo do efeito da dose de nZVI

Os resultados referentes ao estudo do efeito da dose_{Fe} na remoção do VD80 pelo EGnZVI são apresentados na Figura 3.14. Como esperado, não houve remoção do VD80 na ausência das EGnZVI. Adicionalmente, houve um aumento considerável na remoção de VD80 com o aumento da dose_{Fe} de 0,2 para 0,8 mg L^{-1} . Valores de dose_{Fe} a partir de 2 mg L^{-1} resultaram na remoção praticamente completa do VD80 da solução, enquanto aumentos adicionais acima de 5 mg L^{-1} reduziram ligeiramente a eficiência deste processo.

Figura 3.14 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da dose_{Fe} na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $\text{dose}_{\text{Fe}} = \blacksquare 0 \text{ mg L}^{-1}$; $\bullet 0,2 \text{ mg L}^{-1}$; $\blacktriangle 0,8 \text{ mg L}^{-1}$; $\blacktriangledown 1,4 \text{ mg L}^{-1}$; $\blacklozenge 2 \text{ mg L}^{-1}$; $\blacktriangleleft 5 \text{ mg L}^{-1}$; $\blacktriangleright 8 \text{ mg L}^{-1}$; e $\bullet 10 \text{ mg L}^{-1}$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{dose}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{pH}_0 = 5,5$



A dose_{Fe} de 0,2 mg L^{-1} pode ter resultado em quantidade insuficiente de Fe^{2+} no meio para reagir com todo H_2O_2 . Logo, a maior parte do H_2O_2 pode ter sido decomposta em água e

oxigênio (Eq. 3.4) (PARDIECK; BOUWER; STONE, 1992) antes de reagir com o Fe^{2+} , resultando em uma baixa formação de $\cdot\text{OH}$ e, conseqüentemente, limitando a degradação de VD80.



Adicionalmente, o H_2O_2 pode sequestrar os radicais formados (Eq. 3.5), que também podem reagir entre si (Eq. 3.6). Logo, estes fatores combinados contribuem para diminuir a eficiência do processo (PHENRAT; LOWRY, 2019).



De acordo com Wang *et al.* (2016), o aumento da dose do catalisador pode aumentar a taxa de remoção dos poluentes orgânicos. No entanto, doses excessivas podem resultar no sequestro dos radicais $\cdot\text{OH}$ formados por íons Fe^{+2} (Eq. 3.7), diminuindo a eficiência do processo.



Portanto, o aumento da $dose_{\text{Fe}}$ para valores acima de 5 mg L^{-1} pode ter resultado no aumento do sequestro dos radicais $\cdot\text{OH}$ formados por íons Fe^{+2} , presentes em excesso no meio reacional.

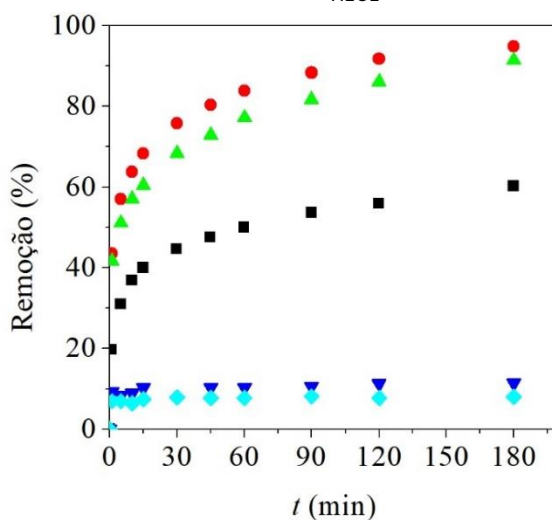
3.2.2.3 Estudo do pH inicial

Os resultados referentes ao estudo do efeito do pH_0 sobre a remoção do VD80 pelas EGnZVI são apresentados na Figura 3.15. Observa-se que houve baixa remoção do VD80 em pH_0 neutro (7) e alcalino (8,5), demonstrando a necessidade de acidificação do meio para que o processo ocorra de forma eficiente, conforme observado por Kecić *et al.* (2018). Nos ensaios realizados em pH_0 7 e 8,5, a baixa disponibilidade de H^+ possivelmente prejudicou a solubilização do Fe^{2+} (Eq. 1.10), resultando em baixa concentração de $\cdot\text{OH}$ no meio. Além disso, valores de pH mais elevados favorecem a formação de uma camada passivadora de hidróxidos de ferro na superfície do nZVI, comprometendo a eficiência do processo (LITTER; SLODOWICZ, 2017; SCARIA; GOPINATH; NIDHEESH, 2021). Por outro lado, a remoção do VD80 foi menor em pH_0 ácido (2,5) em comparação a valores levemente ácidos (4 e 5,5), o que pode ser explicado

pelo aumento do sequestro de $\cdot\text{OH}$ com o aumento da concentração de H^+ (Eq. 3.8) (WANG *et al.*, 2016).



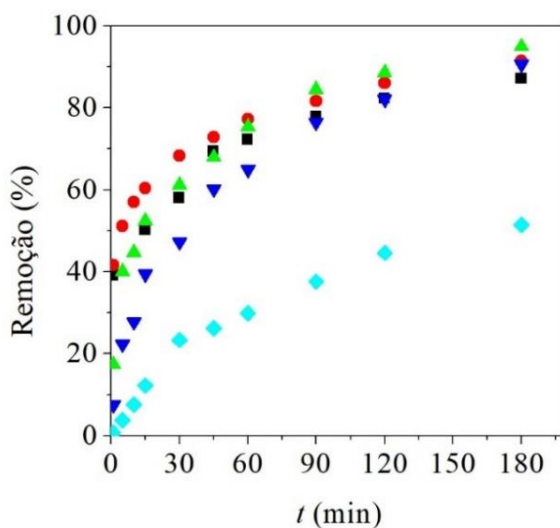
Figura 3.15 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da pH_0 na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $pH_0 = \blacksquare$ 2,5; \bullet 4; \blacktriangle 5,5; \blacktriangledown 7; \blacklozenge 8,5. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $dose_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e $dose_{\text{Fe}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$



3.2.2.4 Estudo do efeito da concentração inicial de VD80 (C_0)

Os resultados referentes ao estudo do efeito da C_0 na remoção do VD80 pelas EGnZVI são apresentados na Figura 3.16. Para valores de $C_0 \leq 100 \text{ mg L}^{-1}$ o processo atingiu valores de eficiência de remoção superiores a 90%. Para C_0 igual a 250 mg L^{-1} a eficiência de remoção foi muito menor ($\approx 50\%$), o que pode ser atribuído a uma dose insuficiente de H_2O_2 para degradar todo o VD80.

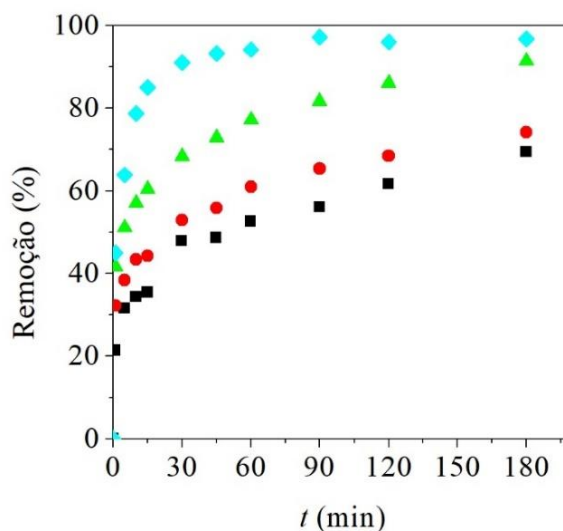
Figura 3.16 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da C_0 na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $C_0 = \blacksquare$ 10; \bullet 25; \blacktriangle 50; \blacktriangledown 100; \blacklozenge 250 mg L⁻¹. Demais condições reacionais: $C_0 = 25$ mg L⁻¹; $pH_0 = 5,5$, $dose_{H_2O_2} = 1,5$ mmol L⁻¹; e $dose_{Fe} = 2$ mg L⁻¹



3.2.2.5 Estudo do efeito da temperatura do meio reacional (T)

Os resultados referentes ao estudo do efeito da T na remoção de VD80 pelas EGnZVI são apresentados na Figura 3.17. A eficiência de remoção aumentou com o aumento da temperatura, assim como observado por Weng *et al.* (2017), indicando que este processo é endotérmico (ABOU-GAMRA, 2014).

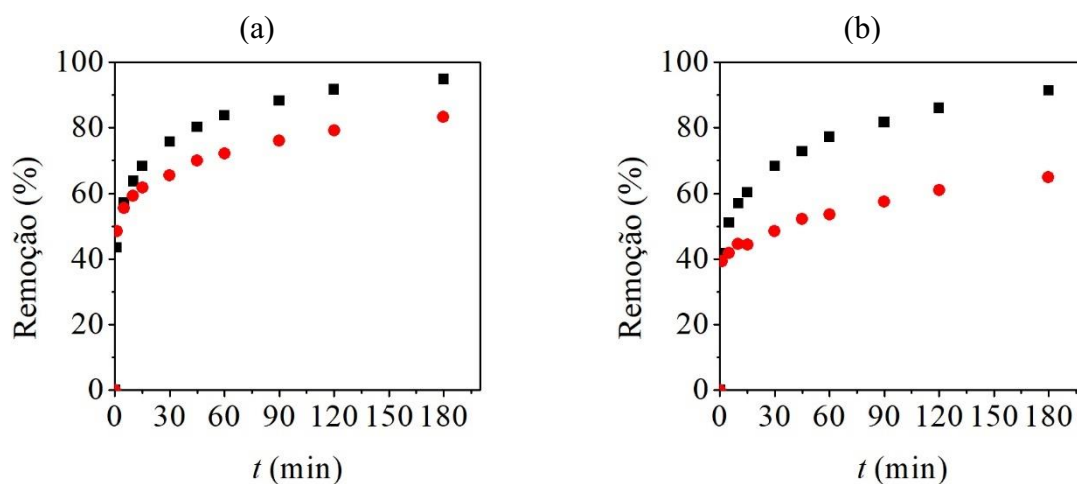
Figura 3.17 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da T na remoção do VD80 em solução pelas EGnZVI. $T = \blacksquare$ 15; \bullet 20; \blacktriangle 25; \blacklozenge 35 °C. Demais condições reacionais: $C_0 = 25$ mg L⁻¹; $pH_0 = 5,5$; $dose_{H_2O_2} = 1,5$ mmol L⁻¹; e $dose_{Fe} = 2$ mg L⁻¹



3.2.2.6 Comparação entre o processo Fenton homogêneo e o Fenton-like utilizando-se as EGnZVI

A critério de comparação, o processo Fenton homogêneo foi realizado, utilizando-se uma solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $33,33 \text{ mmol L}^{-1}$ como fonte de íons Fe^{2+} , para remoção do VD80. As reações foram realizadas em pH_0 4 (Figura 3.18a) e 5,5 (Figura 3.18b), que foram aqueles em que se obteve os melhores resultados de remoção do VD80 utilizando-se as EGnZVI.

Figura 3.18 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo comparativo da remoção do VD80 pelo processo Fenton utilizando-se como fonte de ferro ■ EGnZVI e ● $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em (a) $pH_0 = 4$ e (b) $pH_0 = 5,5$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $dose_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $dose_{\text{Fe}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$



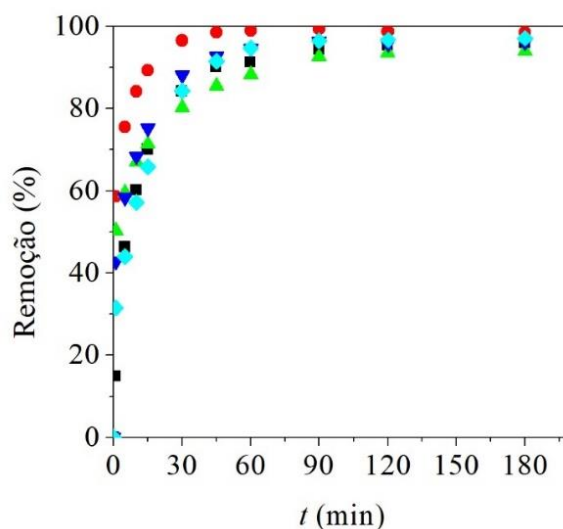
Observa-se que, em ambas condições de pH_0 , a taxa e a eficiência de remoção do VD80 foram mais altas utilizando-se as EGnZVI. Apesar disso, o VD80 foi removido quase completamente após 180 min de experimento em pH_0 4 por meio do processo Fenton homogêneo. Esse resultado pode atribuído principalmente à regeneração mais rápida do Fe^{2+} pela reação do Fe^{3+} com o Fe^0 (Eq. 1.11) no processo EGnZVI-Fenton (LITTER; SLODOWICZ, 2017). Em pH_0 5,5, a diferença de desempenho foi mais discrepante, sendo atingidas eficiências de remoções de, aproximadamente, 91% e 65%, respectivamente, para os processos EGnZVI-Fenton e Fenton homogêneo após 180 min. Essa diferença pode ser atribuída à maior precipitação do Fe na forma de hidróxidos no processo Fenton homogêneo realizado em pH_0 5,5 se comparado à condição de pH_0 4. Enquanto isso, o aumento do pH_0 de 4 para 5,5 não afetou tão significativamente a eficiência do processo EGnZVI-Fenton, possivelmente devido à formação

de complexos entre os compostos orgânicos (L) advindos do extrato e o Fe (GARCÍA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017), que diminui a precipitação do metal na forma de hidróxidos.

3.2.2.7 Efeito da luz UV

Os resultados referentes ao estudo do efeito da luz UV, em diferentes valores de pH_0 , na remoção de VD80 pelo processo nZVI-Fenton empregando o material sintetizado são apresentados na Figura 3.19.

Figura 3.19 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo do efeito da luz UV na remoção do VD80 em solução pelas EGNZVI. $pH_0 = \blacksquare$ 2,5; \bullet 4; \blacktriangle 5,5; \blacktriangledown 7; \blacklozenge 8,5. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$



Na presença de luz UV, o processo nZVI-Fenton foi muito eficiente ($\approx 100\%$ de remoção de VD80 após 3 h) em todo o intervalo de pH_0 estudado (2,5-8,5). No entanto, a taxa de remoção foi maior em pH_0 4, destacando-se dos demais valores, que não diferiram consideravelmente entre si. Além disso, sob luz UV o processo nZVI-Fenton em pH_0 4 alcançou 90% de remoção de VD80 em apenas 15 minutos, enquanto que, na ausência de luz UV, foram necessárias 3 h para atingir-se o mesmo resultado.

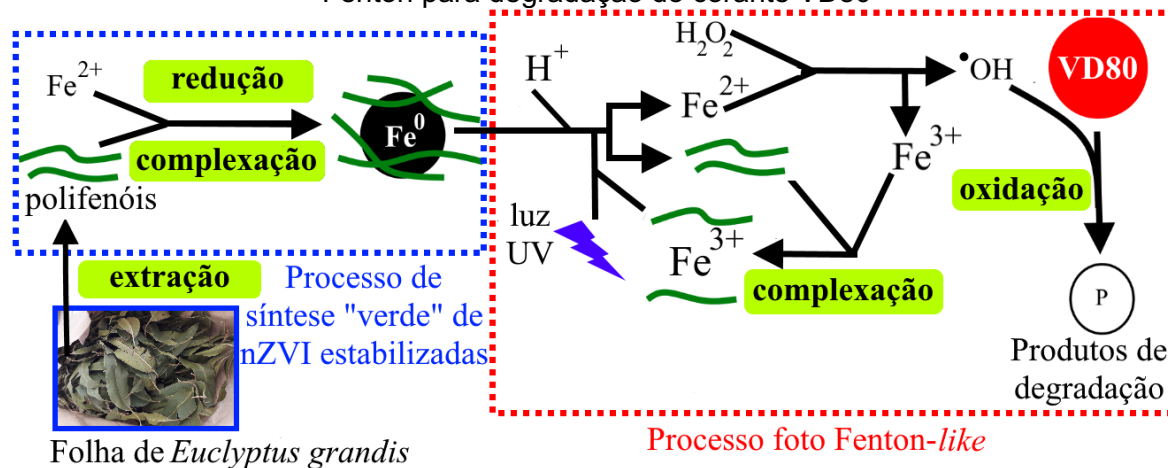
Essa melhora no processo pode ser explicada pela regeneração de Fe^{2+} promovida pela incidência de luz UV sobre os complexos $FeOH^{2+}$ e Fe^{3+} -L formados ao longo do processo (Eqs. 1.13 e 1.15) (CLARIZIA *et al.*, 2017; LITTER; SLODOWICZ, 2017), conforme discutido anteriormente (item 1.3.2.2, Pgs. 35 e 36). Além disso, a fotólise do H_2O_2 pode

promover formação adicional de $\cdot\text{OH}$ (Eq. 1.14). Por último, várias moléculas de corante (D) podem participar da foto-redução do Fe(III) pelo fornecimento de elétrons pelas suas espécies foto-excitadas (DH^*) (Eqs. 3.9 e 3.10) (VORONTSOV, 2019).



Esses efeitos combinados podem contribuir para o aumento da eficiência do processo na presença de luz UV. Considerando o que foi discutido, um mecanismo proposto para síntese de EGnZVI e processo EGnZVI-fotoFenton é apresentado na Figura 3.20.

Figura 3.20 - Mecanismo proposto para síntese das EGnZVI e do processo foto-EGnZVI-Fenton para degradação do corante VD80



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.2.2.8 Cinética de remoção do VD80

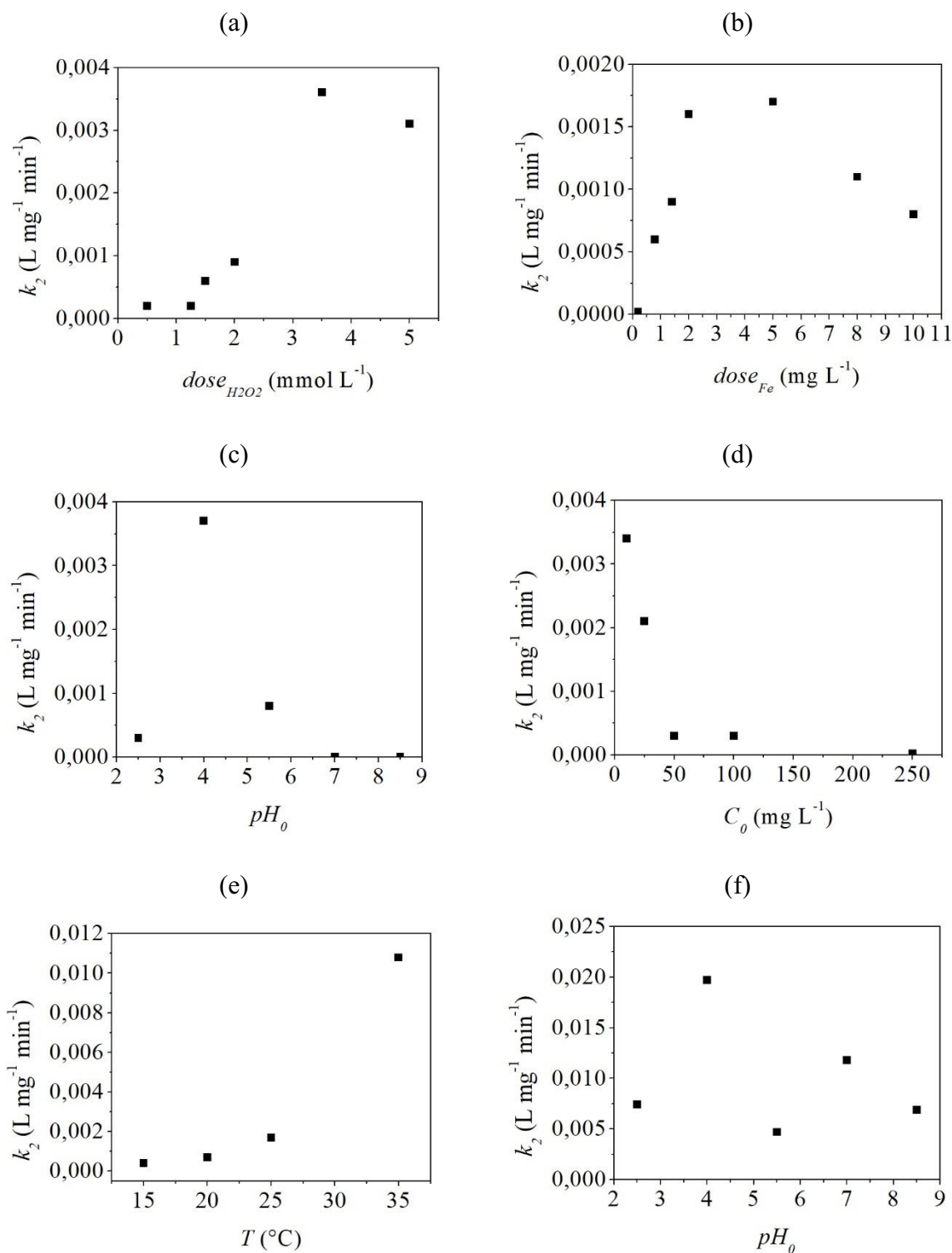
Os resultados de ajuste dos modelos cinéticos PFO e PSO aos dados experimentais são apresentados na Tabela 3.1 e na Figura 3.21. Considerando os valores de R^2 , o PSO se ajustou melhor aos dados experimentais em todos os casos. De acordo com Phenrat e Lowry (2019), embora a cinética da reação de Fenton induzida por nZVI seja melhor descrita na maioria dos casos pelo modelo PFO, alguns estudos sugerem que o modelo PSO pode ser mais apropriado. Além da alta reatividade, a degradação de contaminantes orgânicos pelo processo Fenton induzido por nZVI geralmente é inibida rapidamente após 0,5 a 3 h devido à depleção de H_2O_2 (PHENRAT; LOWRY, 2019), o que também foi observado neste estudo.

Tabela 3.1 - Resultados de ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) aos dados experimentais de remoção do corante VD80 pelas EGNZVI sob diferentes condições reacionais

| Variável estudada | Condições reacionais | | | | | PPO | | PSO | |
|------------------------------|--------------------------------------|--|--------|--------------------------------|-------------|----------------|-------------------------------|----------------|--|
| | $dose_{Fe}$ (mg L ⁻¹) | $dose_{H_2O_2}$ (mmol L ⁻¹) | pH_0 | C_0 (mg L ⁻¹) | T (°C) | R ² | k_1 (min ⁻¹) | R ² | k_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹) |
| $dose_{H_2O_2}$ | 10 | 0 | 5,5 | 25 | 25 | NA | NA | NA | NA |
| | 10 | 0,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,680 | 0,0024 | 0,708 | 0,0002 |
| | 10 | 1,25 | 5,5 | 25 | 25 | 0,971 | 0,0032 | 0,989 | 0,0002 |
| | 10 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,984 | 0,0058 | 0,991 | 0,0006 |
| | 10 | 2 | 5,5 | 25 | 25 | 0,860 | 0,0083 | 0,977 | 0,0009 |
| | 10 | 3,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,963 | 0,0141 | 0,965 | 0,0036 |
| | 10 | 5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,882 | 0,0131 | 0,990 | 0,0031 |
| $dose_{Fe}$ | 0 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | NA | NA | NA | NA |
| | 0,2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,878 | 0,0004 | 0,884 | 0,00002 |
| | 0,8 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,969 | 0,0058 | 1,000 | 0,0006 |
| | 1,4 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,948 | 0,007 | 0,997 | 0,0009 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,841 | 0,0098 | 0,993 | 0,0016 |
| | 5 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,989 | 0,0084 | 0,978 | 0,0017 |
| | 8 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,968 | 0,007 | 0,987 | 0,0011 |
| | 10 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,821 | 0,0072 | 0,963 | 0,0008 |
| pH_0 | 2 | 1,5 | 2,5 | 25 | 25 | 0,819 | 0,0033 | 0,893 | 0,0003 |
| | 2 | 1,5 | 4 | 25 | 25 | 0,948 | 0,0126 | 0,984 | 0,0037 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,965 | 0,0069 | 0,997 | 0,0008 |
| | 2 | 1,5 | 7 | 25 | 25 | 0,341 | 0,0009 | 0,739 | 0,000007 |
| | 2 | 1,5 | 8,5 | 25 | 25 | 0,204 | 0,0002 | 0,477 | 0,000003 |
| C_0 | 2 | 1,5 | 5,5 | 10 | 25 | 0,949 | 0,0086 | 0,997 | 0,0034 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,968 | 0,0101 | 0,979 | 0,0021 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 50 | 25 | 0,977 | 0,0146 | 0,985 | 0,0003 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 100 | 25 | 0,977 | 0,0146 | 0,985 | 0,0003 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 250 | 25 | 0,950 | 0,004 | 0,984 | 0,00002 |
| T | 2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 15 | 0,876 | 0,0061 | 0,977 | 0,0004 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 20 | 0,938 | 0,0052 | 0,982 | 0,0007 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,959 | 0,0112 | 0,995 | 0,0017 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 35 | 0,778 | 0,0404 | 0,985 | 0,0108 |
| pH_0 (sob luz UV) | 2 | 1,5 | 2,5 | 25 | 25 | 0,894 | 0,0292 | 0,995 | 0,0074 |
| | 2 | 1,5 | 4 | 25 | 25 | 0,987 | 0,0952 | 0,992 | 0,0197 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,937 | 0,0172 | 0,991 | 0,0047 |
| | 2 | 1,5 | 7 | 25 | 25 | 0,927 | 0,0314 | 0,995 | 0,0118 |
| | 2 | 1,5 | 8,5 | 25 | 25 | 0,957 | 0,0522 | 0,960 | 0,0069 |
| pH_0 (Fenton Homogêneo) | 2 | 1,5 | 4 | 25 | 25 | 0,937 | 0,0059 | 0,991 | 0,0009 |
| | 2 | 1,5 | 5,5 | 25 | 25 | 0,961 | 0,003 | 0,985 | 0,0003 |

NA: o modelo não se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais.

Figura 3.21 - Efeitos das variáveis (a) $dose_{H_2O_2}$, (b) $dose_{Fe}$, (c) pH_0 , (d) C_0 , (e) T e (f) pH_0 + luz UV sobre a constante de taxa de reação do modelo de pseudo-segunda ordem (k_2)



Nos experimentos referentes aos estudos dos efeitos das variáveis $dose_{Fe}$ (Figura 3.21a) e $dose_{H_2O_2}$ (Figura 3.21b), os valores da constante de reação do modelo PSO (k_2) aumentaram

com incrementos nas doses de H_2O_2 e Fe até, respectivamente, $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ($k_2 = 0,036 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e 5 mg L^{-1} ($k_2 = 0,0017 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Enquanto aumentos adicionais nas doses de H_2O_2 e Fe acima desses valores diminuiriam k_2 . Assim como na eficiência final de remoção, o aumento da $dose_{Fe}$ de 2 para 5 mg L^{-1} não afetou consideravelmente a velocidade da reação. k_2 apresentou valores máximos nos experimentos em pH_0 4, utilizando-se tanto as EGnZVI, na presença ($0,0197 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e ausência ($0,0037 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) de luz UV, como o $FeSO_4$ ($0,0009 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) como fonte de Fe. A taxa de reação do processo usando o EGnZVI foi maior em comparação ao Fenton homogêneo em ambos valores de pH_0 estudados (4 e 5,5) (Tabela 3.1). Além disso, a incidência de luz UV aumentou notavelmente a taxa de reação do processo EGnZVI-Fenton. Por fim, os valores de k_2 aumentaram com a temperatura (Figura 3.21e), enquanto o efeito oposto foi observado para a C_0 (Figura 3.21f).

A critério de comparação, resultados reportados na literatura de eficiência de remoção de corantes obtidos por processos Fenton-like utilizando-se nanopartículas de ferro (FeNPs) produzidas por métodos de síntese “verde” são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Eficiências de remoção (ER) de corantes atingidas em processos Fenton-like, utilizando-se nanopartículas de ferro (FeNPs) obtidas por processo de síntese “verde”

| Extrato | Corante | ER (%) | t (min) | $dose_{FeNP}$ (mg L^{-1}) | $dose_{H_2O_2}$ (mmol L^{-1}) | pH_0 | C_0 (mg L^{-1}) | T ($^{\circ}\text{C}$) | Ref. |
|------------------------------------|--|--------|-----------|--------------------------------------|--|--------|------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Folha de carvalho | Litol rubina | 92 | 60 | 60 | 11 | 2 | 180 | 23 | (KECIC et al., 2018) |
| Folha de <i>Bridelia retusa</i> | Violeta Cristal | 100 | 270 | 3000 | 1250 | NR | NR | NR | (SELVARAJ et al., 2021) |
| Folha de chá verde | Azul de Metileno, Alaranjado de Metila | 99 | 25 | 1000 | 18 | NR | 200 | 25 | (SHAHWAN et al., 2011) |
| Folha de chá verde | Verde Malaquita | 90 | 60 | 300 | 7.4 | 5.5 | 50 | 45 | (WU et al., 2015) |
| Folha de <i>Eucalyptus grandis</i> | Vermelho Direto 80 | 90 | 180 | 2 | 1.5 | 5.5 | 100 | 25 | Este trabalho |

NR: não reportado

Como pode ser observado na Tabela 3.2, foi possível atingir elevados valores de eficiência de remoção do corante estudado utilizando-se doses menores de FeNPs e H₂O₂ do que aquelas empregadas em outros estudos, indicando o uso promissor das EGnZVI para degradação de poluentes orgânicos por meio de um processo Fenton-*like*.

3.3 Conclusão parcial

Os resultados da caracterização sugerem que espécies orgânicas presentes no extrato de folhas de *Eucalyptus grandis* (EG) reduziram os íons Fe²⁺ em solução formando nZVI. As partículas sólidas formadas (EGnZVI) apresentaram alta dispersividade, permanecendo em suspensão, o que dificulta sua separação física do meio aquoso. As análises de caracterização mostram que o processo de extração foi capaz de liberar várias moléculas orgânicas das folhas de EG, incluindo compostos polifenólicos. Adicionalmente, a maioria dessas moléculas orgânicas foi incorporada à estrutura do material sintetizado, dando origem a um composto amorfo. Os resultados da análise de caracterização comprovaram que o ferro está presente no material sintetizado, o qual é suscetível a oxidação. As EGnZVI não foram reativas frente ao corante Vermelho Direto 80 (VD80) na ausência de H₂O₂. No entanto, as EGnZVI foram muito eficientes na remoção do VD80 na presença de H₂O₂ (processo nZVI-Fenton) em condições levemente ácidas (*pH*₀ de 4 e 5,5). Além disso, nestas condições - especialmente em *pH*₀ 5,5 - o processo nZVI-Fenton utilizando-se as EGnZVI foi mais eficiente do que o processo tradicional de Fenton homogêneo. Na presença de luz UV, o processo nZVI-Fenton foi muito eficiente em todo o intervalo *pH*₀ estudado (2,5-8,5). Portanto, o processo nZVI-Fenton utilizando o material sintetizado apresenta-se como uma alternativa promissora para a degradação de poluentes orgânicos, e a incidência de luz UV pode melhorar consideravelmente a eficiência deste processo.

3.4 Recomendações futuras

Como sugestão de trabalhos futuros, recomenda-se:

- A realização de um estudo detalhado da tendência das EGnZVI em se aglomerarem ao longo do tempo;
- Avaliação da influência de outros compostos no meio sobre a eficiência do processo;

- Avaliação das mudanças de fase do Fe ao longo do processo EGnZVI-Fenton;
- Avaliação da eficiência do processo EGnZVI-Fenton realizado sob incidência de luz solar;
- Avaliação do reaproveitamento da biomassa sólida resultante do processo de síntese, especificamente da etapa de centrifugação, para produção de *biochar*, de modo a se desenvolver um processo de síntese sem geração de resíduos.

CAPÍTULO 4 - UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO VALÊNCIA ZERO (NZVI), OBTIDAS POR PROCESSO DE SÍNTESE “VERDE”, PARA REMOÇÃO DO HERBICIDA DICAMBA DE SOLUÇÃO AQUOSA E AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE DA SOLUÇÃO TRATADA

4.1 Metodologia

4.1.1 Reagentes e soluções

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes químicos: Dicamba, produto comercial Xtendicam®, (480 g L⁻¹, BASF), FeSO₄.7H₂O (99-101%, Química Moderna, PA), NaOH em micropérolas (99,67%, NEON, PA), HCl (37% ALPHATEC, PA ACS), H₂O₂ (30%, ALPHATEC, PA), NaH₂PO₄ anidro (99%, ALPHATEC, PA ACS), Na₂HPO₄ anidro (99%, Vetec, PA ACS) e catalase de fígado bovino (Sigma-Aldrich). As folhas de EG foram coletadas de árvores cultivadas em uma propriedade rural familiar no Município de Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura tipo 1 (TOC ≤ 5 ppb) obtida do equipamento Milli-Q® Reference Water Purification System A+ C79625. O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH ou HCl (0,01, 0,1 e 1 mol L⁻¹) quando necessário.

4.1.2 Síntese “verdes” de nZVI utilizando-se extratos redutor obtido a partir da folha de *Eucalyptus grandis*

As metodologias utilizadas para obtenção do extrato redutor a partir de folhas *Eucalyptus grandis* e para síntese das nZVI utilizadas neste estudo (EGnZVI) foram apresentadas, respectivamente, nos tópicos 3.1.1 e 3.1.2.

4.1.3 Experimentos de remoção do herbicida Dicamba

A suspensão de EGnZVI foi utilizada em ensaios de remoção do herbicida Dicamba de solução aquosa em batelada conforme descrito a seguir.

4.1.3.1 Ensaio geral

Inicialmente, preparou-se soluções contendo o Dicamba, a partir da diluição do produto comercial, que tiveram o pH ajustado para os valores de pH_0 definidos para cada experimento. Para se atingir os valores de $dose_{H_2O_2}$ e $dose_{Fe}$, diferentes volumes da solução de H_2O_2 e da suspensão de EGnZVI foram adicionados às soluções contendo o Dicamba e o tempo de reação (t) começou a ser contado. Durante os ensaios, os sistemas reacionais foram mantidos sob agitação orbital constante (200 rpm) e temperatura ambiente ($T \approx 25$ °C).

As concentrações remanescentes do Dicamba em solução (C) foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizando-se um sistema composto por um controlador SCL-10A VP Shimadzu, uma bomba LC-10AD VP Shimadzu, um detector VP Series SPD-10A UV-Vis Shimadzu, e um injetor Rheodyne (volume de injeção = 30 μ L). As áreas dos picos centrados em aproximadamente 7,5 min foram relacionadas a valores de C por meio de uma curva analítica. A eficiência de remoção do Dicamba foi calculada utilizando-se a Eq. 4.1

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (4.1)$$

Para essas análises, alíquotas de 950 μ L foram retiradas do sistema reacional, às quais foram adicionados 50 μ L de uma solução de catalase de fígado bovino (460 mg L⁻¹) para decomposição do H_2O_2 residual (POOLE, 2004). A solução de catalase de fígado bovino foi preparada solubilizando-se a enzima comercial em uma solução tampão fosfato (0,04 mol L⁻¹, pH 7) (POOLE, 2004). A adição da solução enzimática às alíquotas teve como objetivo evitar a degradação adicional do Dicamba no intervalo entre a coleta e o momento de sua análise por HPLC.

4.1.3.2 Otimização da reação de degradação

Os efeitos das seguintes variáveis foram avaliados através de um planejamento experimental univariado: (i) pH inicial da solução contendo o Dicamba (pH_0) (2,5; 4; 5,5; 7; e 8); (ii) dose de EGnZVI, representada em termos de dose de Fe ($dose_{Fe}$) (1; 1,5; 2; e 2,5 mg L⁻¹); (iii) dose de

H_2O_2 ($dose_{H_2O_2}$) (0,5; 1; 1,5; e 2 $mmol L^{-1}$); e (iv) concentração inicial do Dicamba em solução (C_0) (1, 10, 25 e 250 $mg L^{-1}$).

4.1.3.3 Estudo cinético

A cinética de remoção do Dicamba ($C_0 = 50 mg L^{-1}$) pelo processo EGnZVI Fenton-like, realizado nas condições reacionais ótimas observadas nos estudos da variáveis $dose_{Fe}$ (2,5 $mg L^{-1}$), $dose_{H_2O_2}$ (2 $mmol L^{-1}$) e pH_0 (4), foi avaliada testando-se os ajustes dos modelos linearizados de pseudo-primeira ordem (PPO), (Eq. 4.2), e pseudo-segunda ordem (PSO), (Eq. 4.3), aos dados experimentais.

$$\ln(C_0/C) = k_1 t \quad (4.2)$$

$$1/C = 1/C_0 + k_2 t \quad (4.3)$$

4.1.4 **Ensaio de ecotoxicidade do efluente do processo de degradação do Dicamba e dos componentes do sistema reacional**

Neste estudo, foi avaliada toxicidade da solução resultante do experimento de degradação do Dicamba pelo processo EGnZVI-Fenton, realizado nas mesmas condições adotadas para o estudo cinético ($dose_{Fe} = 2,5 mg L^{-1}$, $dose_{H_2O_2} = 2 mmol L^{-1}$, $pH_0 = 4$ e $t = 300 min$). Adicionalmente, foram realizados ensaios de toxicidade com cada um dos componentes do sistema reacional (EGnZVI, H_2O_2 e Dicamba) individualmente. Por final, foi realizado um ensaio de toxicidade com soluções de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para comparar a toxicidade do Fe na forma iônica com a de nanopartículas (EGnZVI). Para esse fim, preparou-se uma solução de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 33,3 $mmol L^{-1}$, a partir de qual foram feitas diluições com água de cultivo para atingir-se os valores de concentração estipulados para cada teste.

Os ensaios de toxicidade crônica foram realizados com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*, organismo representativo do zooplâncton, seguindo-se a metodologia descrita na norma brasileira ABNT NBR 13373 (2017). Os ensaios foram conduzidos de forma semiestática, renovando-se as soluções-teste duas vezes (após 48 e 120 h do seu início), com duração de 8 dias. Para cada valor de concentração estudado e para o experimento controle, foram realizadas 10 réplicas. A água utilizada para cultivo dos organismos e preparo das diluições foi coletada

após as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração na estação de tratamento de água da Universidade Federal de Viçosa (UFV) e teve sua dureza corrigida para 44 mg CaCO₃ L⁻¹. Ao início do ensaio, adicionou-se um organismo neonato (com idade de 6 a 24 h) a um tubo de ensaio contendo 15 mL da solução-teste. Os tubos de ensaio foram mantidos em uma incubadora com temperatura de 24±2 °C e fotoperíodo de 12 h com luz difusa (iluminância média de, aproximadamente, 950 lux, provida por lâmpadas fluorescentes de cor branca). Ao longo dos ensaios, os microcrustáceos foram alimentados diariamente com uma suspensão da microalga da espécie *Raphidocelis subcapitata* (2x10⁵ células/organismo). Os adultos sobreviventes e os neonatos foram quantificados a cada renovação do meio e ao final do ensaio. Os dados de sobrevivência e reprodução nos ensaios foram comparados com o controle para o cálculo da concentração nominal em que se observa o efeito adverso (morte ou inibição da reprodução) em 50% dos organismos (CE50), juntamente com o seu intervalo de confiança. Para isso, foram empregados os métodos estatísticos de Spearman-Kärber e de interpolação linear com o auxílio do software CETIS, adotando-se intervalos de confiança (IC) de 95%.

Os valores de concentração adotados para as soluções-teste referentes a cada uma das substâncias estudadas são apresentados na Tabela 4.1. Esses valores foram definidos com base em outros estudos (GEORGE *et al.*, 2003; MEINERTZ *et al.*, 2008; OKAMOTO; MASUNAGA, 2020; VAN ANHOLT *et al.*, 2002) e nos resultados obtidos em testes preliminares.

Tabela 4.1 - Valores de concentração nominal das substâncias estudadas nas soluções-teste utilizadas nos ensaios de toxicidade crônica

| Amostra | Concentrações nas soluções-teste | | | | | |
|---|----------------------------------|--------|-------|------|------|-----|
| Solução tratada (v/v %) | 0 | 48,2 | 57,8 | 69,4 | 83,3 | 100 |
| Dicamba (mg L ⁻¹) | 0 | 11,5 | 23 | 46 | 92 | 184 |
| H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) | 0 | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 | 4 |
| Fe _{EGnZVI} (mg L ⁻¹) | 0 | 1,5625 | 3,125 | 6,25 | 12,5 | 25 |
| Fe _{FeSO4} (mg L ⁻¹) | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 8 |

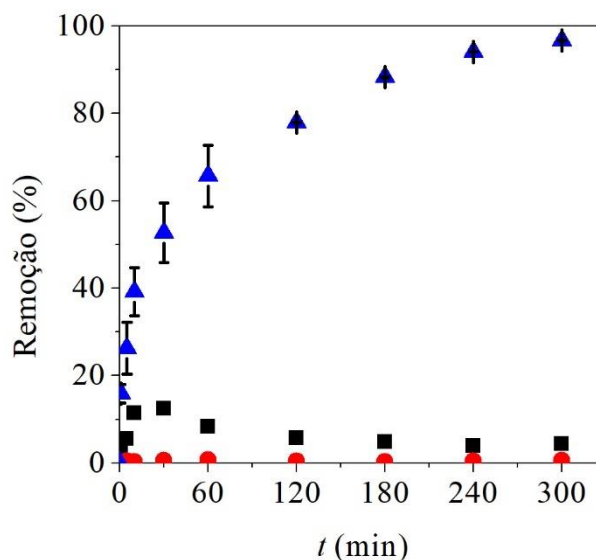
4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Experimentos de remoção do herbicida Dicamba

4.2.1.1 Estudo preliminar de remoção do Dicamba

Os resultados do estudo preliminar de remoção do Dicamba de solução aquosa são apresentados na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Resultados dos experimentos preliminares de remoção do Dicamba de solução aquosa nas seguintes condições: ■ $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e $dose_{H_2O_2} = 0 \text{ mmol L}^{-1}$; ● $dose_{Fe} = 0 \text{ mg L}^{-1}$ e $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e ▲ $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Demais condições reacionais: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH_0 = 5,3$ (sem ajuste)

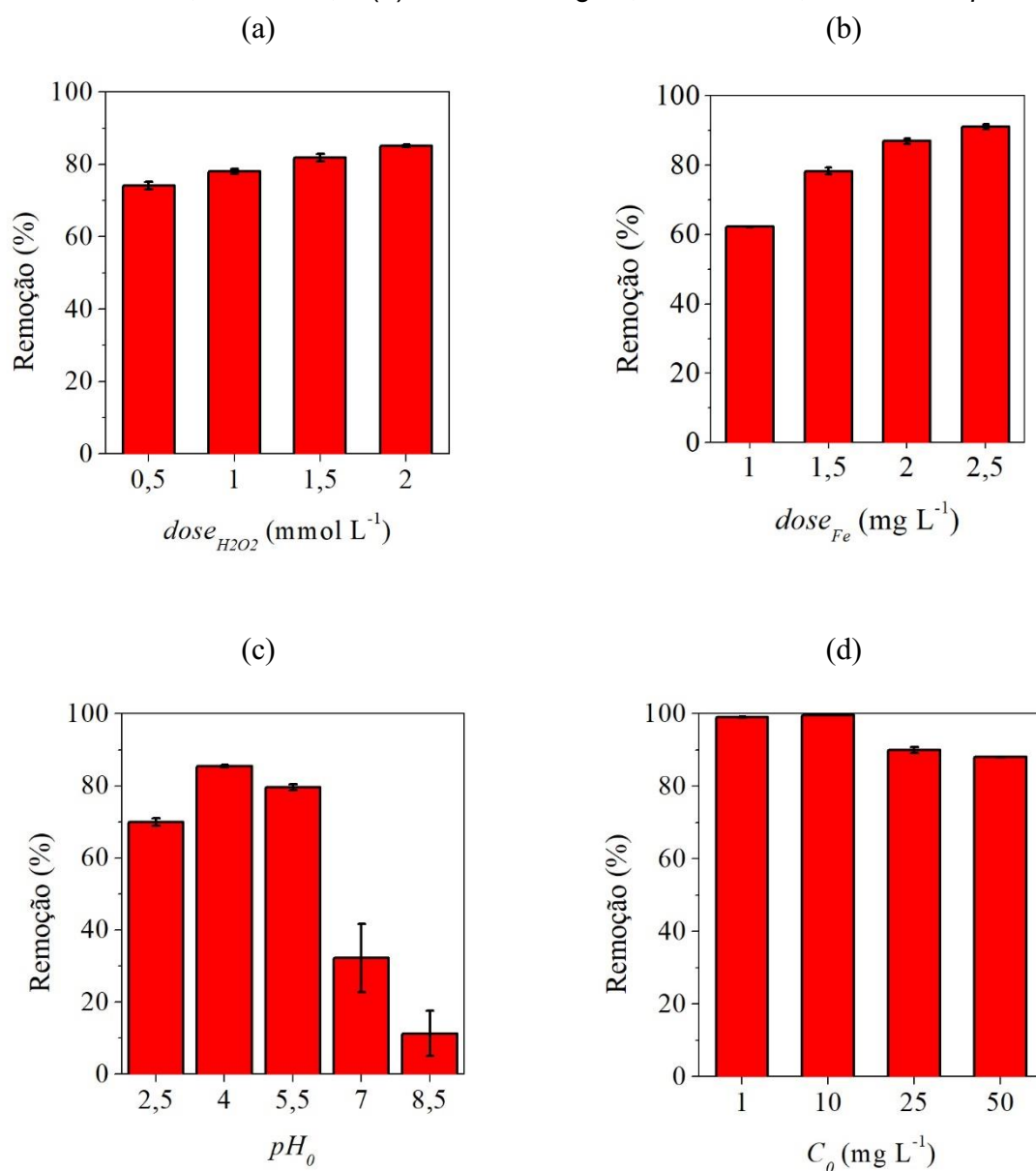


Observa-se que a remoção do Dicamba utilizando-se as EGNZVI, na ausência de H_2O_2 , foi desprezível. Da mesma forma, a utilização de H_2O_2 , na ausência das EGNZVI, não resultou na remoção desse herbicida. Todavia, quando os dois reagentes foram adicionados conjuntamente, houve a remoção praticamente completa do Dicamba em 300 min de experimento. Como a reação nessas condições já tendia à condição de equilíbrio a partir de 240 min, optou-se por avaliar o efeito de cada variável sobre a remoção detalhadamente considerando este intervalo de tempo ($t = 240 \text{ min}$).

4.2.1.2 Estudo do efeito $dose_{H_2O_2}$, $dose_{Fe}$, pH_0 e C_0 sobre a remoção do Dicamba pelo processo EGnZVI-Fenton

Os resultados dos experimentos referentes ao estudo dos efeitos das variáveis $dose_{H_2O_2}$, $dose_{Fe}$, pH_0 e C_0 sobre a remoção do Dicamba pelo processo EGnZVI-Fenton são apresentados na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo dos efeitos das variáveis (a) $dose_{H_2O_2}$, (b) $dose_{Fe}$, (c) pH_0 e (d) C_0 sobre a remoção do Dicamba de solução aquosa ($t = 240$ min). Demais condições reacionais: (a) $C_0 = 25$ mg L⁻¹, $dose_{Fe} = 2$ mg L⁻¹ e $pH_0 = 5,3$; (b) $C_0 = 25$ mg L⁻¹, $dose_{H_2O_2} = 1,5$ mmol L⁻¹ e $pH_0 = 5,3$; (c) $C_0 = 25$ mg L⁻¹, $dose_{Fe} = 2$ mmol L⁻¹, e $dose_{H_2O_2} = 1,5$ mmol L⁻¹; e (d) $dose_{Fe} = 2$ mg L⁻¹, $dose_{H_2O_2} = 1,5$ mmol L⁻¹ e $pH_0 = 5,3$



A remoção da Dicamba aumentou com os aumentos da $dose_{H_2O_2}$ e da $dose_{Fe}$ dentro dos intervalos estudados. Possivelmente, se o limite superior do intervalo estudado fosse ampliado, observar-se-ia a redução da remoção com o aumento das doses desses componentes, assim como observado no estudo da remoção do corante VD80 (tópicos 3.2.2.1 e 3.2.2.2), em decorrência do sequestro dos radicais formados pelo H_2O_2 ou Fe^{2+} em excesso.

Resultados análogos àqueles obtidos com o VD80 (tópico 3.2.2.3) foram observados no estudo do efeito do pH_0 . Ou seja, houve baixa remoção do Dicamba em valores de pH_0 neutro (7) e alcalino (8,5), demonstrando a necessidade de acidificação do meio para melhoria da eficiência do processo. Por outro lado, a remoção em pH_0 2,5 também foi menor do que a atingida em valores de pH_0 ligeiramente ácidos (4 e 5,5).

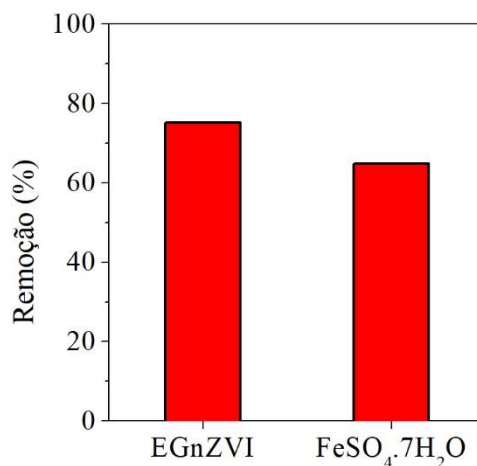
Por último, atingiu-se completa remoção do Dicamba nos experimentos realizados com $C_0 \leq 10 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, em valores acima deste, houve decréscimo da remoção com o aumento de C_0 , o que pode ser atribuído à insuficiente formação de $\cdot OH$ para degradação de todo herbicida inicialmente presente em solução. Mesmo assim, foram atingidos valores de remoção altos (acima de 87%) para todos os valores de C_0 avaliados. Vale mencionar que a bula do produto comercial Xtendicam® indica que este deve ser diluído por um fator de diluição de, pelo menos, 100x para sua aplicação no controle da maioria plantas daninhas prejudiciais às culturas de algodão, milho e soja, o que resultaria numa concentração de, aproximadamente, 4800 mg L^{-1} de Dicamba na calda. Inman *et al.* (2021) observaram que após a terceira lavagem a concentração remanescente do Dicamba correspondia a 0,2% da concentração inicial da solução de aplicação. Logo, considerando o valor reportado por Inman *et al.* (2021) de concentração remanescente e o fator de diluição de 100x do produto comercial pré-aplicação, estima-se que o Dicamba esteja presente na água da terceira lavagem numa concentração de $9,6 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto, o processo EGnZVI realizado nessas condições seria eficiente para remoção completa do Dicamba do efluente final da terceira lavagem.

4.2.1.3 Comparação entre o processo Fenton homogêneo e o Fenton-like utilizando-se as EGnZVI

A critério de comparação, também foi realizado o processo de Fenton homogêneo, utilizando uma solução de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $33,33 \text{ mmol L}^{-1}$ como fonte de íons Fe^{2+} para remoção do Dicamba

em solução, assim como realizado com o VD80. No entanto, neste caso, o experimento foi realizado apenas na condição de pH natural da solução ($pH_0 = 5,3$) (Figura 4.3).

Figura 4.3 - Resultados dos experimentos referentes ao estudo comparativo da remoção do Dicamba pelo processo Fenton utilizando-se como fonte de ferro as EGnZVI e o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Demais condições reacionais: $t = 240 \text{ min}$, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_0 = 5,3$, $dose_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $dose_{\text{Fe}} = 1,25 \text{ mg L}^{-1}$

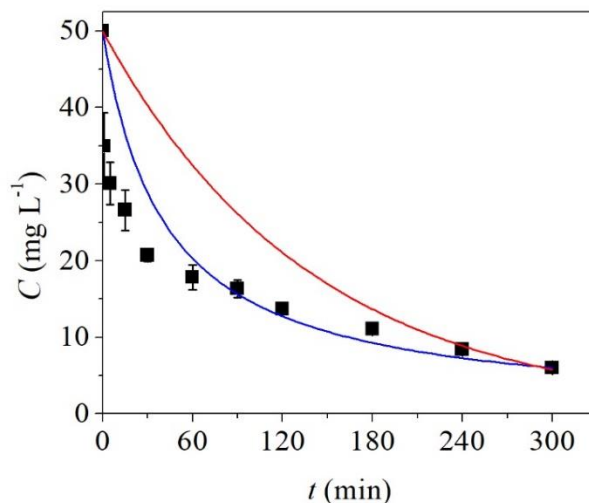


Observa-se que o processo EGnZVI-Fenton foi mais eficiente que o homogêneo clássico na remoção do Dicamba, assim como observado para o corante.

4.2.1.4 Cinética de remoção do Dicamba pelo processo EGnZVI Fenton

Os resultados do estudo cinético da remoção de Dicamba pelo processo EGnZVI Fenton-*like* são apresentados na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Cinética de remoção do Dicamba de solução pelo processo EGnZVI-Fenton realizado nas seguintes condições reacionais: $dose_{Fe} = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$, $dose_{H_2O_2} = 2 \text{ mmol L}^{-1}$, e $pH_0 = 4$. Ajustes dos dados experimentais (■) aos modelos de pseudo-primeira ordem (—) e pseudo-segunda ordem (—)



Assim como observado para a degradação do corante VD80, o modelo PSO foi aquele que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, com k_2 igual $4,9 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

A critério de comparação, resultados reportados na literatura de eficiência de remoção do Dicamba obtidos utilizando-se materiais a base de ferro são discutidos logo abaixo.

Em outros estudos foi possível a remoção do Dicamba utilizando-se Fe^0 em tamanho granular (ZVI), obtido por meio de processo de síntese convencional, sem a adição de H_2O_2 (GHAUCH, 2001; GIBB *et al.*, 2004). Isso indica que os compostos orgânicos na estrutura do material promovem a estabilização das partículas de Fe^0 formadas, impedindo a sua reação com o poluente orgânico, o que é contornado pela adição de H_2O_2 na presença de H^+ .

Ghauch (2001) obteve completa remoção do Dicamba ($C_0 = 1,25 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando-se 20 g L^{-1} de ZVI após 40 min de reação em pH 6,6 (tamponado). O autor observou a desalogenação do molécula de Dicamba, levando à formação de ácido orto-hidroxibenzoico, que foi posteriormente convertido a álcool orto-hidroxibenzílico.

Gibb *et al.* (2004) observaram 80% de remoção do Dicamba ($C_0 = 0,22 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando-se $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de ZVI após 12 h de reação em pH_0 4,09. No entanto, esses autores sugerem que o Dicamba foi removido predominantemente por adsorção.

Sangami e Manu (2017) avaliaram, por meio de estudo multivariado, a remoção do Dicamba pelo processo homogêneo clássico. Os autores observaram 84% de remoção do herbicida ($C_0 = 86,19 \text{ mg L}^{-1}$) na condição ótima ($pH_0 = 3,5$, $dose_{H_2O_2} = 11,38 \text{ mmol L}^{-1}$ e $dose_{Fe} = 18,15 \text{ mg L}^{-1}$) em 135 min. Por final, os autores relatam que 82% do Dicamba foi convertido em ácido oxálico, íon cloreto, CO_2 e água.

Huston e Pignatello (1999) avaliaram a degradação do Dicamba por um processo foto-Fenton homogêneo (Fe(III)/ H_2O_2 /UV). Os autores observaram 100% de remoção do herbicida ($C_0 = 41,19 \text{ mg L}^{-1}$) na condição ótima ($pH_0 = 2,8$, $dose_{H_2O_2} = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $dose_{Fe} = 2,79 \text{ mg L}^{-1}$) em 120 min. Por final, os autores relatam que 98,2% do cloro inicialmente presente na molécula de Dicamba foi convertido em íons cloreto, sendo detectados também ânions formiato e oxalato como produtos de degradação.

Wan *et al.* (2021) atingiram, aproximadamente, 78% de remoção do Dicamba ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando-se um *biochar* modificado com Fe (10 g L^{-1}) em 300 min de reação em condição de pH não reportada, sendo que o processo foi descrito pelo modelo de PSO.

Logo, pode-se dizer que o processo Fenton-like utilizando-se as EGnZVI demonstrou-se eficiente para remoção do Dicamba, se comparado os resultados obtidos nesses estudos, pois foi capaz de promover a degradação desse composto em uma condição de pH amenas (pH_0 4 e 5,5) utilizando-se baixas doses de Fe e H_2O_2 .

4.2.1 Ensaios de ecotoxicidade do efluente do processo de degradação do Dicamba e dos componentes do sistema reacional

Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade crônica são apresentados na Tabela 4.2. Observa-se que os valores de CE_{50} obtidos para o H_2O_2 foram significativamente menores que os valores de $dose_{H_2O_2}$ empregados nos experimentos de degradação do Dicamba (17 – 68 mg L^{-1}). Logo, de modo a evitar efeitos adversos à biota aquática do lançamento do efluente do

processo em corpos d'água, a concentração residual de H_2O_2 solução tratada deve ser a mínima. Adicionalmente, de qualquer maneira, é de interesse que a $dose_{H_2O_2}$ seja otimizada para redução dos custos do processo. Uma outra possibilidade seria uma realização de uma etapa posterior para neutralização ou decomposição do H_2O_2 residual.

Tabela 4.2 - Resultados dos ensaios de toxicidade crônica, realizados com organismos da espécie *Ceriodaphnia dubia*, da solução de Dicamba após tratamento pelo processo EGnZVI-Fenton e de cada componente do sistema reacional de forma individual

| CE ₅₀ (IC) | | |
|---|-----------------------|-----------------------|
| Amostra | Reprodução | Sobrevivência |
| Solução tratada (v/v %) | 10,24 (7,12 - 19,98) | 64,81 (58,32 - 72,02) |
| Dicamba (mg L ⁻¹) | 105,2 (84,4 - NC) | 170,4 (115,6 - 251,1) |
| H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) | 1,423 (0,898 - 2,128) | 1,857 (1,422 - 2,425) |
| Fe _{EGnZVI} (mg L ⁻¹) | 3,956 (3,652 - 4,229) | 8,045 (5,693 - 11,37) |
| Fe _{FeSO4} (mg L ⁻¹) | 1,751 (1,216 - 2,361) | 4,652 (3,819 - 5,667) |

CE₅₀ = concentração nominal em que se observa o efeito adverso (morte ou inibição da reprodução) em 50% dos organismos; IC = intervalo de confiança; NC = não calculável.

À solução resultante do processo EGnZVI-Fenton, adicionou-se catalase em excesso (1:20 v/v, proporção volumétrica adotada nos experimentos de degradação) para decomposição do H_2O_2 residual. Portanto, apesar da concentração de H_2O_2 não ter sido quantificada na solução tratada, espera-se que essa fosse desprezível. Logo, supõe-se que o H_2O_2 residual não tenha contribuído para a toxicidade observada no ensaio com a solução tratada.

A concentração inicial adotada para o Dicamba no ensaio de degradação que deu origem a solução tratada avaliada foi de 50 mg L⁻¹, a qual, de acordo com os resultados, causaria os efeitos adversos estudados (morte e inibição da reprodução) em menos de 50% dos organismos expostos. Ao final do processo, a concentração do Dicamba foi de, aproximadamente, 6 mg L⁻¹, na solução tratada. Considerando esse valor de concentração e os de CE₅₀ calculados para a solução tratada (10,24 e 64,81%, respectivamente, para reprodução e sobrevivência), estima-se que as concentrações do Dicamba nessas diluições seriam de, aproximadamente, 0,6 e 3,9 mg

L⁻¹. Logo, valores bem abaixo das CE₅₀ calculadas para o ensaio individual com essa substância (105,2 e 170,4 mg L⁻¹, respectivamente, para os efeitos reprodução e sobrevivência). Portanto, isso indica que a parcela de contribuição da concentração remanescente de Dicamba na solução tratada para sua toxicidade seja baixa.

Os valores de CE₅₀ obtidos para as EGnZVI (3,956 e 8,045 mg L⁻¹, respectivamente, para os efeitos reprodução e sobrevivência) foram um pouco maiores que a dose (2,5 mg L⁻¹) utilizada no experimento de degradação que resultou na amostra analisada de solução tratada. De forma análoga à análise feita para o Dicamba, estima-se que as concentrações de EGnZVI nas diluições referentes aos valores de CE₅₀ para solução tratada fossem, aproximadamente, 0,26 e 1,62 mg L⁻¹, respectivamente, para os efeitos reprodução e sobrevivência. Porém, as EGnZVI sofrem modificações ao longo do processo. Conforme discutido anteriormente, sugere-se que umas das etapas da reação de degradação envolve a oxidação do Fe⁰ a Fe²⁺, que apresentou valores de CE₅₀ (1,751 e 4,652 mg L⁻¹, respectivamente, para os efeitos reprodução e sobrevivência) maiores do que os referentes às EGnZVI. Logo, supõe-se que a concentração de Fe, seja na forma metálica ou iônica, na solução tratada tenha contribuído com uma parcela significativa de sua toxicidade.

Logo, conclui-se que a toxicidade da solução tratada observada nos ensaios seja causada também por outros fatores. Um deles poderia ser a formação de subprodutos de degradação do Dicamba que sejam mais tóxicos que a molécula original. Tem-se que a *Ceriodaphnia dubia* é sensível ao cloro, apresentando CE₅₀ (sobrevivência, 24 h) igual a 0,14 e 0,08 mg L⁻¹, respectivamente, para ácido hipocloroso e para o íon hipoclorito (TAYLOR, 1993). Portanto, a oxidação da molécula do Dicamba (Figura 1.10) pode ter resultado na liberação de cloro livre para a solução (SANGAMI; MANU, 2017), causando efeitos adversos a esses organismos. Considerando o valor de remoção do Dicamba observado (88%) e que 82% dessa parcela tenha sido completamente mineralizada, conforme observado por Sangami e Manu (2017), estima-se uma concentração de cloro livre de, aproximadamente, 12 mg L⁻¹ na solução tratada, que seria capaz de causar elevada mortalidade aos organismos-teste. Adicionalmente, a solução de Dicamba utilizada no processo EGnZVI-Fenton foi preparada com água ultrapura tipo 1, que passou por cloração prévia e não teve sua dureza e pH ajustados para os valores indicados pela norma. Assim, a própria água utilizada para o preparo da solução de Dicamba pode ter causado

efeitos deletérios aos organismos. Por último, houve a adição de catalase à solução tratada para decomposição do peróxido de hidrogênio residual. No entanto, existe a possibilidade que essa enzima apresente algum efeito tóxico a *Ceriodaphnia dubia*, o que precisaria ser analisado, pois não foram encontrados relatos a respeito disso na literatura.

Observa-se que os valores de CE_{50} para sobrevivência e reprodução observados para o Fe na forma de nanopartículas (EGnZVI) foram maiores do que para o Fe na forma iônica proveniente da solubilização do sal ($FeSO_4$). Vale ressaltar que, quanto maior é o seu valor de CE_{50} , menos tóxica é a substância ou efluente. Logo, isso indica que seria menos prejudicial à biota aquática o aporte das EGnZVI do que o Fe em solução. Adicionalmente, foi possível atingir elevada remoção do Dicamba utilizando-se doses de Fe consideravelmente menores que os valores de CE_{50} . Além disso, há o efeito de diluição da solução tratada após seu lançamento, o que reduziria ainda mais os seus impactos à biota aquática.

4.3 Conclusão parcial

O processo EGnZVI foi eficiente para remover o herbicida Dicamba de solução aquosa, se apresentando como alternativa promissora para o tratamento do efluente resultante da lavagem de tanques pulverizadores. Os resultados obtidos nos experimentos de degradação do Dicamba foram bem semelhantes àqueles referentes ao corante o Vermelho Direto 80. Logo, isso sugere que as tendências observadas possam ser extrapoladas para outros poluentes orgânicos da mesma natureza. De acordo esse estudo, não houve remoção do Dicamba sem a adição de H_2O_2 . Além disso, em valores de pH_0 ligeiramente ácidos (4 e 5,5) houve melhor eficiência do processo, se comparada às condições ácida (2,5) e, principalmente, neutra (7) e básica (8,5). A degradação do Dicamba pelo processo EGnZVI-Fenton foi melhor descrita pelo modelo cinético pseudo-segunda ordem. O processo EGnZVI-Fenton foi mais eficiente que o homogêneo convencional na condição de pH natural da solução contendo o herbicida. Os reagentes empregados no processo de tratamento (EGnZVI e H_2O_2) apresentaram toxicidade a um organismo representativo do zooplâncton, que abrange componentes fundamentais da biota aquática. Logo, deve-se atentar para que o processo seja operado em condições que se empregue a menor dose possível dos mesmos, o que também é de interesse para redução de custos do processo. Nos ensaios observou-se que houve aumento da toxicidade da solução do herbicida

após o processo de tratamento, indicando que houve a formação de subprodutos mais tóxicos. No entanto, as condições experimentais deixaram margem a dúvidas, logo, isso precisa ser melhor elucidado.

4.4 Recomendações futuras

Como sugestão de trabalhos futuros, recomenda-se:

- Elucidação dos subprodutos de degradação por Espectrometria de Massas;
- Realização do estudo de determinação da concentração de H_2O_2 e dos produtos de degradação do Dicamba pelo processo EGnZVI-Fenton ao longo do tempo;
- Realização do estudo da degradação do Dicamba pelo processo EGnZVI-Fenton na presença de luz;
- Realização do experimento de degradação do Dicamba utilizando-se água de cultivo para o preparo da solução contendo o herbicida e realização do ensaio de toxicidade do efluente do tratamento;
- Realização de experimentos para determinação da concentração do Dicamba na água de lavagem dos tanques pulverizadores;
- Realização do experimento de degradação do Dicamba da água de lavagem nos próprios tanques pulverizadores, simulando um cenário real.

CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os impactos ambientais decorrentes do processo de síntese dos materiais a serem empregados em processos de remediação ambiental e de tratamento de efluentes industriais não podem ser desprezados. Nesse âmbito, o reaproveitamento de rejeitos e resíduos gerados em decorrência das atividades econômicas humanas, como a mineração e agricultura, para essa finalidade é de grande interesse, pois também diminuiria os impactos ambientais e gastos associados à sua disposição final.

Nesse contexto, o presente trabalho avaliou o aproveitamento do rejeito de minério de ferro (RMF) como adsorvente de poluentes orgânicos por meio de ensaios com corantes. Adicionalmente, foi avaliado o aproveitamento das folhas de *Eucalyptus grandis*, uma cultura comercial amplamente difundida no Brasil, para a síntese de nanopartículas de ferro valência zero (nZVI). Por final, avaliou-se a eficiência das nZVI formadas para remoção de poluentes orgânicos por meio ensaios com um corante e um herbicida. A critério de comparação, um resumo dos resultados de remoção de poluentes orgânicos obtidos para cada um dos materiais estudados é apresentado Tabela 5.1

Dada a relevância científica do presente estudo, foi possível a publicação de dois artigos em revistas conceituadas como a *Environmental Technology* (fator de impacto 3,247) e a *Journal of Environmental Management* (fator de impacto 6,789), referentes ao conteúdo dos Capítulos 2 e 3 da tese (Apêndices A e B). Adicionalmente, parte do estudo referente Capítulo 4 foi apresentado em um congresso internacional (*2nd Groundwater Remediation using Nano/biotechnology with focus on the Contaminated Resources in Brazil*), recebendo o prêmio de melhor apresentação oral do evento (Apêndice C). Por final, almeja-se a publicação de um terceiro artigo, que já está sendo redigido, com os resultados do Capítulo 4 em uma revista científica.

No entanto, há muito a ser desenvolvido nessa linha de pesquisa, como: a questão logística de distribuição do material para o local aplicação, visando a redução da geração de poluição secundária, a análise econômica relacionados ao processo de síntese (aquisição de materiais primas e gasto energético) ou condicionamento prévio do material; aspectos práticos

relacionados a sua regeneração/reutilização do material; e escalonamento da tecnologia visando sua aplicação em cenários reais.

Tabela 5.1 - Comparativo dos resultados obtidos no presente trabalho de remoção de poluentes orgânicos utilizando-se os materiais estudados (amostra de rejeito de minério de ferro - RMF e nanopartículas de ferro valência zero obtidas por meio de síntese “verde” utilizando-se extrato de folhas de *Eucalyptus grandis* - EGnZVI) nas melhores condições

| Material | Poluente | Condições reacionais | cinético - k | Isoterma - q_{max} | ER (t) |
|----------|--|---|---|-------------------------------------|---------------|
| RMF | AM ($C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$) | $dose_{RMF} = 10 \text{ g L}^{-1}$; $pH_0 = 9$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ | ND | ND | 57% (480 min) |
| RMF | VD80 ($C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$) | $dose_{RMF} = 10 \text{ g L}^{-1}$; $pH_0 = 3$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ | PSO - $3,2 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | Langmuir - $4,23 \text{ mg g}^{-1}$ | 89% (300 min) |
| EGnZVI | VD80 ($C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$) | $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$; $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH_0 = 4$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ | PSO - $3,7 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | NA | 98% (180 min) |
| EGnZVI | VD80 ($C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$) | $dose_{Fe} = 2 \text{ mg L}^{-1}$; $dose_{H_2O_2} = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH_0 = 4$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (luz UV) | PSO - $1,97 \times 10^{-2} \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | NA | 100% (45 min) |
| EGnZVI | Dicamba ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$) | $dose_{Fe} = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$; $dose_{H_2O_2} = 2 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH_0 = 4$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ | PSO - $4,9 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | NA | 89% (300 min) |

RMF = rejeito de minério de ferro; AM= azul de metileno; VD80 = Vermelho Direto 80; EGnZVI = nanopartículas de ferro valência zero obtidas por meio de síntese “verde” utilizando-se extrato de folhas de *Eucalyptus grandis*; ER = eficiência de remoção; t = tempo de reação; k = constante do modelo cinético; q = capacidade máxima de adsorção; ND = não determinado; NA = não aplicável.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR13373. *Ecotoxicologia aquática–toxicidade crônica–método de ensaio com Ceriodaphnia spp (Cladocera, Crustacea)*. Rio de Janeiro, RJ: .

ABOU-GAMRA, Z. M. Kinetic and Thermodynamic Study for Fenton-Like Oxidation of Amaranth Red Dye. *Advances in Chemical Engineering and Science, [s.l.]*, v. 04, n. 03, p. 285–291, 2014. DOI: 10.4236/aces.2014.43031.

ADUSEI-GYAMFI, J.; ACHA, V. Carriers for nano zerovalent iron (nZVI): Synthesis, application and efficiency. *RSC Advances, [s.l.]*, v. 6, p. 91025–91044, 2016. DOI: 10.1039/c6ra16657a.

AKHAVAN, O.; KALAEI, M.; ALAVI, Z. S.; GHIASI, S. M. A.; ESFANDIAR, A. Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide. *Carbon, [s.l.]*, v. 50, p. 3015–3025, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.02.087. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.087>.

AKPA, O. M.; UNUABONAH, E. I. Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. *Desalination, [s.l.]*, v. 272, p. 20–26, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.057. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.057>.

ALDERETE, B. L.; DA SILVA, J.; GODOI, R.; DA SILVA, F. R.; TAFFAREL, S. R.; DA SILVA, L. P.; GARCIA, A. L. H.; JÚNIOR, H. M.; DE AMORIM, H. L. N.; PICADA, J. N. Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after Advanced Oxidation Process treatment. *Chemosphere, [s.l.]*, v. 263, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128291.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management, [s.l.]*, v. 113, p. 170–183, 2012. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.08.028. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.

ALMEIDA, C. A.; DE OLIVEIRA, A. F.; PACHECO, A. A.; LOPES, R. P.; NEVES, A. A.; DE QUEIROZ, M. E. L. R. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil. *Chemosphere, [s.l.]*, v. 209, p. 411–420, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.071. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.071>. Acesso em: 10 de maio de 2020.

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials, [s.l.]*, v. 5, p. 2874–2902, 2012. DOI: 10.3390/ma5122874. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.

ARMSTRONG, M.; PETTER, R.; PETTER, C. Why have so many tailings dams failed in recent years? *Resources Policy, [s.l.]*, v. 63, n. 101412, p. 1–11, 2019. DOI: 10.1016/j.resourpol.2019.101412. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101412>.

AUGUSTO, T. DE M.; CHAGAS, P.; SANGIORGE, D. L.; MAC LEOD, T. C. DE O.; OLIVEIRA, L. C. A.; DE CASTRO, C. S. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. *Journal of Environmental Chemical*

Engineering, [s.l.], v. 6, p. 6545–6553, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.09.052. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.052>.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry, [s.l.]*, v. 2017, p. 1–11, 2017. DOI: 10.1155/2017/3039817. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.

BADMUS, K. O.; COETSEE-HUGO, E.; SWART, H.; PETRIK, L. Synthesis and characterisation of stable and efficient nano zero valent iron. *[s.l.]*, p. 23667–23684, 2018.

BAI, S.; TIAN, G.; GONG, L.; TANG, Q.; MENG, J.; DUAN, X.; LIANG, J. Mesoporous manganese silicate composite adsorbents synthesized from high-silicon iron ore tailing. *Chemical Engineering Research and Design, [s.l.]*, v. 159, p. 543–554, 2020. DOI: 10.1016/j.cherd.2020.04.038. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.04.038>.

BAIRD, C.; CANN, M. *Environmental Chemistry*. 5. ed. New York, NY: W. H. Freeman and Company, 2012.

BARBOSA, L. C. DE A. *Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa, MG: Editora UFV, 2007.

BASKAR, A. V.; BOLAN, N.; HOANG, S. A.; SOORIYAKUMAR, P.; KUMAR, M.; SINGH, L.; JASEMIZAD, T.; PADHYE, L. P.; SINGH, G.; VINU, A.; SARKAR, B.; KIRKHAM, M. B.; RINKLEBE, J.; WANG, S.; WANG, H.; BALASUBRAMANIAN, R.; SIDDIQUE, K. H. M. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. *Science of the Total Environment, [s.l.]*, v. 822, n. 153555, p. 1–24, 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153555. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>.

BASU, S.; RAO, Y. V. Environmental Effects and Management Strategies of the Herbicides. *International Journal of Bio-resource and Stress Management, [s.l.]*, v. 11, n. 6, p. 518–535, 2020. DOI: 10.23910/1.2020.2069d.

BEHURA, R.; SAKTHIVEL, R.; DAS, N. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles from waste iron ore tailings and spent lithium ion batteries for photo/sono-catalytic degradation of Congo red. *Powder Technology, [s.l.]*, v. 386, p. 519–527, 2021. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.03.066. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.03.066>.

BENJAMIN, M. M. *Water chemistry*. 2. ed. Long Grove: Waveland Press, Inc., 2014.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications, [s.l.]*, v. 115, n. January, p. 107891, 2020. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.107891. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.

BEZBARUAH, A. N.; THOMPSON, J. M.; CHISHOLM, B. J.; BEZBARUAH, A. N.; THOMPSON, J. M.; CHISHOLM, B. J. Remediation of alachlor and atrazine contaminated water with zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Environmental Science and Health Part B, [s.l.]*, v. 44, p. 518–524, 2009. DOI: 10.1080/03601230902997501.

BISH, M. D.; FARRELL, S. T.; LERCH, R. N.; BRADLEY, K. W. Dicamba Losses to Air after Applications to Soybean under Stable and Nonstable Atmospheric Conditions. *Journal of Environmental Quality, [s.l.]*, v. 48, n. 6, p. 1675–1682, 2019. DOI: 10.2134/jeq2019.05.0197.

BISH, M. D.; BRADLEY, K. W. Survey of Missouri pesticide applicator practices, knowledge, and perceptions. *Weed Technology*, [s.l.], v. 31, n. 2, p. 165–177, 2017. DOI: 10.1017/wet.2016.27.

BOLADE, O. P.; WILLIAMS, A. B.; BENSON, N. U. Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, [s.l.], v. 13, n. 100279, p. 1–26, 2020. DOI: 10.1016/j.enmm.2019.100279. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100279>.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 430/2011, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. *Diário Oficial da União*, [s.l.], v. 92, p. 89–89, 2011.

BROCHADO, M. G. DA S.; MENDES, K. F.; PAULA, D. F. DE; SOUZA, P. S. R. DE; INOUE, M. H. *NOVAS PERSPECTIVAS PARA UTILIZAÇÃO DO DICAMBA NA AGRICULTURA BRASILEIRA*. In: OLIVEIRA, A. C. DE (Ed.). *Sistemas de produção nas ciências agrárias*. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2021. p. 161–179.

BURKINSHAW, S. M.; GORDON, P. F.; GREGORY, P.; GRIFFITHS, J.; SHUTTLEWORTH, L.; WARING, D. R.; WALKER, F.; WEAVER, M. A. *The Chemistry and Application of Dyes*. Boston, MA: Springer, 1990.

CALIMAN, F. A.; ROBU, B. M.; SMARANDA, C.; PAVEL, V. L.; GAVRILESCU, M. Soil and groundwater cleanup: Benefits and limits of emerging technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, [s.l.], v. 13, n. 2, p. 241–268, 2011. DOI: 10.1007/s10098-010-0319-z.

CARMIGNANO, O.; VIEIRA, S.; TEIXEIRA, A. P.; LAMEIRAS, F.; BRANDÃO, P. R.; LAGO, R. Iron Ore Tailings: Characterization and Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, [s.l.], v. 00, n. 00, p. 1–17, 2021. DOI: 10.21577/0103-5053.20210100. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20210100>.

CASALI, C. A. *Qualidade da água para consumo humano ofertada em escolas e comunidades rurais da região central do Rio Grande do Sul*. 2008. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

CATTI, M.; VALERIO, G.; DOVESI, R. Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of α -Fe₂O₃ (hematite). *Physical Review B*, [s.l.], v. 51, p. 7441, 1995. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.7441. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.7441>.

CEOLIN, B. C.; KEMMERICH, M.; NOGUERA, M. M.; CAMARGO, E. R.; AVILA, L. A. DE. Evaluation of an alternative sorbent for passive sampling of the herbicides 2,4-D and Dicamba in the air. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, [s.l.], v. 56, n. 7, p. 634–643, 2021. DOI: 10.1080/03601234.2021.1929019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03601234.2021.1929019>.

CHÁVEZ-MORENO, C.; FERRER, L.; HINOJOSA-REYES, L.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; CERDÀ, V.; GUZMÁN-MAR, J. On-line monitoring of the photocatalytic degradation of 2,4-D and dicamba using a solid-phase extraction-multisyringe flow injection system. *Journal of Environmental Management*, [s.l.], v. 129, p. 377–383, 2013. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.08.007. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.007>.

CHEN, F.; ZHAO, E.; KIM, T.; WANG, J.; HABLEEL, G.; REARDON, P. J. T.; ANANTHAKRISHNA, S. J.; WANG, T.; ARCONADA-ALVAREZ, S.; KNOWLES, J. C.; JOKERST, J. V. Organosilica Nanoparticles with an Intrinsic Secondary Amine: An Efficient and Reusable Adsorbent for Dyes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, [s.l.], v. 9, p. 15566–15576, 2017. DOI: 10.1021/acsami.7b04181.

CHRISTIE, R. M. *Colour Chemistry*. 2. ed. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2015.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; SOMMA, I. DI; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, [s.l.], v. 209, p. 358–371, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.

CLIFTON, J.; LEIKIN, J. B. Methylene blue. *American Journal of Therapeutics*, [s.l.], v. 10, p. 289–291, 2003. DOI: 10.1007/978-3-319-17900-1_161.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd. ed. Weinheim, DE: WILEY-VCH, 2003.

COSTA, L. Brasil concede registro para agrotóxicos com dicamba, proibido pela Justiça nos EUA. *Reuters*, [s.l.], 9 jul. 2020. Disponível em: <https://www.reuters.com/article/commods-agroquimicos-dicamba-idBRKBN24A33Z-OBRBS>.

CRISTIANO, E.; HU, Y.-J.; SIEGFRIED, M.; KAPLAN, D.; NITSCHKE, H. A comparison of point of zero charge measurement methodology. *Clays and Clay Minerals*, [s.l.], v. 59, n. 2, p. 107–115, 2011. DOI: 10.1346/CCMN.2011.0590201. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201>.

CRUZ, F. S. DE O.; NASCIMENTO, M. A.; PUIATTI, G. A.; DE OLIVEIRA, A. F.; MOUNTEER, A. H.; LOPES, R. P. Textile effluent treatment using a fixed bed reactor using bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on chitosan spheres. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [s.l.], v. 8, n. 104133, p. 1–9, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104133. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104133>.

CUNDY, A. B.; HOPKINSON, L.; WHITBY, R. L. D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 400, p. 42–51, 2008. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.002>.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 93, p. 135–224, 2001. DOI: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.

DAMALAS, C. A.; ELEFTHEROHORINOS, I. G. Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, [s.l.], v. 8, n. 5, p. 1402–1419, 2011. DOI: 10.3390/ijerph8051402.

DAPSON, R. W.; FAGAN, C.; KIERNAN, J. A.; WICKERSHAM, T. W. Certification procedures for sirius red F3B (CI 35780, Direct red 80). *Biotechnic and Histochemistry*, [s.l.], v. 86, n. 3, p. 133–139, 2011. DOI: 10.3109/10520295.2011.570277.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; GARCÍA-DÍAZ, E.;

GONZÁLEZ-PEREA, M.; GUEVARA-VILLA, M. R. G. Using Akaike information criterion to select the optimal isotherm equation for adsorption from solution. *Adsorption Science and Technology*, [s.l.], v. 32, n. 7, p. 605–622, 2014. DOI: 10.1260/0263-6174.32.7.605.

DE FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, [s.l.], v. 45, p. 117–121, 2007. DOI: 10.1016/j.vibspec.2007.07.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.vibspec.2007.07.003>.

DE FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; DE OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, [s.l.], v. 28, p. 873–878, 1997. DOI: 10.1002/(sici)1097-4555(199711)28:11<873::aid-jrs177>3.0.co;2-b. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B).

DEFÁVERI, K. DO C. E S.; DOS SANTOS, L. F.; DE CARVALHO, J. M. F.; PEIXOTO, R. A. F.; BRIGOLINI, G. J. Iron ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue: A study of mechanical and microstructural properties. *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 220, p. 375–385, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.181. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.181>.

DEHBI, A.; DEHMANI, Y.; OMARI, H.; LAMMINI, A.; ELAZHARI, K.; ABDALLAOUI, A. Hematite iron oxide nanoparticles (α -Fe₂O₃): Synthesis and modelling adsorption of malachite green. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [s.l.], v. 8, n. 103394, p. 1–8, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103394. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103394>.

DENG, Y.; XU, X.; WANG, R.; ZHAO, Y. Characterization and photocatalytic evaluation of Fe-loaded mesoporous MCM-41 prepared using iron and silicon sources extracted from iron ore tailing. *Waste and Biomass Valorization*, [s.l.], v. 11, p. 1491–1498, 2020. DOI: 10.1007/s12649-018-0460-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-018-0460-1>.

DO AMARAL, L. A.; FILHO, A. N.; JUNIOR, O. D. R.; FERREIRA, L. A.; BARROS, L. S. S. Água de consumo humano como fator de risco à saúde em propriedades rurais. *Rev. Saúde Pública*, [s.l.], v. 37, n. 4, p. 510–514, 2003.

DOUISSA, N. BEN; BERGAOUI, L.; MANSOURI, S.; KHIARI, R.; MHENNI, M. F. Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *Posidonia oceanica*. *Industrial Crops and Products*, [s.l.], v. 45, p. 106–113, 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.12.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.007>.

DUKE, S. O.; DAYAN, F. E. Herbicides. *eLS*, [s.l.], p. 1–9, 2018. DOI: 10.3109/9781420092264-30.

EBRAHIMINEZHAD, A.; ZARE-HOSEINABADI, A.; SARMAH, A. K.; TAGHIZADEH, S.; GHASEMI, Y.; BERENJIAN, A. Plant-Mediated Synthesis and Applications of Iron Nanoparticles. *Molecular Biotechnology*, [s.l.], v. 60, n. 2, p. 154–168, 2018. DOI: 10.1007/s12033-017-0053-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12033-017-0053-4>.

EDDY, D. R.; NURSYAMSIH, D.; PERMANA, M. D.; SOLIHUDIN; NOVIYANTI, A. R.; RAHAYU, I. Green Production of Zero-Valent Iron (ZVI) Using Tea-Leaf Extracts for Fenton Degradation of Mixed Rhodamine B and Methyl Orange Dyes. *Materials*, [s.l.], v. 15, n. 332,

p. 1–14, 2022. DOI: 10.3390/ma15010332.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*, [s.l.], v. 105, p. 314–320, 2011. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.11.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.005>.

EL-TEMSAH, Y. S.; SEVCU, A.; BOBČIKOVA, K.; CERNIK, M.; JONER, E. J. DDT degradation efficiency and ecotoxicological effects of two types of nano-sized zero-valent iron (nZVI) in water and soil. *Chemosphere*, [s.l.], v. 144, p. 2221–2228, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.122. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.122>.

ELLIOTT, D. W.; LIEN, H.; ZHANG, W. Degradation of Lindane by Zero-Valent Iron Nanoparticles Degradation of Lindane by Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering*, [s.l.], v. 9372, n. May, p. 317–324, 2009. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2009)135.

ENS-LYON, L. DE GÉOLOGIE DE L. *Handbook of Minerals Raman Spectra*. Disponível em: <<http://www.enslyon.fr/LST/Raman>>. Acesso em: 6 ago. 2020.

EPA. Eligibility Decision for 2,4-D. *United States Environmental Protection Agency*, [s.l.], p. 298, 2005.

ESLAMI, S.; EBRAHIMZADEH, M. A.; BIPARVA, P. Green synthesis of safe zero valent iron nanoparticles by: *Myrtus communis* leaf extract as an effective agent for reducing excessive iron in iron-overloaded mice, a thalassemia model. *RSC Advances*, [s.l.], v. 8, p. 26144–26155, 2018. DOI: 10.1039/c8ra04451a.

EWING, F. J. The crystal structure of lepidocrocite. *The Journal of Chemical Physics*, [s.l.], v. 3, n. 7, p. 420–424, 1935. DOI: 10.1063/1.1749692.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL, J. F.; FEITOSA, F. A. C.; DEMETRIO, J. G. A. *Hidrogeologia: Conceitos e aplicações*. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: CPRM, 2008.

FIGUEIREDO, M. D.; LAMEIRAS, F. S.; ARDISSON, J. D.; ARAUJO, M. H.; PAULA, A.; TEIXEIRA, D. C. Tailings from Fundão Tragedy: Physical – Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam. *Integrated Environmental Assessment and Management*, [s.l.], p. 1–7, 2020. DOI: 10.1002/ieam.4227. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/ieam.4227>.

FIL, B. A.; ÖZMETIN, C.; KORKMAZ, M. Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by montmorillonite. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, [s.l.], v. 33, n. 10, p. 3184–3190, 2012. DOI: 10.5012/bkcs.2012.33.10.3184.

FIRAK, D. S.; ORTH, E. S.; PERALTA-ZAMORA, P. Unraveling the sigmoidal profiles in Fenton catalysis: Toward mechanistic elucidation. *Journal of Catalysis*, [s.l.], v. 361, p. 214–221, 2018. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.01.031. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.031>.

FLEET, M. E. The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. *Journal of Solid State Chemistry*, [s.l.], v. 62, n. 1, p. 75–82, 1986. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90218-5. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90218-5).

FONTES, W. C.; DE CARVALHO, J. M. F.; ANDRADE, L. C. R.; SEGADÃES, A. M.; PEIXOTO, R. A. F. Assessment of the use potential of iron ore tailings in the manufacture of ceramic tiles: From tailings-dams to “brown porcelain”. *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 206, p. 111–121, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.052. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.052>.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 156, p. 2–10, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

FRANKS, D. M.; BOGER, D. V.; CÔTE, C. M.; MULLIGAN, D. R. Sustainable development principles for the disposal of mining and mineral processing wastes. *Resources Policy*, [s.l.], v. 36, p. 114–122, 2011. DOI: 10.1016/j.resourpol.2010.12.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2010.12.001>.

FREITAS, V. A. A. DE; BREDER, S. M.; SILVAS, F. P. C.; ROUSE, P. R.; DE OLIVEIRA, L. C. A. Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode. *Chemosphere*, [s.l.], v. 219, p. 328–334, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.052. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.052>.

FU, F.; WANG, Q.; TANG, B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 174, p. 17–22, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.009.

GALDAMES, A.; RUIZ-RUBIO, L.; ORUETA, M.; SÁNCHEZ-ARZALLUZ, M.; VILAS-VILELA, J. L. Zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, [s.l.], v. 17, n. 5817, p. 1–22, 2020. DOI: 10.3390/ijerph17165817.

GALVÃO, J. L. B.; ANDRADE, H. D.; BRIGOLINI, G. J.; PEIXOTO, R. A. F.; MENDES, J. C. Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints. *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 200, p. 412–422, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.313. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.313>.

GARCÍA, F. E.; SENN, A. M.; MEICHTRY, J. M.; SCOTT, T. B.; PULLIN, H.; LEYVA, A. G.; HALAC, E. B.; RAMOS, C. P.; SACANELL, J.; MIZRAHI, M.; REQUEJO, F. G.; LITTER, M. I. Iron-based nanoparticles prepared from yerba mate extract. Synthesis, characterization and use on chromium removal. *Journal of Environmental Management*, [s.l.], v. 235, p. 1–8, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.01.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.002>.

GEORGE, T. K.; WAITE, D.; LIBER, K.; SPROULL, J. TOXICITY OF A COMPLEX MIXTURE OF ATMOSPHERICALLY TRANSPORTED PESTICIDES TO CERIODAPHNIA DUBIA. *Environmental Monitoring and Assessment*, [s.l.], v. 85, p. 309–326, 2003.

GHAUCH, A. Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. *Chemosphere*, [s.l.], v. 43, n. 8, p. 1109–1117, 2001. DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00184-3.

GHOSE, M. K.; SEN, P. K. Characteristics of iron ore tailing slime in India and its test for required pond size. *Environmental Monitoring and Assessment*, [s.l.], v. 68, p. 51–61, 2001.

DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1010782822753>. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1010782822753>.

GIBB, C.; SATAPANAJARU, T.; COMFORT, S. D.; SHEA, P. J. Remediating dicamba-contaminated water with zerovalent iron. *Chemosphere*, [s.l.], v. 54, n. 7, p. 841–848, 2004. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.09.032.

GIRALDO, S.; ROBLES, I.; GODÍNEZ, L. A.; ACELAS, N.; FLÓREZ, E. Experimental and theoretical insights on methylene blue removal from wastewater using an adsorbent obtained from the residues of the orange industry. *Molecules*, [s.l.], v. 26, p. 1–15, 2021. DOI: 10.3390/molecules26154555.

GU, B.; SCHMITT, J.; CHEN, Z.; LIANG, L.; MCCARTHY, J. F. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Nuclear Physics, Section B*, [s.l.], v. 59, n. 2, p. 219–229, 1994. DOI: 10.1016/0550-3213(94)90532-0.

GUPTA, V. K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, [s.l.], v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.

GUSAIN, R.; GUPTA, K.; JOSHI, P.; KHATRI, O. P. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 272, n. 102009, p. 1–23, 2019. DOI: 10.1016/j.cis.2019.102009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>.

HABIBI, D.; FARAJI, A. R.; ARSHADI, M.; FIERRO, J. L. G. Characterization and catalytic activity of a novel Fe nano-catalyst as efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene, and benzylalcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, [s.l.], v. 372, p. 90–99, 2013. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.02.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.02.014>.

HAN, Y.; ZHENG, Z.; YIN, C.; LI, P.; ZHANG, H.; HU, Y. Catalytic oxidation of formaldehyde on iron ore tailing. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, [s.l.], v. 66, p. 217–221, 2016. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.06.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.025>.

HAZEMANN, J.-L.; BERAR, J. F.; MANCEAU, A. Rietveld studies of the aluminium-iron substitution in synthetic goethite. *Materials Science Forum*, [s.l.], v. 79–82, p. 821–826, 1991.

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*, [s.l.], v. 39, p. 97–109, 2016. DOI: 10.1016/j.jes.2015.12.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>.

HERNANDEZ, C. A. O.; DE ARAUJO, A. C.; VALADÃO, G. E. S.; AMARANTE, S. C. Pasting characteristics of hematite / quartz systems. *Minerals Engineering*, [s.l.], v. 18, p. 935–939, 2005. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.03.013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.03.013>.

HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 49, p. 31–44, 2013. DOI:

10.1016/j.trac.2013.03.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2013.03.011>.

HITES, R. A. *Elements of environmental chemistry*. 1. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, [s.l.], v. 182, p. 351–366, 2016a. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, [s.l.], v. 182, p. 351–366, nov. 2016b. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479716305266>. Acesso em: 9 de março de 2017.

HONEYCUTT, R. C.; SCHABACKER, D. J. *Mechanisms of pesticide movement into ground water*. Boca Raton, FL: Lewis, 1994.

HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research*, [s.l.], v. 33, n. 5, p. 1238–1246, 1999. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00330-3.

IBAMA. *Painel de Informações sobre a Comercialização de Agrotóxicos e Afins no Brasil – série histórica 2009 - 2020*. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos#Painel-comercializacao>>.

INMAN, M. D.; VANN, M. C.; FISHER, L. R.; GANNON, T. W.; JORDAN, D. L.; JENNINGS, K. M. Evaluation of dicamba retention in spray tanks and its impact on flue-cured tobacco. *Weed Technology*, [s.l.], v. 35, n. 1, p. 35–42, 2021. DOI: 10.1017/wet.2020.73.

IZIDORO, J. D. C.; KIM, M. C.; BELLELI, V. F.; PANE, M. C.; JUNIOR, A. B. B.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. *Journal of Sustainable Mining*, [s.l.], v. 18, p. 277–286, 2020. DOI: 10.1016/j.jsm.2019.11.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.11.001>.

JACOBSEN, C. S.; HJELMSØ, M. H. Agricultural soils, pesticides and microbial diversity. *Current Opinion in Biotechnology*, [s.l.], v. 27, p. 15–20, 2014. DOI: 10.1016/j.copbio.2013.09.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2013.09.003>.

JAFARI, S.; ZHAO, F.; ZHAO, D.; LAHTINEN, M.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A comparative study for the removal of methylene blue dye by N and S modified TiO₂ adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, [s.l.], v. 207, p. 90–98, 2015. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.03.026.

JUGULAM, M.; SHYAM, C. Non-Target-Site Resistance to Herbicides: Recent Developments. *Plants*, [s.l.], v. 8, n. 417, p. 1–16, 2019.

KALLEL, F.; BOUAZIZ, F.; CHAARI, F.; BELGHITH, L.; GHORBEL, R.; CHAABOUNI, S. E. Interactive effect of garlic straw on the sorption and desorption of Direct Red 80 from aqueous solution. *Process Safety and Environmental Protection*, [s.l.], v. 102, p. 30–43, 2016. DOI: 10.1016/j.psep.2016.02.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.02.012>.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [s.l.], v. 6, p. 4676–4697, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.060. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.

KECIC, V.; KERKEZ, Đ.; PRICA, M.; LUZANIN, O.; BECELIC-TOMIN, M.; PILIPOVIC, D. T.; DALMACIJA, B. Optimization of azo printing dye removal with oak leaves-nZVI/H₂O₂ system using statistically designed experiment. *Journal of Cleaner Production journal*, [s.l.], v. 202, p. 65–80, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.117.

KECIĆ, V.; KERKEZ, Đ.; PRICA, M.; LUŽANIN, O.; BEČELIĆ-TOMIN, M.; PILIPOVIĆ, D. T.; DALMACIJA, B. Optimization of azo printing dye removal with oak leaves-nZVI/H₂O₂ system using statistically designed experiment. *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 202, p. 65–80, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.117.

KIHARA, K. An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure. *European Journal of Mineralogy*, [s.l.], p. 63–78, 1990.

KOSMULSKI, M.; MACZKA, E.; JARTYCH, E.; ROSENHOLM, J. B. Synthesis and characterization of goethite and goethite-hematite composite: Experimental study and literature survey. *Advances in Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 103, p. 57–76, 2003. DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00083-0. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00083-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00083-0).

KUDSK, P.; STREIBIG, J. C. Herbicides – a two-edged sword. *Weed Research*, [s.l.], v. 43, p. 90–102, 2003.

LAIRD, D. A.; SAWHNEY, B. L. *Reactions of Pesticides with Soil Minerals*. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (Eds.). *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Madison, WI: Soil Science Society of America, Inc., 2002. p. 765–793.

LAZZERI, M.; MAURI, F. First-principles calculation of vibrational raman spectra in large systems: signature of small rings in crystalline SiO₂. *Physical Review Letters*, [s.l.], v. 90, n. 3, p. 1–4, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.036401. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.036401>.

LEFEVRE, E.; BOSSA, N.; WIESNER, M. R.; GUNSCH, C. K. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities. *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 565, p. 889–901, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.003>.

LERRO, C. C.; HOFMANN, J. N.; ANDREOTTI, G.; KOUTROS, S.; PARKS, C. G.; BLAIR, A.; ALBERT, P. S.; LUBIN, J. H.; SANDLER, D. P.; BEANE FREEMAN, L. E. Dicamba use and cancer incidence in the agricultural health study: An updated analysis. *International Journal of Epidemiology*, [s.l.], v. 49, n. 4, p. 1326–1337, 2020. DOI: 10.1093/ije/dyaa066.

LI, X.; ELLIOTT, D. W.; ZHANG, W. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, [s.l.], v. 31, p. 111–122, 2006. DOI: 10.1080/10408430601057611.

LITTER, M. I.; SLODOWICZ, M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, [s.l.],

v. 20160164, p. 1–19, 2017. DOI: 10.1515/jaots-2016-0164.

LIU, J.; ZHANG, X.; BAO, Y.; ZHANG, K.; QIU, J.; HE, Q.; ZHU, J.; HE, J. Enhanced degradation of dicamba by an anaerobic sludge acclimated from river sediment. *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 777, p. 145931, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145931. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145931>.

LIU, Y.; ZHAO, Y.; WANG, J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 404, n. 124191, p. 1–20, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124191. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124191>.

LOWRY, G. V.; HILL, R. J.; HARPER, S.; RAWLE, A. F.; HENDREN, C. O.; KLAESSIG, F.; NOBBMANN, U.; SAYRE, P.; RUMBLE, J. Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. *Environmental Science: Nano*, [s.l.], v. 3, n. 5, p. 953–965, 2016. DOI: 10.1039/c6en00136j. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6EN00136J>.

LUO, H.; ZENG, Y.; HE, D.; PAN, X. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 407, n. 127191, p. 1–26, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127191. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127191>.

MACHADO, S.; PINTO, S. L.; GROSSO, J. P.; NOUWS, H. P. A.; ALBERGARIA, J. T.; DELERUE-MATOS, C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 445–446, p. 1–8, 2013. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.033>.

MAMINDY-PAJANY, Y.; HUREL, C.; MARMIER, N.; ROMÉO, M. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, [s.l.], v. 281, n. 1, p. 93–99, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.046.

MARQUES, M. G.; CUNHA, J. P. A. R. DA; ALVES, G. S. Dicamba residues in sprayers: Phytotoxicity on non-dicamba tolerant soybean TT - Resíduos de dicamba em pulverizadores: Fitotoxicidade em soja não tolerante ao dicamba. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, [s.l.], v. 25, n. 8, p. 573–579, 2021. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662021000800573&lang=es%0Ahttp://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v25n8/1807-1929-rbeaa-25-08-0573.pdf.

MEINERTZ, J. R.; GRESETH, S. L.; GAIKOWSKI, M. P.; SCHMIDT, L. J. Chronic toxicity of hydrogen peroxide to *Daphnia magna* in a continuous exposure, flow-through test system. *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 392, p. 225–232, 2008. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.12.015.

MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. *Química e mineralogia do solo*. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

MENDES, B. C.; PEDROTI, L. G.; FONTES, M. P. F.; RIBEIRO, J. C. L.; VIEIRA, C. M. F.; PACHECO, A. A.; DE AZEVEDO, A. R. G. Technical and environmental assessment of the

incorporation of iron ore tailings in construction clay bricks. *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 227, n. 116669, p. 1–13, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.08.050. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.050>.

MERCADO, D. F.; CAREGNATO, P.; VILLATA, L. S.; GONZALEZ, M. C. Ilex paraguariensis Extract-Coated Magnetite Nanoparticles: A Sustainable Nano-adsorbent and Antioxidant. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, [s.l.], v. 28, n. 2, p. 519–527, 2018. DOI: 10.1007/s10904-017-0757-8. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10904-017-0757-8>.

MITSUTAKE, H.; POPPI, R. J.; BREITKREITZ, M. C. Raman imaging spectroscopy: Spectroscopy: History, history, fundamentals fundamentals and current and current scenario scenario of the of technique. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, [s.l.], v. 30, n. 11, p. 2243–2258, 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20190116.

MOHAN, S.; GODDETI, R.; BHAUMIK, M.; MAITY, A.; RAY, S. S. Macromolecules Removal of Congo red from aqueous solution by adsorption using gum ghatti and acrylamide graft copolymer coated with zero valent iron. *International Journal of Biological Macromolecules*, [s.l.], v. 149, p. 21–30, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.099. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.099>.

MOON, B. H.; PARK, Y. B.; PARK, K. H. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron. *Desalination*, [s.l.], v. 268, n. 1–3, p. 249–252, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.10.036. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.036>.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 586, p. 576–597, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.020>.

MUELLER, N. C.; BRAUN, J.; BRUNS, J.; ČERNÍK, M.; RISSING, P.; RICKERBY, D.; NOWACK, B. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environmental Science and Pollution Research*, [s.l.], v. 19, p. 550–558, 2012. DOI: 10.1007/s11356-011-0576-3.

MUELLER, T. C.; STECKEL, L. E. Dicamba volatility in humidomes as affected by temperature and herbicide treatment. *Weed Technology*, [s.l.], v. 33, n. 4, p. 541–546, 2019. DOI: 10.1017/wet.2019.36.

MUSTAFA, S.; DILARA, B.; NARGIS, K.; NAEEM, A.; SHAHIDA, P. Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], v. 205, p. 273–282, 2002. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00025-0. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00025-0).

NASCIMENTO, M. A.; CRUZ, J. C.; RODRIGUES, G. D.; DE OLIVEIRA, A. F.; LOPES, R. P. Synthesis of polymetallic nanoparticles from spent lithium-ion batteries and application in the removal of reactive blue 4 dye. *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 202, p. 264–272, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.118. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.118>.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. *PubChem Compound Summary for CID 75783, Direct Red 80*. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Direct-Red-80>>. Acesso em: 11 fev. 2021.

NETA, J. J. S. *REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO ESPUMAS DE POLIURETANO E RESÍDUOS DE SEMENTES DE Mabea fistulifera Mart.* 2009. Universidade Federal de Viçosa, 2009. Disponível em: [https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/2084/1/texto completo.pdf](https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/2084/1/texto%20completo.pdf).

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. B98, p. 33–50, 2003.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. *RSC Advances*, [s.l.], v. 5, p. 40552–40577, 2015. DOI: 10.1039/c5ra02023a.

OKAMOTO, A.; MASUNAGA, S. Chronic toxicity of 50 metals to *Ceriodaphnia dubia*. [s.l.], n. June, p. 1–12, 2020. DOI: 10.1002/jat.4049.

OLSZYK, D.; PFLEEGER, T.; LEE, E. H.; PLOCHER, M. Glyphosate and dicamba herbicide tank mixture effects on native plant and non-genetically engineered soybean seedlings. *Ecotoxicology*, [s.l.], v. 24, n. 5, p. 1014–1027, 2015. DOI: 10.1007/s10646-015-1442-8. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-015-1442-8>.

OMOROGIE, M. O.; BABALOLA, J. O.; UNUABONAH, E. I. Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review. *Desalination and Water Treatment*, [s.l.], v. 57, p. 518–544, 2016. DOI: 10.1080/19443994.2014.967726.

OWEN, E. A.; WILLIAMS, G. I. A low-temperature X-ray camera. *Journal of Scientific Instruments*, [s.l.], v. 31, n. 2, p. 31–49, 1954.

PANDA, N.; SAHOO, H.; MOHAPATRA, S. Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃–SiO₂ composite. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 185, p. 359–365, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.042. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.042>.

PARDIECK, D. L.; BOUWER, E. J.; STONE, A. T. Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers: A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, [s.l.], v. 9, p. 221–242, 1992. DOI: 10.1016/0169-7722(92)90006-Z.

PASINSZKI, T.; KREBSZ, M. Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects. *Nanomaterials*, [s.l.], v. 10, n. 917, p. 1–37, 2020. DOI: 10.3390/nano10050917.

PAŹDZIOR, K.; BILIŃSKA, L.; LEDAKOWICZ, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 376, n. 120597, p. 1–25, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2018.12.057. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions – a review. *Clay Minerals*, [s.l.], v. 47, n. 3, p. 285–302, 2012. DOI: 10.1180/claymin.2012.047.3.01.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, [s.l.], v. 28, n. 1, p. 130–136, 2005. DOI: 10.1590/S0100-40422005000100022.

PHENRAT, T.; LOWRY, G. V. *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing AG, 2019.

PLAZA, J.; ARENCIBIA, A.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J. Evaluation of nZVI for the degradation of atrazine in heterogeneous Fenton-like systems at circumneutral pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [s.l.], v. 9, n. 106641, p. 1–11, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106641.

POOLE, A. J. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. *Water Research*, [s.l.], v. 38, n. 14–15, p. 3458–3464, 2004. DOI: 10.1016/j.watres.2004.06.001.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; MOHD, W.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, [s.l.], v. 21, p. 53–69, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.05.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005> 1226-086X/ß.

PRASAD, K. S.; GANDHI, P.; SELVARAJ, K. Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As(III) and As(V) from aqueous solution. *Applied Surface Science*, [s.l.], v. 317, p. 1052–1059, 2014. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.09.042. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.042>.

PROTASIO, F. N. M.; DE AVILLEZ, R. R.; LETICHEVSKY, S.; SILVA, F. DE A. The use of iron ore tailings obtained from the Germano dam in the production of a sustainable concrete. *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 278, n. 123929, p. 1–17, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123929. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123929>.

PUTHUKKARA P, A. R.; JOSE T, S.; DINOOP LAL, S. Plant mediated synthesis of zero valent iron nanoparticles and its application in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 104569, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104569. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104569>.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.

RAMAN, C. D.; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. *Journal of Environmental Management*, [s.l.], v. 177, p. 341–355, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.04.034. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.034>.

RANA, A.; KUMARI, N.; TYAGI, M.; JAGADEVAN, S. Leaf-extract mediated zero-valent iron for oxidation of Arsenic (III): Preparation , characterization and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 347, n. March, p. 91–100, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.075. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.075>.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; MARCHI, M. R. R. DE. Contaminação De Águas Subterrâneas Por Pesticidas: Avaliação Preliminar. *Quim. Nova*, [s.l.], v. 30, n. 3, p. 688–694, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000300031.

RITER, L. S.; PAI, N.; VIEIRA, B. C.; MACINNES, A.; REISS, R.; HAPEMAN, C. J.; KRUGER, G. R. Conversations about the Future of Dicamba: The Science behind Off-Target

Movement. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, [s.l.], v. 69, n. 48, p. 14435–14444, 2021. DOI: 10.1021/acs.jafc.1c05589.

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

ROCHKIND, M.; PASTERNAK, S.; PAZ, Y. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: A critical review. *Molecules*, [s.l.], v. 20, n. 1, p. 88–110, 2015. DOI: 10.3390/molecules20010088.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. London, UK: ACADEMIC PRESS, 1999.

RUFUS, A.; SREEJU, N.; VILAS, V.; PHILIP, D. Biosynthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures: Size effects on applications in thermal conductivity, catalysis, and antibacterial activity. *Journal of Molecular Liquids*, [s.l.], v. 242, p. 537–549, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.07.057. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.057>.

SABARWAL, A.; KUMAR, K.; SINGH, R. P. Hazardous effects of chemical pesticides on human health—Cancer and other associated disorders. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, [s.l.], v. 63, p. 103–114, 2018. DOI: 10.1016/j.etap.2018.08.018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.08.018>.

SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation*, [s.l.], v. 19, n. 101026, p. 1–22, 2020. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>.

SANGAMI, S.; MANU, B. Optimization of Fenton’s oxidation of herbicide dicamba in water using response surface methodology. *Applied Water Science*, [s.l.], v. 7, n. 8, p. 4269–4280, 2017. DOI: 10.1007/s13201-017-0559-8.

SANTOS, S. A. O.; JOSÉ, J.; FREIRE, C. S. R.; DOMINGUES, M. R. M.; PASCOAL, C.; SILVESTRE, A. J. D. Phenolic composition and antioxidant activity of *Eucalyptus grandis*, *E. urograndis* (*E. grandis* × *E. urophylla*) and *E. maidenii* bark extracts. *Industrial Crops & Products*, [s.l.], v. 39, p. 120–127, 2012. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.02.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.003>.

SATO, R. K.; MCMILLAN, P. F. An infrared and Raman study of the isotopic species of α -quartz. *Journal of Physical Chemistry*, [s.l.], v. 91, n. 13, p. 3494–3498, 1987. DOI: 10.1021/j100297a008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100297a008>.

SCARIA, J.; GOPINATH, A.; NIDHEESH, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 278, n. 124014, p. 1–22, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124014>.

SCHIRMER, R. H.; ADLER, H.; PICKHARDT, M.; MANDELKOW, E. “Lest we forget you - methylene blue...” *Neurobiology of Aging*, [s.l.], v. 32, n. 12, p. 2325.e7–2325.e16, 2011. DOI: 10.1016/j.neurobiolaging.2010.12.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.neurobiolaging.2010.12.012>.

SCORZA JÚNIOR, R. P. Pesticidas, Agricultura e Recursos Hídricos. *Embrapa Agropecuária*

Oeste-Circular Técnica (INFOTECA-E), [s.l.], 2006.

SELVARAJ, R.; PAI, S.; MURUGESAN, G.; PANDEY, S.; BHOLE, R. Green synthesis of magnetic $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanospheres using *Bridelia retusa* leaf extract for Fenton - like degradation of crystal violet dye. *Applied Nanoscience*, [s.l.], v. 11, n. 8, p. 2227–2234, 2021. DOI: 10.1007/s13204-021-01952-y. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01952-y>.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 284, n. 1, p. 78–82, 2005. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.09.027.

SHAHWAN, T.; ABU SIRRIAH, S.; NAIRAT, M.; BOYACI, E.; EROĞLU, A. E.; SCOTT, T. B.; HALLAM, K. R. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 172, p. 258–266, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.103.

SHRESTHA, S.; WANG, B.; DUTTA, P. Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Advances in Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 279, n. 102162, p. 1–16, 2020. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102162. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102162>.

SILVA, R. C. F.; ARDISSON, J. D.; COTTA, A. A. C.; ARAUJO, M. H.; TEIXEIRA, A. P. DE C. Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 α -ethinylestradiol removal. *Environmental Pollution*, [s.l.], v. 260, p. 1–9, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114099. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114099>.

SILVA, T. S.; ARAÚJO DE MEDEIROS, R. DE C.; SILVA, D. V.; DE FREITAS SOUZA, M.; DAS CHAGAS, P. S. F.; LINS, H. A.; DA SILVA, C. C.; SOUZA, C. M. M.; MENDONÇA, V. Interaction between herbicides applied in mixtures alters the conception of its environmental impact. *Environmental Science and Pollution Research*, [s.l.], v. 29, n. 10, p. 15127–15143, 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-16644-x.

ŠIMKOVIČ, K.; DERCO, J.; VALIČKOVÁ, M. Removal of selected pesticides by nano zero-valent iron. *Acta Chimica Slovaca*, [s.l.], v. 8, n. 2, p. 152–155, 2015. DOI: 10.1515/acs-2015-0026.

SIMS, R. A.; HARMER, S. L.; QUINTON, J. S. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. *Polymers*, [s.l.], v. 11, n. 410, p. 1–10, 2019. DOI: 10.3390/polym11030410.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIWSKA, T. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure & Appl. Chem.*, [s.l.], v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.

SMULEAC, V.; VARMA, R.; SIKDAR, S.; BHATTACHARYYA, D. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 379, p. 131–137, 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.05.054. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.054>.

SOLIEMANZADEH, A.; FEKRI, M. Synthesis of clay-supported nanoscale zero-valent iron using green tea extract for the removal of phosphorus from aqueous solutions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, [s.l.], v. 25, p. 924–930, 2017. DOI: 10.1016/j.cjche.2016.12.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.12.006>.

STEFANIUK, M.; OLESZCZUK, P.; SIK, Y. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 287, p. 618–632, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.046. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.046>.

SUN, Y. P.; LI, X. Q.; ZHANG, W. X.; WANG, H. P. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], v. 308, n. 1–3, p. 60–66, 2007. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.05.029.

SURESH, S. Treatment of textile dye containing effluents. *Current Environmental Engineering*, [s.l.], v. 1, n. 3, p. 1–23, 2014. DOI: 10.2174/2212717801666141021235246. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/2212717801666141021235246>.

SURESH, S.; SUNDARAMOORTHY, S. *Green Chemical Engineering: An introduction to catalysis, kinetics, and chemical processes*. CRC Press, 2015.

TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*, [s.l.], v. 150, p. 229–242, 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.07.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.009>.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, [s.l.], v. 74, p. 25–48, 2017. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.01.024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.

TAYEBI-KHORAMI, M.; EDRAKI, M.; CORDER, G.; GOLEV, A. Re-thinking mining waste through an integrative approach by circular economy aspirations. *Minerals*, [s.l.], v. 9, n. 286, p. 1–13, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min9050286>.

TAYLOR, P. A. An evaluation of the toxicity of various forms of chlorine to *Ceriodaphnia dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, [s.l.], v. 12, n. 5, p. 925–930, 1993. DOI: 10.1002/etc.5620120517.

TEIXEIRA, A. P. C.; TRISTÃO, J. C.; ARAUJO, M. H.; OLIVEIRA, L. C. A.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; AMORIM, C. C.; LAGO, R. M. Iron: A versatile element to produce materials for environmental applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, [s.l.], v. 23, n. 9, p. 1579–1593, 2012. DOI: 10.1590/S0103-50532012005000039.

THIRUNAVUKKARASU, O. S.; VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. S. Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand. *Water, Air, and Soil Pollution*, [s.l.], v. 142, p. 95–111, 2003. DOI: 10.1023/A:1022073721853.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, [s.l.], v. 87, p. 1051–1069, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TODD, O. E.; FIGUEIREDO, M. R. A.; MORRAN, S.; SONI, N.; PRESTON, C.; KUBEŠ, M. F.; NAPIER, R.; GAINES, T. A. Synthetic auxin herbicides: finding the lock and key to weed resistance. *Plant Science*, [s.l.], v. 300, n. August, 2020. DOI: 10.1016/j.plantsci.2020.110631.

TOSCO, T.; PAPINI, M. P.; VIGGI, C. C.; SETHI, R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review. *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 77, p. 10–21, 2014. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.12.026. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.026>.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, [s.l.], v. 120, p. 88–116, 2017. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.

TRATNYEK, P. G.; JOHNSON, R. L. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, [s.l.], v. 1, n. 2, p. 44–48, 2006. DOI: 10.1016/S1748-0132(06)70048-2.

TRUJILLO-REYES, J.; PERALTA-VIDEA, J. R.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 280, p. 487–503, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.029. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.029>.

TRUSKEWYCZ, A.; SHUKLA, R.; BALL, A. S. Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [s.l.], v. 4, p. 4409–4417, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2016.10.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.008>.

VAN ANHOLT, R. D.; SPANINGS, F. A. T.; KNOL, A. H.; VAN DER VELDEN, J. A.; WENDELAAR BONGA, S. E. Effects of iron sulfate dosage on the water flea (*Daphnia magna* Straus) and early development of carp (*Cyprinus carpio* L.). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, [s.l.], v. 42, n. 2, p. 182–192, 2002. DOI: 10.1007/s00244-001-0001-X.

VARA, J.; ORTIZ, C. S. Thiazine dyes: Evaluation of monomeric and aggregate forms. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [s.l.], v. 166, p. 112–120, 2016. DOI: 10.1016/j.saa.2016.05.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.05.005>.

VINAYAGAM, R.; ZHOU, C.; PAI, S.; VARADAVENKATESAN, T. Structural characterization of green synthesized magnetic mesoporous Fe₃O₄NPs@ME. *Materials Chemistry and Physics*, [s.l.], v. 262, p. 124323, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124323. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124323>.

VINDEDAHL, A. M.; STREHLAU, J. H.; ARNOLD, W. A.; PENN, R. L. Organic matter and iron oxide nanoparticles: Aggregation, interactions, and reactivity. *Environmental Science: Nano*, [s.l.], v. 3, n. 3, p. 494–505, 2016. DOI: 10.1039/c5en00215j. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5EN00215J>.

VISENTIN, C.; TRENTIN, A. W. DA S.; BRAUN, A. B.; THOMÉ, A. Nano scale zero valent

iron production methods applied to contaminated sites remediation: An overview of production and environmental aspects. *Journal of Hazardous Materials, [s.l.]*, v. 410, n. 124614, p. 1–13, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124614.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials, [s.l.]*, v. 372, p. 103–112, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.033. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.033>.

WAN, C.; LI, H.; ZHAO, L.; LI, Z.; ZHANG, C.; TAN, X.; LIU, X. Mechanism of removal and degradation characteristics of dicamba by biochar prepared from Fe-modified sludge. *Journal of Environmental Management, [s.l.]*, v. 299, n. 2005, p. 113602, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113602. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113602>.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering, [s.l.]*, v. 4, p. 762–787, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2015.12.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>.

WANG, T.; LIN, J.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production, [s.l.]*, v. 83, p. 413–419, 2014a. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.07.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.006>.

WANG, T.; JIN, X.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Science of the Total Environment, [s.l.]*, v. 466–467, p. 210–213, 2014b. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.022>.

WANG, X.; WANG, A.; MA, J.; FU, M. Facile green synthesis of functional nanoscale zero-valent iron and studies of its activity toward ultrasound-enhanced decolorization of cationic dyes. *Chemosphere, [s.l.]*, v. 166, p. 80–88, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.056. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.056>.

WANG, Z.; LI, J.; TAN, W.; WU, X.; LIN, H.; ZHANG, H. Removal of COD from landfill leachate by advanced Fenton process combined with electrolysis. *Separation and Purification Technology, [s.l.]*, v. 208, p. 3–11, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.06.048. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.048>.

WENG, C. H.; DING, F.; LIN, Y. T.; LIU, N. Effective decolorization of polyazo direct dye Sirius Red F3B using persulfate activated with Fe⁰ aggregate. *Separation and Purification Technology, [s.l.]*, v. 147, p. 147–155, 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.03.062. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.062>.

WENG, X.; LIN, S.; ZHONG, Y.; CHEN, Z. Chitosan stabilized bimetallic Fe/Ni nanoparticles used to remove mixed contaminants-amoxicillin and Cd (II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal, [s.l.]*, v. 229, p. 27–34, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.096. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.096>.

WENG, X.; GUO, M.; LUO, F.; CHEN, Z. One-step green synthesis of bimetallic Fe/Ni

nanoparticles by eucalyptus leaf extract: Biomolecules identification, characterization and catalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 308, p. 904–911, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.134. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.134>.

WOLFF, A. P. *Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2345>. Acesso em: 12 de novembro de 2019.

WOLFF, A. P.; DA COSTA, G. M.; DUTRA, F. DE C. A comparative study of ultra-fine iron ore tailings from brazil. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, [s.l.], v. 32, p. 47–59, 2011. DOI: 10.1080/08827508.2010.530718. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08827508.2010.530718>.

WU, Y.; ZENG, S.; WANG, F.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R.; CHEN, Z. Heterogeneous Fenton-like oxidation of malachite green by iron-based nanoparticles synthesized by tea extract as a catalyst. *Separation and Purification Technology*, [s.l.], v. 154, p. 161–167, 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.09.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.022>.

XU, X.; DENG, Y. Utilization of iron ore tailing for the preparation of α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Advances in Engineering Research*, [s.l.], v. 146, n. Icmea 2017, p. 125–128, 2018. DOI: <https://dx.doi.org/10.2991/icmea-17.2018.29>. Disponível em: <https://doi.org/10.2991/icmea-17.2018.29>.

YAN, W.; LIEN, H.-L.; KOEL, B. E.; WEI-XIAN, Z. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts*, [s.l.], v. 15, p. 63–77, 2013. DOI: 10.1039/c2em30691c.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. *Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review*. Springer Berlin Heidelberg, 2019. v. 16

YOU, K.-E.; PARK, J.-H.; KIM, Y. C.; OH, S.-G. Magnetic properties and dye adsorption capacities of silica-hematite nanocomposites with well-defined structures prepared in surfactant solutions. *Solid State Sciences*, [s.l.], v. 33, p. 38–44, 2014. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.010>.

YOUJUN, D.; DIXON, J. B. *Soil Organic Matter and Organic – Mineral Interactions*. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (Eds.). *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Madison, WI: Soil Science Society of America, Inc., 2002. p. 69–107.

YOUNES, M.; GALAL-GORCHEV, H. Pesticides in drinking water—A case study. *Food and Chemical Toxicology*, [s.l.], v. 38, p. S87–S90, 2000. DOI: 10.1016/S0278-6915(99)00132-5. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278691599001325>.

YOUNG, G.; YANG, M. Preparation and characterization of Portland cement clinker from iron ore tailings. *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 197, p. 152–156, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.236. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.236>.

ZENG, L.; LI, X.; LIU, J. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, [s.l.], v. 38, p. 1318–1326, 2004. DOI: 10.1016/j.watres.2003.12.009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.009>.

ZHANG, Y.; WU, B.; XU, H.; LIU, H.; WANG, M.; HE, Y.; PAN, B. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*, [s.l.], v. 3–4, p. 22–39, 2016. DOI: 10.1016/j.impact.2016.09.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.impact.2016.09.004>.

ZHENG, J.; GAO, Z.; HE, H.; YANG, S.; SUN, C. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. *Chemosphere*, [s.l.], v. 150, p. 40–48, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.001>.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, [s.l.], v. 252, p. 352–365, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.072. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.

ZHU, H.; JIA, Y.; WU, X.; WANG, H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 172, p. 1591–1596, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.031.

APÊNDICES

Apêndice A

ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY
<https://doi.org/10.1080/09593330.2021.2011427>

Taylor & Francis
 Taylor & Francis Group

Check for updates

Reuse of iron ore tailings as an efficient adsorbent to remove dyes from aqueous solution

Gustavo Alves Puiatti ^{1a}, Eduarda Mara Elerate ^{2b}, Jéssica Passos de Carvalho ^{2b}, Vivian Andrade Luciano ^{3c}, Ana Paula de Carvalho Teixeira ^{1c}, Renata Pereira Lopes ^{1b} and Antonio Teixeira de Matos ^{1a}

¹Department of Environmental and Sanitary Engineering, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil; ²Department of Chemistry, Federal University of Viçosa, Viçosa, Brazil; ³Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

ABSTRACT

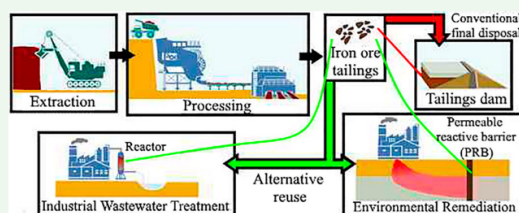
In this work, an iron ore tailings sample (IOT), collected from a tailings dam in Minas Gerais, Brazil, was characterized. The IOT presented point of zero charge of ~ 6 , specific surface area of $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and was mainly composed of hematite and quartz. Subsequently, experiments were performed to evaluate the adsorption of an anionic dye, Direct Red 80 (DR80), and a cationic dye, Methylene Blue (MB), by the IOT, studying the effects of its dose (dose_{IOT}) and the solution initial pH (pH_0). The DR80 removal increased with the decrease of the pH_0 while the opposite effect occurred in the experiments with the MB, suggesting the process is governed by the adsorption resulting from electrostatic forces. The increase in the dose_{IOT} increased the DR80 and MB removal, which can be attributed to the greater availability of adsorption sites. Pseudo-second order kinetic ($R^2 > 0.9994$) and the Langmuir equilibrium isotherm ($R^2 > 0.9842$) models described well the DR80 adsorption by the IOT, being the reaction rate and maximum adsorption capacity higher at lower pH_0 . In a regeneration experiment, it was possible to desorb almost entirely the DR80 using a NaOH solution. Additionally, the regenerated IOT was able to adsorb the DR80, demonstrating its reusability. In a preliminary assay, the IOT decreased the colour of the textile wastewater sample at pH_0 3. Therefore, the results indicate the potential use of IOT for removing electric-charged pollutants by adsorption, especially anionic ones under acidic conditions.

ARTICLE HISTORY

Received 27 June 2021
 Accepted 17 November 2021

KEYWORDS

Mining waste; environmental remediation; pollution control; organic pollutants; adsorption



Apêndice B

Journal of Environmental Management 311 (2022) 114828



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman

Green synthesis of Fe⁰ nanoparticles using *Eucalyptus grandis* leaf extract: Characterization and application for dye degradation by a (Photo) Fenton-like process

Gustavo Alves Puiatti^{a,*}, Jéssica Passos de Carvalho^b, Antonio Teixeira de Matos^a, Renata Pereira Lopes^b

^a Department of Environmental and Sanitary Engineering, Federal University of Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais, 31270-010, Brazil

^b Department of Chemistry, Federal University of Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, Viçosa, Minas Gerais, 36570-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Green synthesis
Advanced oxidation process
Eco-friendly
Nanoremediation
Pollution control

ABSTRACT

Zero-valent iron nanoparticles (EGnZVI) were synthesized using *Eucalyptus grandis* (EG) leaf extract as a reducing/stabilizing agent. The studied materials (EG leaves, extract and EGnZVI) were characterized using the XRD, FTIR, Raman spectroscopy, SEM, TEM/EDS techniques. The results indicate that several organic compounds, including phenolics, present in the EG leaves were successfully extracted and incorporated into the structure of the material, possibly promoting the capping and stabilization of the formed zero-valent iron particles. The EGnZVI presented low crystallinity, varied size (50–500 nm), approximately spherical shape, and formed aggregates. The EGnZVI were utilized in the removal of the Direct Red 80 (DR80), an azo dye. The effects of the temperature (15–35 °C), initial DR80 concentration (10–250 mg L⁻¹), initial pH (2.5–8.5), the doses of H₂O₂ (0.5–5 mmol L⁻¹) and EGnZVI (0.2–10 mg L⁻¹), and the incidence of UV-light were evaluated. The EGnZVI did not present reactivity towards the DR80 in the absence of H₂O₂. However, in the presence of H₂O₂, the EGnZVI was highly efficient at removing the DR80 at slightly acidic pH₀ values (4 and 5.5). Under these pH₀ conditions, the EGnZVI/Fenton process proved to be more effective than the classic homogenous Fenton. Finally, in the presence of the UV-light, the process was highly efficient throughout the studied pH₀ interval, with increased removal rates. Therefore, the nZVI/Fenton process, using the synthesized material, presents itself as a promising alternative for the degradation of organic pollutants, and the incidence of UV light can considerably improve its efficiency.

Apêndice C

BEST ORAL PRESENTATION AWARD

granted to
Gustavo Alves Puiatti

who presented the work
**Degradation of the Dicamba Herbicide Using Nanoscale Zero-Valent Iron Obtained
by a Green Synthesis Method**

During the **2nd Groundwater Remediation using Nano/biotechnology with focus on the Contaminated Resources in Brazil (GRUN II)**, promoted online by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), part of the Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), jointly with the Teesside University (UK) and the Groundwater Research Center (CEPAS/USP), from June 28 to July 2, 2021.

Campinas, July 2, 2021



Nathaly Lopes Archilha
GRUN Workshop Local Coordinator



Harry Westfahl Junior
LNLS Director



