



Instituto Superior de Engenharia do Porto

**Mestrado em Engenharia Química**  
**Ramo Tecnologias de Protecção Ambiental**

*“Remediação de solos contaminados com  
produtos farmacêuticos – Oxidação / redução  
química”*

Ana Rita de Castro Vidal Pinto

Novembro de 2011

Orientação: Hendrikus Petrus Antonius Nouws

Co-orientação: José Tomás Veiga Soares de Albergaria



**Mestrado em Engenharia Química**  
**Ramo Tecnologias de Protecção Ambiental**

*“Remediação de solos contaminados com  
produtos farmacêuticos – Oxidação / redução  
química”*

Ana Rita de Castro Vidal Pinto

Novembro de 2011

Orientação: Hendrikus Petrus Antonius Nouws

Co-orientação: José Tomás Veiga Soares de Albergaria



## **Agradecimentos**

Ao Professor Hendrikus Nouws e ao Professor Tomás Albergaria pela competência com que orientaram esta minha tese e pelo tempo que generosamente me dedicaram transmitindo-me os melhores e mais úteis ensinamentos, com paciência, lucidez e confiança. Pelo acesso que me facilitaram a uma pesquisa mais alargada e enriquecedora e pelas suas críticas sempre tão atempadas, como construtivas, bem-haja estou-lhes muito, muito grata.

Aos meus companheiros polacos que me ajudaram neste trabalho e em conjunto conseguimos bons resultados.

Sou muito grata a todos os meus familiares pelo incentivo recebido ao longo destes anos. Ao Miguel, aos meus pais e ao meu irmão, obrigada pelo amor, alegria e atenção sem reservas.

O meu profundo e sentido agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização desta dissertação, estimulando-me intelectual e emocionalmente.



## **Resumo**

Actualmente, a poluição do ar, água e solo são problemáticas nas quais se têm centrado diversos estudos. Reduzir ou eliminar a concentração dos diversos poluentes presentes nestes meios é uma meta que se pretende atingir. Neste âmbito, têm sido desenvolvidos diversos estudos e trabalhos, utilizando diversas tecnologias, como químicas e biológicas, de forma a conseguir-se atingir este fim.

Esta tese teve como principal objectivo estudar a remediação de solos contaminados com produtos farmacêuticos recorrendo à oxidação/redução química.

Assim, começou por se estudar a remediação de água contaminada com ibuprofeno, uma vez, que a matriz líquida é mais fácil de estudar que o solo.

Neste âmbito escolheram-se os seguintes reagentes para estudar a descontaminação da água: permanganato de potássio, reagente de Fenton e nanopartículas de ferro zero valente.

Analisando os resultados obtidos nestas análises, verificou-se que o permanganato de potássio não foi capaz de reduzir a concentração de ibuprofeno presente na água. No entanto, o reagente de Fenton e as nanopartículas produzidas a partir do extracto da casca de castanha e do chá conseguem reagir com o ibuprofeno, apresentando taxas de degradação de 90 % e 77 %, respectivamente, nas melhores condições experimentadas.

Com os resultados obtidos, passou-se a analisar solos contaminados com o ibuprofeno, utilizando o reagente de Fenton e as nanopartículas produzidas a partir de um extracto de chá. Verificou-se que estes reagentes conseguiram reduzir a concentração de ibuprofeno presente no solo (areia) para valores residuais, obtendo-se taxas de degradação acima de 95 % após 5 dias de reacção.

Conclui-se que, o objectivo principal desta tese foi cumprido pois foi reduzida, e quase eliminada, a concentração do ibuprofeno presente no solo, recorrendo à oxidação/redução química.





## **Abstract**

Currently, air, water and soil pollution are problems to which several studies have been dedicated. In these studies the reduction of the concentration or the elimination of various pollutants is one of the major goals. Several studies have been developed for this purpose, including various techniques, such as chemical and biological technologies.

The principal objective of this thesis was to study the remediation of soils contaminated with pharmaceutical products using chemical oxidation/reduction.

Initially the remediation of water contaminated with ibuprofen was studied because this liquid matrix is easier to study than the soil.

In this context, the following reagents for the remediation of contaminated water were chosen: potassium permanganate, Fenton's reagent and zero-valent iron nanoparticles.

Analyzing the results obtained in these tests, it was found that potassium permanganate was not able to reduce or eliminate ibuprofen from water. However, Fenton's reagent and zero-valent iron nanoparticles, produced using chestnut peels and tea extracts, were able to react with ibuprofen, presenting degradation rates of 90 % and 77 %, respectively.

Based on these results, soils contaminated with ibuprofen were analyzed using Fenton's reagent and nanoparticles produced using a tea extract. It was found that these reagents were able to reduce the concentration of ibuprofen in the soil (sand) to residual values, resulting in degradation rates above 95% after 5 days.

It is concluded that the main objective of this thesis was achieved because the ibuprofen concentration in the soil was reduced, and almost eliminated, using chemical oxidation/reduction.



## Índice

INTRODUÇÃO .....	21
1. Introdução .....	23
1.1 Solo.....	23
1.2 Contaminantes.....	24
1.3 Ibuprofeno.....	26
1.4 Oxidação química.....	27
1.4.1 Principais oxidantes .....	31
1.4.2 Oxidação química in-situ por permanganato.....	32
1.4.3 Oxidação química in-situ por reagente de Fenton.....	34
1.4.4 Oxidação química in-situ por ozono .....	36
1.4.5 Oxidação química in-situ por persulfato.....	38
1.4.6 Redução química in-situ por nanopartículas.....	39
ENQUADRAMENTO LEGAL.....	41
2. Enquadramento legal.....	43
MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3. Material e métodos.....	47
3.1 Reagentes.....	47
3.2 Equipamento e material.....	48
3.3 Procedimentos de ensaio.....	48
3.3.1 Metodologias analíticas.....	48
3.3.2 Produção de nanopartículas de ferro zero valente .....	49
3.3.3 Ensaio de remediação de soluções aquosas.....	50
3.3.4 Ensaio de remediação de um solo arenoso.....	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
4. Resultados e discussão.....	55
4.1 Ensaio em água.....	55
4.1.1 Oxidação com o permanganato de potássio (água).....	55
4.1.2 Oxidação com o reagente de Fenton (água).....	57
4.1.3 Redução com nanopartículas de ferro zero valente (água).....	58
4.2 Ensaio com areia.....	61
4.2.1 Oxidação com o reagente de Fenton (areia).....	61
4.2.2 Redução com nanopartículas de ferro zero valente (areia).....	62



CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	67
BIBLIOGRAFIA.....	69
Bibliografia .....	71
ANEXOS .....	75
6. Anexos.....	77
6.1 Anexo I – Curvas de calibração .....	77
6.2 Anexo II – Dados experimentais .....	81
6.2.1 Água.....	81
6.2.1.1 Oxidação com o $KMnO_4$ .....	81
6.2.1.2 Oxidação com o reagente de Fenton .....	84
6.2.1.3 Redução com nanopartículas de ferro zero valente .....	87



## Índice de figuras

Figura 1-1: Estrutura do ibuprofeno. [5].....	27
Figura 1-2: Exemplo de uma aplicação <i>in situ</i> . O persulfato de sódio é usado como oxidante e o calor é usado para auxiliar a sua activação. [6].....	29
Figura 1-3: Esquema das diferentes etapas de remediação por nanopartículas.....	40
Figura 3-1: Esquema representativo da coluna onde foi colocada a areia.....	51
Figura 4-1: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=11 na presença de $KMnO_4$ ( $4,00 \times 10^{-5}$ ; $8,00 \times 10^{-5}$ e $2,00 \times 10^{-5}$ M).....	56
Figura 4-2: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=3 na presença de $KMnO_4$ ( $2,00 \times 10^{-4}$ e $3,20 \times 10^{-4}$ M).....	56
Figura 4-3: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=7 na presença de $KMnO_4$ ( $1,20 \times 10^{-4}$ e $2,00 \times 10^{-4}$ M).....	57
Figura 4-4: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 na presença do reagente de Fenton.....	58
Figura 4-5: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 1,2$ ppm) em soluções de pH 3,5; 7 e 12 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto do chá + 5 mL ferro(III) 0,100 M).....	59
Figura 4-6: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 2,4$ ppm) em soluções de pH 5, 7 e 9 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto da casca de castanha + 5 mL de ferro(III) 0,100 M).....	60
Figura 6-1: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=3.....	77
Figura 6-2: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=5.....	78
Figura 6-3: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=7.....	78
Figura 6-4: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=9.....	79
Figura 6-5: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=12.....	79





## Índice de tabelas

<i>Tabela 1-1: Principais propriedades físico-químicas de alguns fármacos. [1].....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 1-2: Oxidantes mais usados e respectivas reacções. ....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4-1: Concentrações de ibuprofeno na areia após 5 dias de reacção com o reagente de Fenton – ensaio 1.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 4-2: Concentrações de ibuprofeno na areia após 5 dias de reacção com o reagente de Fenton – ensaio 2.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 4-3: Concentrações de ibuprofeno obtidas após 5 dias de reacção com as nanopartículas produzidas a partir do extracto de chá com solução de ferro (III) – ensaio 1. ....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 4-4: Concentrações de ibuprofeno obtidas após 5 dias de reacção com as nanopartículas produzidas a partir do extracto de chá com solução de ferro (III) – ensaio 2. ....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 6-1: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=11 na presença de KMnO<sub>4</sub> (4,00×10<sup>-5</sup>; 8,00×10<sup>-5</sup> e 2,00×10<sup>-5</sup> M).....</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 6-2: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=3 na presença de KMnO<sub>4</sub> (2,00×10<sup>-4</sup> e 3,20×10<sup>-4</sup> M).....</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 6-3: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=7 na presença de KMnO<sub>4</sub> (1,20×10<sup>-4</sup> e 2,00×10<sup>-4</sup> M).....</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 6-4: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 onde foi adicionado reagente de Fenton (1,20×10<sup>-3</sup> M Fe<sup>2+</sup> e 1,06×10<sup>-2</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).....</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 6-5: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 onde foi adicionado reagente de Fenton (4,00×10<sup>-4</sup> M Fe<sup>2+</sup> e 3,53×10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).....</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 6-6: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 onde foi adicionado reagente de Fenton (2,00×10<sup>-4</sup> M Fe<sup>2+</sup> e 1,76×10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).....</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 6-7: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 onde foi adicionado reagente de Fenton (4,00×10<sup>-5</sup> M Fe<sup>2+</sup> e 3,53×10<sup>-4</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).....</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 6-8: Evolução da concentração do ibuprofeno (C<sub>0</sub> ≈ 1,2 ppm) numa soluções de pH 3,5 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto do chá + 5 mL ferro(III) 0,100 M).....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 6-9: Evolução da concentração do ibuprofeno (C<sub>0</sub> ≈ 1,2 ppm) numa soluções de pH 7 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto do chá + 5 mL ferro(III) 0,100 M).....</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 6-10: Evolução da concentração do ibuprofeno (C<sub>0</sub> ≈ 1,2 ppm) numa soluções de pH 12 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto do chá + 5 mL ferro(III) 0,100 M).....</i>	<i>89</i>



<i>Tabela 6-11: Evolução da concentração do ibuprofeno (<math>C_0 \approx 2,4</math> ppm) numa solução de pH 5 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto da casca de castanha + 5 mL de ferro(III) 0,100 M).....</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 6-12: Evolução da concentração do ibuprofeno (<math>C_0 \approx 2,4</math> ppm) numa solução de pH 7 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto da casca de castanha + 5 mL de ferro(III) 0,100 M).....</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 6-13: Evolução da concentração do ibuprofeno (<math>C_0 \approx 2,4</math> ppm) numa solução de pH 9 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto da casca de castanha + 5 mL de ferro(III) 0,100 M).....</i>	<i>94</i>



# INTRODUÇÃO



## 1. Introdução

Durante as últimas décadas o impacto da poluição química tem-se centrado, quase exclusivamente, nos poluentes convencionais.

No entanto, o uso crescente de produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal e alguns herbicidas têm sido classificados como contaminantes dos chamados países emergentes. Estes poluentes tornaram-se num novo problema ambiental, que tem despertado grande preocupação entre os cientistas nos últimos anos. No entanto, existe ainda uma falta de conhecimento sobre os riscos que, a longo prazo, podem representar para os organismos, nomeadamente para a saúde humana.

Entre estes poluentes encontram-se os seguintes grupos: fenoxi, que são amplamente empregues na agricultura e na jardinagem para controlar o crescimento de diferentes espécies vegetais indesejáveis em culturas; compostos farmacêuticos, muitas vezes utilizados na preservação da saúde humana e em aplicações veterinárias, filtros para a protecção contra a radiação ultravioleta, empregues em protectores solares para proteger danos na pele devido à exposição solar e em produtos de higiene pessoal, incluindo diversos cosméticos, loções, champôs, batons, etc, e, também nas formulações de produtos têxteis, vernizes, repelentes de insectos [1].

Assim, estes poluentes podem encontrar-se dissolvidos no meio aquoso e nos solos, como consequência de descargas efectuadas nos colectores municipais (no caso de contaminação de meios líquidos) ou aplicações de excreções animais em solos.

### 1.1 Solo

Segundo a definição universal, o solo é a parte superficial móvel da crosta terrestre resultante da transformação da rocha-mãe [2].

A estratégia temática de protecção do solo reconhece o solo como um recurso vital não renovável que desempenha um sem-número de funções chave e essenciais à vida, tais como, ambientais, económicas, sociais e culturais.

É no solo que ocorre a deposição natural de materiais, cobrindo o substrato rochoso, produzida por desintegração e decomposição física e química das rochas, podendo ou não conter matéria orgânica.

Assim, podem identificar-se como principais funções do solo as seguintes [2]:

- Produção alimentar e de biomassa;
- Fonte de matérias-primas minerais;
- Armazenagem, filtração e transformação;
- Habitat e banco de genes;
- Ambiente físico e natural da humanidade;
- Reservatório de carbono;
- Conservação do património geológico e arqueológico.

A contaminação do solo pode resultar da adição de compostos que modificam as suas características naturais, limitando o seu uso, pondo em risco a qualidade das águas superficiais ou subterrâneas, e a saúde pública.

Além da constante contaminação por via humana a que o solo está sujeito, também está sujeito a crescentes pressões naturais, tais como [2]:

- Erosão, salinização e desertificação;
- Diminuição da matéria orgânica;
- Impermeabilização e compactação;
- Deslizamento de terras;
- Contaminação química;
- Diminuição da biodiversidade.

Assim, é de extrema importância estabelecer uma base de trabalho comum para o desenvolvimento de políticas e de legislação que defendam o solo da degradação, e, que, promovam a sua recuperação e uso sustentável enquanto suporte da actividade humana e dos ecossistemas [2].

## **1.2 Contaminantes**

Os principais contaminantes do solo são os compostos resultantes de derrames de fuel, metais pesados (resultantes de efluentes de minas, instalações de combustão, transportes), solventes, hidrocarbonetos clorados, fenóis, agentes desengordurantes, agentes de



polimerização, compostos orgânicos persistentes (resultantes do gás e processos de combustão incompletos) e explosivos (resultantes de actividades militares) [3].

A acumulação destes poluentes pode causar efeitos adversos na saúde humana e dos animais. Um grande número destes poluentes, assim como, produtos farmacêuticos, incluindo sulfonamidas, tetraciclinas, hormonas ou drogas anti-inflamatórias têm sido detectados em diferentes matrizes, como por exemplo, carne, leite ou água. As sulfonamidas são utilizadas como reagentes bacteriostáticos para tratamento de seres humanos (inibição da síntese de ácido fólico em bactérias) e, como promotores de crescimento em animais [3]. Tetraciclinas são antibióticos de amplo espectro, devido às propriedades bacteriostáticas são muito populares no tratamento de muitas infecções bacterianas, tais como infecções do trato urinário, acne, gonorreia, entre outros [3].

As hormonas naturais, ou sintéticas são utilizadas como antitérmicos para reduzir inflamações. Devido à sua alta degradabilidade e baixa solubilidade, estes fármacos polares merecem uma atenção especial. No que diz respeito à análise da água, estudo anterior demonstrou que estes compostos são apenas parcialmente eliminados durante a coagulação [3]. Na tabela 1-1 estão apresentados os principais parâmetros físico-químicos para a determinação quantitativa, por cromatografia líquida com um detector de espectrometria de massa (LC-MS), neste estudo. Dada a baixa concentração do analito encontrado nas amostras de água foi necessário fazer uma pré-concentração por extracção em fase sólida antes da análise. Concluiu-se que os adsorventes de fase reversa não são os adequados para moléculas mais polares ou ionizadas, tais como, o ibuprofeno, sulfonamidas ou tetraciclinas.

Tabela 1-1: Principais propriedades físico-químicas de alguns fármacos [3]. (IBU: ibuprofen; DCL: diclofenac; E1: estrone; E2: 17- $\beta$ -estradiol; EE2: 17- $\alpha$ -ethinyl estradiol; STZ: sulfathiazole; SMT: sulfamethazine; SMX: sulfamethoxazole; SDM: sulfadimethoxine; T: tetracycline; OTC: oxytetracycline)

Analyte	pK <sub>a</sub> 's	Log K <sub>ow</sub>	r <sup>2</sup>	Linearity (ng L <sup>-1</sup> )	LOD (LOQ) ng L <sup>-1</sup>
IBU	4.9	4	0.9998	1–5000	0.3 (1.0)
DCL	4.1	4.5	0.9991	1–100	0.3 (1.0)
E <sub>1</sub>	10.7	3.7	0.9995	1–100	0.3 (1.0)
E <sub>2</sub>	10.7	4.1	0.9987	1–100	1.0 (3.0)
EE <sub>2</sub>	10.2	4.5	0.9996	1–100	2.0 (6.0)
STZ	2.0; 7.1	0.7	0.9991	1–100	0.3 (1.0)
SMT	2.1; 7.5	0.9	0.9970	1–100	0.3 (1.0)
SMX	1.8; 5.6	0.9	0.9995	1–100	0.3 (1.0)
SDM	2.1; 6.1	1.6	0.9992	1–100	0.3 (1.0)
T	3.3; 7.8; 9.6	-1.3	0.9996	1–100	0.3 (1.0)
OTC	3.2; 7.5; 8.9	-3.6	0.9979	1–100	0.3 (1.0)

Estes produtos químicos foram detectados no ambiente, em água, numa gama de concentrações de 1 ng/L a 1 g/L, dependendo do tipo de amostra, localização geográfica, entre outros factores [3].

Um outro método utilizado nestas análises é a cromatografia gasosa, no entanto, esta metodologia requer uma análise demorada, uma vez que, muitos contaminantes ambientais são polares, têm baixa volatilidade, são termicamente sensíveis, e, alguns são pouco adequados para a derivatização. Isto levou a uma utilização mais ampla da LC-MS, pois, tem capacidade de efectivamente analisar estes tipos de moléculas [4].

Contudo, o conhecimento sobre o destino final de produtos farmacêuticos no ambiente ainda é muito limitado.

Consequentemente, há uma crescente necessidade de desenvolver metodologias analíticas, que permitam uma resposta rápida, sensível e selectiva, na determinação destes poluentes presentes em amostras ambientais em concentrações residuais.

Já estão disponíveis várias metodologias de análise para a determinação de algumas classes particulares destes compostos em águas superficiais e efluentes.

Na verdade, as metodologias analíticas são ferramentas necessárias para fornecer um conhecimento confiável e mais amplo sobre a ocorrência, bem como o acompanhamento da remoção, a partição e o destino final destes poluentes no meio ambiente.

As análises de vários grupos de compostos com características físico-químicas bastante diferentes requerem um compromisso na selecção das condições experimentais, que nalguns casos, não significa obter o melhor desempenho para cada um dos compostos.

### **1.3 Ibuprofeno**

A síntese de produtos farmacêuticos é de extrema importância, uma vez que, estes produtos são amplamente utilizados, quer em animais, quer em humanos.

A presença destes contaminantes em ambientes aquáticos e terrestres tem provocado grandes danos ao nível da fauna e da flora.

O ibuprofeno (IBP) é um dos analgésicos mais comuns e mais utilizado, tem propriedades de compressão pobres e tem estrutura hidrofóbica, sendo a sua morfologia influenciada pela polaridade do solvente [5].

O ibuprofeno é amplamente utilizado, com mais de setenta milhões de prescrições anuais em todo o mundo, como anti-inflamatório e antipirético especialmente no tratamento da febre, cefaleia, dores musculares, artrite e dores de dentes [6].

Actualmente, estima-se que a concentração de IBP no ambiente situa-se entre 10 ng/L a 169 mg/L [6].

Estudos recentes confirmaram a presença de IBP em efluentes de águas residuais, no entanto, as rotas domésticas foram identificadas como as principais vias de contaminação em ambientes aquáticos por IBP. A poluição industrial ocorre devido à descarga de efluentes não tratados das empresas farmacêuticas. Portanto, o IBP e os seus produtos metabolizados podem entrar nos ambientes aquosos através do tratamento de esgotos das fábricas.

Por vezes, os metabolitos formados são mais prejudiciais do que os compostos originais. Assim, o tratamento desses efluentes é importante antes de descarregá-los para o ecossistema.

Na figura 1-1 está representada a estrutura do IBP.

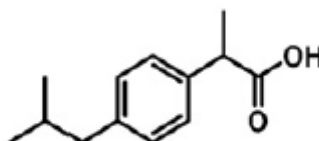


Figura 1-1: Estrutura do ibuprofeno. [7]

## 1.4 Oxidação química

Uma das técnicas que permite a eliminação / redução da concentração de alguns poluentes no meio ambiente é a oxidação química.

Por volta de 1930, fizeram-se os primeiros tratamentos *ex-situ* em sistemas para remoção de contaminantes orgânicos do solo ou água subterrânea. Nesta técnica o material contaminado a ser tratado é removido do seu local de origem. A oxidação química *in-situ* originou desta tecnologia [8].

A oxidação química de compostos orgânicos é a parcial ou completa conversão destes compostos em dióxido de carbono e água sem a presença de microrganismos. No caso de uma oxidação parcial, os compostos originais podem ser parcialmente oxidados a substâncias mais biodegradáveis como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos [8].

A oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré tratamento, aumentando a biodegradabilidade ou toxicidade de certos efluentes, sendo estes então reencaminhados para outros tratamentos, como o biológico.

A oxidação química pode ser *in-situ* ou *ex-situ*.

A oxidação química *in-situ* consiste na injeção de oxidantes químicos no solo, de forma a reduzir/eliminar a concentração dos contaminantes. Esta técnica tem o potencial de alcançar grandes reduções de concentração e fluxo de massa num curto espaço de tempo, estando vários aspectos em fase de desenvolvimento. Estes incluem [8]:

- Desenvolvimento de novos agentes oxidantes que são mais seguros / mais fáceis de manusear, como p.ex. peróxidos sólidos ( $MgO_2$ ,  $CaO_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $3H_2O_2$ );
- Desenvolvimento de novos meios de activação, como quelatos de ferro, por serem mais eficazes no aquecimento;
- A activação de persulfato de ocorrência natural é outra alternativa promissora, mas as suas aplicações em campo ainda são escassas;
- Outro aspecto está dirigido para a reacção de radicais específicos que são mais reactivos com contaminantes específicos e menos reactivos para a matéria inorgânica natural;
- Estratégias de tratamento, onde um tipo de pré-tratamento é utilizado para otimizar a acção do oxidante, ou, o pós-tratamento, usado como uma etapa de polimento (muitas vezes de biorremediação).

A oxidação química *in-situ* pode ser usada em combinação com outras tecnologias para aumentar a eficiência de um tratamento. De facto, 74% dos locais de estudo para o desenvolvimento desta tecnologia usaram uma abordagem de cadeia de tratamentos. Em alguns testes realizados com tratamentos em cadeia, foram atingidas reduções de concentrações superiores a 90%. Esta técnica pode ser combinada com outras, como por exemplo [8]:

- tecnologias que permitem reduzir a massa de contaminante a ser tratada e evitar a recontaminação do aquífero por infiltração;
- após o tratamento térmico de forma a rentabilizar a activação de persulfato;
- com a introdução de um tensoactivo a fim de aumentar a solubilidade dos contaminantes absorvidos;
- com o fracturamento hidráulico ou pneumático no solo;

- com uma posterior biorremediação natural. Isso pode ajudar a obter um custo da remediação eficaz, limitando a quantidade de área e período de aplicação dos reagentes oxidantes no subsolo.

Estudos recentes têm mostrado que a inibição causada pela oxidação química *in-situ* sobre os microrganismos nos aquíferos é apenas temporária, e, os processos de biodegradação podem retomar logo após o uso da oxidação química [8]. Tsitonaki et al. estudou os efeitos do persulfato activado por calor sobre os microrganismos do solo e constatou que embora o número de células vivas não fosse afectado em concentrações até 10 g/L, a actividade microbiana foi inibida. [9] Foi demonstrado que a biodegradação aeróbia decresceu em colunas de solo, e, poderia recuperar após o tratamento com persulfato activado por calor (30 g/L). Os processos aeróbios recuperam mais rapidamente porque são favorecidos pelas condições pós-tratamento [9].

Como conclusão, pode dizer-se que, a oxidação química *in-situ* é uma tecnologia viável para a remediação de solos e águas subterrâneas. Nos últimos anos, o desenvolvimento contínuo de novas metodologias e aplicações de campo têm ajudado a aumentar e ultrapassar algumas das limitações desta técnica [8].

A Figura 1-2 mostra uma aplicação conceptual da oxidação *in situ*, onde o oxidante é injectado no subsolo recorrendo a uma sonda e activado pelo uso de calor.

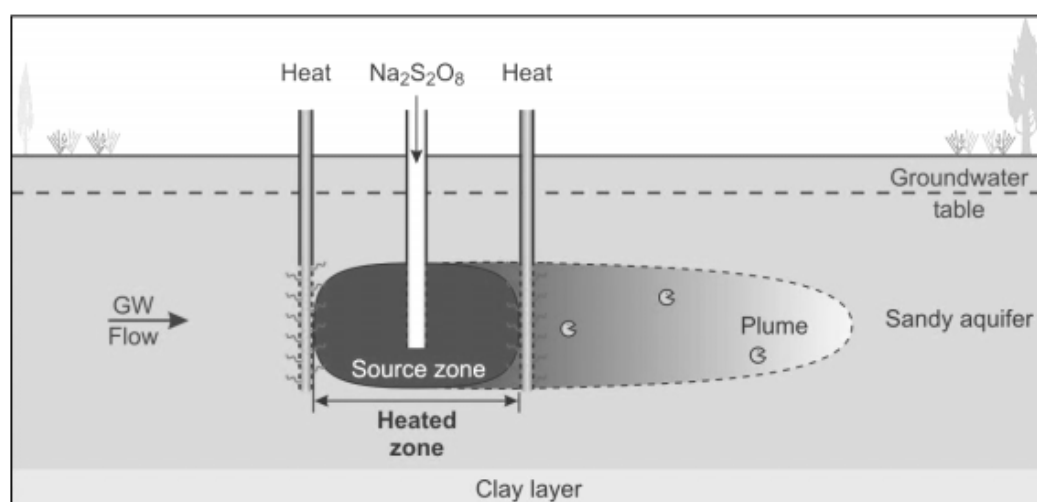


Figura 1-2: Exemplo de uma aplicação *in situ*. O persulfato de sódio é usado como oxidante e o calor é usado para auxiliar a sua activação (adaptada de [8]).

A amplitude de aplicação dos oxidantes para a transformação favorável dos contaminantes da água e do solo é grande. Isto é, muitos contaminantes ambientais podem reagir com os oxidantes. Portanto, é possível aplicar a uma ampla gama de classes de contaminantes o

tratamento oxidativo químico. As misturas de contaminantes podem requerer tratamento envolvendo a aplicação sequencial de tecnologias para alcançar o objectivo do tratamento. A oxidação química pode ser implementada sob uma variedade de aplicações, ou seja, quer nas zonas saturadas ou insaturadas do solo, ou, eventualmente, acima do solo, e sob uma variedade de ambientes hidrogeológicos.

A oxidação química é um processo no qual o estado de oxidação de uma substância aumenta. O oxidante é reduzido ao aceitar electrões libertados a partir da transformação (oxidação) do alvo. A oxidação de outras espécies não esperadas, incluindo compostos inorgânicos reduzidos, envolve também a perda de electrões, no entanto, o principal alvo durante oxidação química envolve produtos químicos orgânicos.

A oxidação de compostos orgânicos pode incluir adição de oxigénio, remoção de hidrogénio, e / ou remoção de electrões com ou sem a remoção de protões. O principal objectivo da oxidação química é transformar as espécies químicas indesejáveis em espécies com menor toxicidade.

Em sistemas de tratamento oxidativo, podem potencialmente ocorrer diversos processos, incluindo reacções ácido-base, oxidação-redução, precipitação, fenómenos de adsorção-dessorção, dissolução, hidrólise, troca iónica, etc. Muitas vezes, são necessárias inúmeras reacções para alcançar produtos finais inócuos, e muitos dos intermediários da reacção nunca são identificados [8].

Existem vantagens e desvantagens na aplicação desta técnica [8].

Vantagens:

- Aplicável a uma ampla gama de contaminantes;
- Os contaminantes são destruídos *in-situ*;
- O tratamento *in-situ* pode reduzir os custos quando comparados com outras tecnologias;
- O calor de reacção aumenta a transferência de massa, as taxas de reacção e actividade microbiana;
- Custo competitivo relativamente a outras tecnologias;
- O tratamento é relativamente rápido.

Desvantagens:

- Curta persistência de alguns oxidantes, devido às rápidas taxas de reacção no subsolo;
- Questões de saúde e de segurança relativas à manipulação de oxidantes fortes;
- Mobilização de potenciais contaminantes.

### 1.4.1 Principais oxidantes/redutores

Os oxidantes/redutores mais comuns incluem ozono ( $O_3$ ), cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) e ferro (reagente de Fenton), persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), água supercrítica, permanganato ( $MnO_4^{2-}$ ) e nanopartículas de ferro zero valente. Actualmente existem também combinações destes oxidantes com radiação ultravioleta [8].

O tipo e a forma física do oxidante indica a manipulação de materiais, em geral, e, os requisitos de injeção. A persistência do oxidante é importante pois afecta o tempo de contacto para o transporte advectivo e difusivo, por exemplo, é possível o permanganato persistir por longos períodos de tempo em materiais de baixa permeabilidade e percorrer longas distâncias através de meios porosos.

A oxidação química *in-situ* por permanganato está mais desenvolvida que a oxidação química *in-situ* recorrendo a outros oxidantes. O uso de permanganato em oxidação química *in-situ* aplica-se a uma diversidade de contaminantes bem como a várias condições de campo, porém a investigação e o desenvolvimento adicionais são absolutamente necessários.

A oxidação química *in-situ* recorrendo ao reagente de Fenton foi implantada numa grande variedade de abordagens e envolve a utilização de peróxido de hidrogénio e ferro. Em geral, esta técnica envolve inúmeros intermediários reactivos e mecanismos.

O ozono é um forte oxidante que tem sido utilizado no subsolo, mas numa aplicação mais limitada do que com o permanganato e o reagente de Fenton.

Na tabela 1-2 apresenta-se uma visão geral dos diferentes agentes oxidantes e as semi-reacções de redução envolvidas [8].



Tabela 1-2: Oxidantes mais usados e respectivas reacções [8].

Oxidant	Reactions	Potential (V)
Hydrogen peroxide (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	$H_2O_2 + H^+ + e^- \rightarrow OH^- + H_2O$	1.78
Catalyzed hydrogen peroxide (Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + OH^-$	2.8
Ozone (O <sub>3</sub> )	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$ $O_3 + OH^- \rightarrow O_2 + HO_2^\bullet$	2.07
Persulfate (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ or $S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} \text{ (or heat)} \rightarrow 2SO_4^{\bullet -} + 2Fe^{3+}$	2.01
Activated persulfate (SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup> )	$2SO_4^{\bullet -} + 2H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + 2OH^\bullet$	2.6
Permanganate (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 \text{ (s)} + 2H_2O$	1.68

Para a oxidação química ser uma técnica viável em relação a outras tecnologias, é necessário controlar as condições específicas do local, em conjunto com as características específicas do oxidante.

#### 1.4.2 Oxidação química *in-situ* por permanganato

A oxidação química *in-situ* por permanganato ocorre na maioria das condições ambientais e pode ser aplicada em solos com pH entre 3,5 e 12. Em condições ácidas (pH <3,5) o manganês pode estar presente em solução com diferentes estados oxidativo (+2, +4, +7). Além disso, sob condições altamente alcalinas, o Mn pode estar presente como Mn(VI). Embora o MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oxide uma grande variedade de contaminantes, há notáveis exceções para os compostos que são recalcitrantes, incluindo 1,1,1-tricloroetano (TCA), 1,1-dicloroetano (DCA), tetracloroeto de carbono (CT), clorofórmio (CF), cloreto de metileno (MC), clorobenzeno (CB), benzeno, alguns pesticidas, PCBs, e outros [8].

A taxa de oxidação do metil-terc-butil-eter (MTBE) pelo KMnO<sub>4</sub> é de 2:58 o que demonstra uma oxidação lenta, indicando que a oxidação por KMnO<sub>4</sub> limita a aplicabilidade do processo [8].

A persistência no interior do solo é proporcional à concentração de MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> podendo persistir no subsolo durante meses. No entanto, a persistência varia de acordo com a concentração e



o volume de oxidante injectado e do local onde é aplicado. Permite uma penetração mais profunda do oxidante em materiais do aquífero [8].

Os reagentes não-alvo incluem, principalmente, matéria orgânica e espécies químicas reduzidas (p.ex. ferro).

A precipitação de  $\text{KMnO}_4$  em tanques de mistura, ou no subsolo, pode ocorrer com  $\text{KMnO}_4$  em elevada concentração e em baixas temperaturas.

A densidade de soluções de permanganato é, muitas vezes, maior que a da água (1,00 g / ml). Por exemplo, o  $\text{KMnO}_4$  é, geralmente, injectado como solução 2-4%, que tem uma densidade de 1,02 a 1,04 g / mL, respectivamente. O que facilita o transporte vertical do oxidante, tanto em meios porosos como fracturados, e aumenta a distribuição e contacto entre oxidantes e contaminantes. Este mecanismo de transporte tem sido documentado em vários estudos de campo [8].

Impacto do  $\text{MnO}_2$ :

O principal impacto negativo deste composto é a sua acumulação, podendo interferir com a transferência de massa, e a redução da permeabilidade. Além disso, a distribuição não uniforme de  $\text{MnO}_4^{2-}$  também contribui à acumulação não-uniforme de  $\text{MnO}_2$ . A redução da permeabilidade também pode ser atribuída a partículas existentes no fluido injectado e/ou produção de gás. Além disso, algumas misturas de  $\text{MnO}_4$  têm alto teor de sílica, por isso, injectar grandes volumes de soluções oxidantes pode resultar na acumulação de sólidos ( $\text{MnO}_2$ , silicatos) [8].

As diferenças de temperatura entre a solução no aquífero e o  $\text{KMnO}_4$  podem resultar na precipitação de  $\text{KMnO}_4$ . É necessária energia para alcançar a dissolução de  $\text{KMnO}_4$  através da mistura antes da injeção. Se a agitação aplicada no processo de mistura é muito baixa ou por tempo insuficiente, deverá dissolver-se completamente o sólido. A acumulação de partículas sólidas de  $\text{KMnO}_4$  pode causar perda de permeabilidade [8].

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um subproduto da oxidação e mineralização de produtos químicos orgânicos. Em estudos já efectuados, demonstrou-se que a permeabilidade diminuiu devido à precipitação de  $\text{MnO}_2$  e formação de  $\text{CO}_2$ . Portanto, a acumulação de  $\text{CO}_2$  pode resultar num bloqueio do fluxo de água no solo e redução de permeabilidade. O aumento da permeabilidade devido à dissolução de  $\text{CO}_2$  e  $\text{KMnO}_4$  indicam que os mecanismos responsáveis para a redução da permeabilidade são reversíveis. A redução da permeabilidade pode ser evitada durante a oxidação química *in-situ* por filtração de fluídos, selecção de  $\text{KMnO}_4$  com baixo teor de silicato, e, garantir a mistura adequada de  $\text{KMnO}_4$ . A injeção de reagentes químicos (orgânicos e ácidos inorgânicos, EDTA) no aquífero

enriquecido com  $\text{MnO}_2$  poderia dissolver o  $\text{MnO}_2$  na solução e reduzir o impacto negativo (de acumulação) de  $\text{MnO}_2$  [8].

### 1.4.3 Oxidação química in-situ por reagente de Fenton

Em geral, a oxidação química em sistemas de tratamento recorrendo ao reagente de Fenton é mais complexa do que a do permanganato. Isto é atribuído principalmente aos inúmeros intermediários existentes nas reacções, e, aos vários parâmetros que afectam directa e indirectamente o reagente de Fenton originando novas reacções [6].

São necessários estudos para quantificar os mecanismos de reacção, esclarecer questões técnicas, e otimizar o processo de tratamento. A reacção de Fenton clássica envolve especificamente a reacção entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe(II)}$ , formando o radical hidróxido ( $\text{OH}^\cdot$ ) e  $\text{Fe(III)}$  e iões hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ). O  $\text{Fe(III)}$  reage com  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzindo  $\text{Fe(II)}$ . Esta sequência de reacções, em geral, continua a ocorrer até o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ser totalmente consumido.

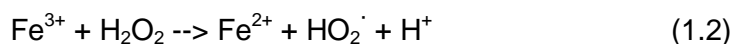
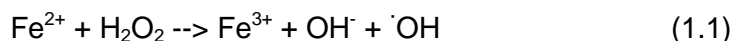
Os processos de aplicação de peróxido de hidrogénio dividem-se em três categorias distintas [10]:

- Aplicações simples, com injeção directa de peróxido;
- Processos avançados de oxidação, com a formação de radicais hidróxilo sem a presença de catalisadores metálicos (por exemplo, com utilização de ozono ou radiação ultravioleta);
- Catalíticas, onde se enquadra o Reagente de Fenton, e que compreendem o recurso a um catalisador metálico.

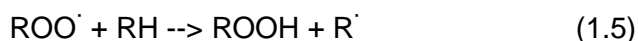
Há mais de um século, H.J.H. Fenton descobriu que usando um catalisador de ferro e peróxido de hidrogénio muitas moléculas orgânicas poderiam ser facilmente oxidadas, em equipamento simples a pressão e temperatura normais [10].

Trabalhos posteriores levaram à descoberta do mecanismo de reacção presente. O poder oxidativo do reagente de Fenton provém da divisão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{OH}^-$  e radicais  $\text{OH}^\cdot$  (cuja reactividade é apenas ultrapassada pela Fluorina), em meio ácido, sendo o passo chave do processo a formação destes radicais.

Foi teorizado um conjunto de reacções que levam à formação de radicais hidroxilo e recuperação do ferro:



Dando-se então o ataque por parte do radical hidroxilo a um composto orgânico RH qualquer:



Esta reacção deve ocorrer a pH entre 2 a 6, de modo a que o Fe (III) fique em solução, em vez de precipitar como hidróxidos férricos,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{FeOOH}$ , o que acontece a um pH superior. Esta propriedade é utilizada, no entanto, para remover o ferro do efluente final, através da sua precipitação em lamelas de hidróxido de ferro, permitindo a sua reutilização. Existe um grande número de compostos passíveis de oxidação por Fenton, onde se incluem ácidos, álcoois, aromáticos, aminas, etérs, cetonas, corantes, e vários compostos inorgânicos.

Existe, no entanto, um conjunto de compostos, que não se conseguem oxidar utilizando o reagente de Fenton, nomeadamente alguns ácidos orgânicos.

O peróxido de hidrogénio é um metabolito natural de muitos microrganismos, que o decompõem em oxigénio e água. É também formado em pequenas quantidades pela acção da luz solar sobre a água, sendo já um constituinte dos meios naturais. Assim a sua utilização não possui os problemas de resíduos químicos associados geralmente a outros oxidantes. De referir, no entanto, que a catalise por ferro leva à produção de lamelas de hidróxido de ferro, que necessitarão de posterior tratamento. Devido a este facto se tem aprofundado os estudos sobre a utilização de radiação ultravioleta como catalizador, o que implicaria a não existência de resíduos [10].

Variáveis do processo:

As principais variáveis do processo são a quantidade de ferro, de peróxido de hidrogénio e a razão entre os dois ( $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ ), a concentração de substrato, a temperatura e o pH.

Mediante estudos realizados com vários compostos, o aumento da concentração de ferro leva a um aumento da velocidade de remoção de poluentes até um máximo onde a adição de mais ferro não tem efeito na velocidade.

É recomendada a presença de algum ferro inicial na solução, de modo a permitir um tempo de reacção razoável.

A reacção é altamente exotérmica, mas é também favorecida pelo aumento de temperatura. Para valores superiores a 40-50 °C o  $H_2O_2$  decompõe-se rapidamente em água e oxigénio, diminuindo em muito a eficiência do processo. Assim, a gama óptima para a maioria das aplicações será entre 20 a 40 °C [10].

O método mais usual de avaliação da reacção (e do seu término) consiste na medição do potencial redox do meio. O consumo de radicais hidroxilo leva a uma diminuição do potencial redox. Quando a reacção tiver terminado, a acumulação destas radicais no meio levará a um aumento deste potencial.

O acompanhamento da temperatura poderá também ser um método de determinar o fim da reacção para substratos concentrados, pois sendo uma reacção exotérmica, a estabilização de temperatura indicará o fim desta.

Uma outra possibilidade de acompanhamento será por métodos de fluorescência. Faz-se uma detecção dos radicais livre no meio por reacção com ácido benzóico e detecção em fluorímetro. [10]

#### **1.4.4 Oxidação química *in-situ* por ozono**

O ozono é um gás e um oxidante forte, sendo a sua solubilidade relativamente baixa e dependente da temperatura e da pressão parcial de ozono na fase gasosa [12].

A decomposição é muito mais rápida na fase aquosa que na fase gasosa, devido à forte catalise da reacção pelo ião hidróxido ( $OH^-$ ). Por exemplo, o tempo de meia-vida típico de ozono gasoso e aquoso (pH=7), a 20 °C, é de três dias e 20 minutos, respectivamente. Estes valores são baseados apenas na decomposição térmica. A decomposição aumenta com o aumento da temperatura e é catalisada por várias substâncias, incluindo bases sólidas, metais, óxidos de carbono e humidade na fase gasosa. Dependendo da reactividade e da concentração dos reagentes, temperatura e pH, a persistência do ozono no ambiente e o grau de oxidação de contaminantes varia significativamente [12]. A instabilidade do ozono requer que seja gerado no local. Isso é feito usando um processo simples, um gerador eléctrico que produz ozono a partir do oxigénio presente no ar. Ar, ar seco, ou oxigénio é atraído para um gerador de ozono que está carregado com alta tensão

ou radiação ultra-violeta, onde as moléculas de oxigénio são divididas em átomos de oxigénio que reagem rapidamente para formar  $O_3$ , ar e  $O_2$  puro [12].

É necessária a compressão de  $O_3$  para injectar o oxidante sob pressão. Nesta condição, as vedações hidráulicas e outros materiais utilizados na reparação de equipamentos devem ser compatíveis para suportar o oxidante. Os materiais utilizados para transportar o ar injectado são: o teflon e o aço inoxidável 316 [12].

A transferência de massa de compostos orgânicos voláteis da fase aquosa para a fase gasosa ocorre por difusão muito perto dos canais de ar a uma rápida taxa em relação à remoção de água em regiões saturadas. A baixa quantidade de  $O_3$  no conteúdo de ar injectado e a abundância de reagentes não desejados contribuem para o que o processo seja ineficiente.

Devido às baixas concentrações de  $O_3$  dissolvido nas águas subterrâneas e o transporte deficiente de bolhas de  $O_3$ , a chegada de  $O_3$  à zona saturada é demorada. A concentração de  $O_3$  na água subterrânea pode ser usada para avaliar o raio de influência de  $O_3$  injectado.

O teor de água, a matéria orgânica e os metais no solo são factores de grande influência no transporte de  $O_3$  em meios porosos insaturados.

O aumento do teor de água no solo provoca um aumento de  $O_3$  devido à dissolução em água.

Este oxidante apresenta vantagens e desvantagens [12].

Vantagens:

- O ozono reage com muitos, mas não com todos os contaminantes ambientais importantes;
- Vantagens de ozonização *in-situ* na zona insaturada em relação à zona saturada incluem: maiores concentrações de  $O_3$  podem ser injectadas, o  $O_3$  é mais estável em gás do que em água, o transporte por difusão é maior, e, podem ser alcançadas velocidades mais altas;
- A co-injecção e reacção de  $H_2O_2$  e  $O_3$  pode formar um oxidante forte.

Desvantagens:

- O  $O_3$  tem um tempo de retenção curto no subsolo, pois reage rapidamente com uma ampla gama de espécies indesejadas (minerais, matéria orgânica);
- O  $O_3$  tem uma solubilidade relativamente baixa na água e é altamente vulnerável a um curto-circuito hidráulico como um gás na zona não saturada;

- O transporte e distribuição de  $O_3$  (g) na zona saturada ocorre a distâncias muito curtas a partir do canal de gás que se forma que na superfície;
- Os orgânicos voláteis e o  $O_3$  representam uma ameaça para a saúde humana, a recolha das emissões voláteis (off-gás), utilizando um sistema de extracção de vácuo pode ser necessária para minimizar as vias de potencial exposição.

#### 1.4.5 Oxidação química *in-situ* por persulfato

O persulfato é o mais recente oxidante a ser utilizado na oxidação química *in-situ*. Os sais de persulfato dissociam-se em soluções aquosas para libertar o anião persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ). O  $S_2O_8^{2-}$  é um oxidante forte e pode reagir com muitos contaminantes ambientais, e, pode ainda ser catalisado com vários reagentes para formar o radical sulfato ( $SO_4^{\cdot-}$ ), um antioxidante mais poderoso. A catálise de  $S_2O_8^{2-}$  a  $SO_4^{\cdot-}$  pode ser obtida a uma temperatura moderada (35 a 40 °C), com o ferro (II), através de radiação ultravioleta, com compostos básicos (ou seja, pH elevado), ou com  $H_2O_2$ . A formação de  $SO_4^{\cdot-}$  pode iniciar a formação de OH e uma série de radicais e reacções em cadeia podem ser transformadas [12].

O persulfato de sódio ( $Na_2S_2O_8$ ) é uma das formas utilizada na oxidação química *in-situ*. O persulfato é mais estável no subsolo que o  $H_2O_2$  e que o  $O_3$ , e, pode persistir no subsolo durante semanas. Estas características fazem do persulfato um oxidante atraente porque persiste na subsuperfície, pode ser injectado em altas concentrações, pode ser transportado em meios porosos, e, vai ser conduzido por difusão em materiais de baixa permeabilidade [12].

Em geral, quando termicamente assistida, a oxidação de persulfato é rápida, e elevando a temperatura do material do aquífero e do solo, é tecnicamente viável, no entanto, a viabilidade económica ainda não foi estabelecida. Os métodos utilizados para aumentar temperatura em sistemas de subsuperfície incluem a rádio frequência e injeção de vapor.

Liang et al. (2001) estudou a hipótese de que o persulfato de sódio (sendo um oxidante bastante forte, à temperatura ambiente) poderia ter um papel importante na oxidação do solo orgânico. A destruição da matéria orgânica do solo é importante, pois irá diminuir a quantidade de oxidante natural do solo, permitindo que o oxidante possa ser usado de forma mais eficiente para os contaminantes alvos [13].

Este oxidante apresenta vantagens e desvantagens [12].

Vantagens:

- O persulfato é mais estável no subsolo que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e que o  $\text{O}_3$  e os radicais intermediários,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , são mais estáveis que o OH. Isto conduz a uma menor transferência de massa e limitações no transporte;
- O persulfato não parece reagir tão prontamente com a matéria orgânica do solo como o permanganato.

Desvantagens:

- A oxidação química *in-situ* que envolve o persulfato é uma tecnologia emergente, havendo poucos relatos de estudos de escala de campo;
- A falta de informações relacionadas com a química fundamental e aplicações em sistemas subsuperficiais sugere que há também uma limitada infra-estrutura de conhecimento e experiência. Esta limitação / desvantagem irá diminuir com o tempo baseada numa investigação fundamental e aplicada;
- São necessários catalisadores na reacção de persulfato para produzir o radical sulfato;
- Provavelmente haverá dificuldades em alcançar a melhor combinação de reagentes no subsolo, devido à falta de ocorrência natural, e devido à diferença no comportamento de transporte de estes reagentes após a injeção;
- O  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  é mais caro que o  $\text{KMnO}_4$  e que o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### **1.4.6 Redução química *in-situ* por nanopartículas**

Actualmente, o avanço no desenvolvimento de métodos de produção de nanopartículas tem sido notório.

Como consequência, tem-se verificado um crescimento na fabricação de novos produtos, utilizando nanoestruturas como base, cujas aplicações se verificam, principalmente, no sector da saúde e das ciências da vida, produtos químicos, tecnologias energéticas e ambientais, construção, segurança, indústria de alimentos e têxtil.

As nanopartículas também têm sido bastante utilizadas em técnicas de remediação ambientais.

A sua morfologia, composição e tamanho, altera-se à medida que evoluem no ambiente, e, é graças a esta propriedade que interagem com os compostos presentes no meio em que estão inseridas. Assim, em ambientes biológicos, os efeitos tóxicos das nanopartículas não

dependem só das propriedades morfológicas iniciais, como também, da evolução físico-química no ambiente [14].

A nanoremediação tem o potencial de reduzir para níveis bastante baixos, ou, eliminar os contaminantes no solo, evitando o uso de tratamentos complementares. Tal facto pode explicar-se devido à dimensão reduzida das nanopartículas, o que, por exemplo, em solução permite uma elevada mobilidade.

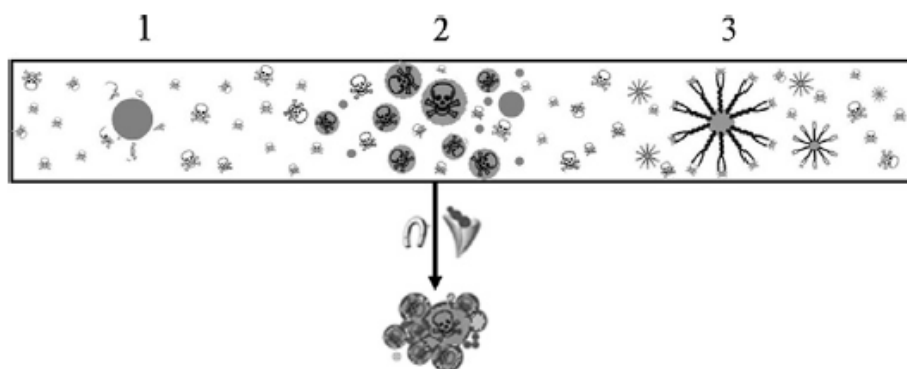


Figura 1-3: Esquema das diferentes etapas de remediação por nanopartículas (adaptada de [14]).

Na Figura 1-3 está representado um esquema onde se pode verificar como actuam as nanopartículas nas técnicas de remediação:

- 1) Degradação dos contaminantes *in-situ*, pelas nanopartículas;
- 2) Absorção dos contaminantes pelas nanopartículas;
- 3) Conjugação das nanopartículas com outras moléculas, como por exemplo, ciclodextrinas para absorverem poluentes orgânicos persistentes. [14]

Actualmente, a utilização de nanopartículas para técnicas de remediação em solos ainda é uma tecnologia considerada preliminar, uma vez, que ainda se estão a desenvolver os primeiros estudos.

Esta técnica baseia-se na interacção física entre as nanopartículas e os poluentes presentes no solo.



# ENQUADRAMENTO LEGAL



## 2. Enquadramento legal

Actualmente, em Portugal, não existe nenhuma legislação específica que imponha algum valor ou limite referente aos contaminantes presentes no solo, embora esteja para breve a publicação dessa legislação.

Assim, na ausência de legislação específica portuguesa ou comunitária, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) recomenda a adopção das normas do Estado Ontário (Canadá) [15]:

- Guidelines for use at contaminated sites in Ontario: este documento define o guia para o uso de solos contaminados no Estado Ontário;
- Guidance on sampling and analytical methods for use at contaminated sites in Ontario: este documento fornece a orientação sobre uma vasta gama de métodos de amostragem, analíticos e de avaliação.

No entanto, no ano 2008 foram publicados dois decretos-lei que visam definir quais as responsabilidades dos operadores na gestão dos resíduos.

Assim, no dia 5 de Setembro de 2006 foi publicado em Portugal o Decreto-Lei n.º 178/2006. Este Decreto-Lei estabelece o regime geral da gestão de resíduos, e, aplica-se às operações de gestão de resíduos, compreendendo toda e qualquer operação de recolha, transporte, armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos, bem como às operações de descontaminação de solos e à monitorização de locais de deposição após o encerramento das respectivas instalações [16].

Em 29 de Outubro de 2008 foi publicado o Decreto-Lei n.º 209/2008, que estabelece o regime de exercício da actividade industrial (REAI), com o objectivo de prevenir os riscos e inconvenientes resultantes da exploração dos estabelecimentos industriais, visando salvaguardar a saúde pública e a dos trabalhadores, a segurança de pessoas e bens, a higiene e segurança dos locais de trabalho, a qualidade do ambiente e um correcto ordenamento do território, num quadro de desenvolvimento sustentável e de responsabilidade social das empresas. Este Decreto-Lei aplica-se às actividades industriais e às actividades produtivas similar e local [17].



# MATERIAL E MÉTODOS



### 3. Material e métodos

#### 3.1 Reagentes

Foram utilizados ao longo deste trabalho os seguintes reagentes:

- Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) - José M. Vaz Pereira;
- Ibuprofeno ( $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ) - Sigma I110;
- Peróxido de hidrogénio 30% (m/V) ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) - Panreac;
- Ácido sulfúrico 98 % (m/m) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) - Panreac;
- Hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) - Pronalab;
- Sulfato de amónio e ferro (II) hexahidratado ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) - Pronalab;
- Cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) - Merck;
- Casca de castanha;
- Chá preto;
- Areia.

Estes reagentes foram todos de qualidade *pro analysi* ou equivalente e foram utilizados sem purificação adicional.

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas utilizando água desionizada (resistividade igual a 15,0  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) obtida através de um sistema de purificação de água (Millipore Elix 3 Advantage).

Prepararam-se várias soluções de ibuprofeno de 60; 2,4 e 1,2 ppm, dissolvendo-se 6,00 mg de ibuprofeno em 100,0 mL de água para a solução mais concentrada e 2,40 e 1,20 mg de ibuprofeno em 1,000 L de água, para as soluções de 2,4 e 1,2 ppm, respectivamente. Antes de perfazer o volume destas soluções adicionou-se uma solução de  $\text{NaOH}$  0,02 M para uma melhor dissolução do ibuprofeno. Para preparar a solução de  $\text{NaOH}$  dissolveram-se 0,8 g de  $\text{NaOH}$  em 1 L de água.

Preparou-se uma solução de  $\text{KMnO}_4$  0,010 M, através da dissolução de 1,6 g de  $\text{KMnO}_4$  em 1,000 L de água. Para os ensaios com o reagente de Fenton foi preparada uma solução de ferro (II) 0,100 M, através da dissolução de 1,96 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 50,00 mL de água, e uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,882 M, através da diluição da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % (m/V). Na síntese das nanopartículas de ferro utilizou-se uma solução de ferro (III) 0,100 M, a qual foi preparada dissolvendo 2,70 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 100,0 mL de água.

## **3.2 Equipamento e material**

Além do material e equipamento corrente de laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Espectrofotómetro de absorção no ultravioleta/visível (Thermo Scientific, Evolution 300);
- Balança analítica (Mettler Toledo, MS205DU);
- Potenciómetro (Metrohm, 632 pH-Meter) com um eléctrodo combinado de vidro da mesma marca;
- Cromatógrafo líquido (Shimadzu LC20AD, com detector de fluorescência Shimadzu RF-10AXL)

(*nota*: este sistema foi utilizado sem a coluna cromatográfica).

## **3.3 Procedimentos de ensaio**

### **3.3.1 Metodologias analíticas**

Na primeira fase deste trabalho começou-se por estudar a metodologia analítica mais apropriada para a quantificação do ibuprofeno.

#### **3.3.1.1 Espectrofotometria de UV-VIS**

Primeiramente, estudou-se a possibilidade de detecção do ibuprofeno por espectrofotometria de UV-Vis na presença do ião permanganato. Para isso, traçaram-se os espectros de absorção de ibuprofeno e de permanganato e registaram-se os respectivos comprimentos de onda de absorção máxima.



### **3.3.1.2 Espectrofotometria de fluorescência**

Após o estudo por espectrofotometria de UV-Vis, seguiu-se o estudo da análise do ibuprofeno por espectrofotometria de fluorescência. Para esta análise adaptou-se um sistema de cromatografia líquida: retirou-se a coluna cromatográfica uma vez que a análise não necessita de uma separação prévia dos constituintes das soluções amostra. Assim, o espectrofotómetro de fluorescência foi utilizado como detector num sistema de análise por injeção em fluxo (FIA). Para facilitar a leitura do texto que se segue, este sistema é designado por FLD. Neste sistema as soluções amostra foram injectadas ( $V = 20 \mu\text{L}$ ) na solução transportadora (água; 0,3 mL/min). Os comprimentos de onda de excitação e de emissão foram de 220 nm e 290 nm, respectivamente. Para quantificar o ibuprofeno nas soluções amostra utilizou-se o método de calibração directa. Para isso foram construídas várias curvas de calibração, a vários valores de pH e recorrendo a soluções padrão de ibuprofeno de 0,0375 a 3,00 ppm, utilizando a área dos picos obtidos por FLD (Anexo I). Na análise das soluções amostra, injectavam-se, após filtração (Filtros de porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ ) e com a ajuda de uma seringa, as respectivas soluções no sistema e mediram-se as áreas dos picos obtidos.

### **3.3.2 Produção de nanopartículas de ferro zero valente**

As nanopartículas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas segundo uma abordagem “verde”. Esta abordagem assenta na reacção entre o ferro (III) e uma solução contendo um extracto vegetal com elevado poder redutor, nomeadamente o extracto do chá e da casca de castanha.

#### **3.3.2.1 Obtenção do extracto de chá ou castanha**

O procedimento para a obtenção do extracto vegetal foi o seguinte:

A uma determinada massa de chá (aproximadamente 0,5 g) ou de casca de castanha (aproximadamente 5 g) foram adicionados 100 mL de água. A mistura foi aquecida a 75 °C e mantida a esta temperatura durante 5 minutos. Após filtração obteve-se o extracto.

### **3.2.2.2 Síntese de nanopartículas**

A síntese das nanopartículas foi realizada directamente no seio da matriz que se desejava remediar e consistiu na mistura do extracto de chá ou casca de castanha com a solução de ferro (III) 0,100 M. Esta mistura originou uma suspensão negra devido à presença das nanopartículas de ferro zero valente.

### **3.3.3 Ensaios de remediação de soluções aquosas**

Nesta etapa, prepararam-se várias soluções aquosas de ibuprofeno com uma concentração de cerca de 1,2 ou 2,4 ppm. A 250 mL destas soluções foram adicionados volumes diferentes de soluções dos reagentes de remediação de modo a obter concentrações diferentes. Foram estudados os seguintes oxidantes / redutores: permanganato de potássio, reagente de Fenton e nanopartículas de ferro zero valente produzidas a partir da mistura de extractos de casca da castanha e de chá com uma solução de ferro (III).

Ao longo deste estudo foram controlados os seguintes parâmetros: tempo de reacção, pH do meio reaccional e concentração dos oxidantes / redutores.

### **3.3.4 Ensaios de remediação de um solo arenoso**

A areia utilizada foi recolhida numa praia em Lavra (Matosinhos) a uma profundidade de 25 cm.

Como agentes químicos utilizaram-se o reagente de Fenton e as nanopartículas de ferro zero valente.

Inicialmente, preencheu-se uma coluna, com cerca de 60 cm de altura e 3,2 cm de diâmetro, com areia a qual foi induzida uma contaminação de cerca de 1,2 ppm de ibuprofeno.

Nesta coluna foram injectados, nos vários pontos de injeção distribuídos pela coluna, como ilustra a figura 3-1, 2,5 mL da solução de ferro (II) 0,100 M (em cada ponto), e, de seguida 2,5 mL da solução de peróxido de hidrogénio 0,882 M. Deixou-se actuar o reagente durante

5 dias e de seguida, retirou-se a areia da coluna, dividiu-se em nove porções, e, colocou-se cada porção num matraz. A este matraz adicionou-se cerca de 100 mL de água desionizada, e, deixou-se em agitação durante 2 horas. Por fim, retirou-se cerca de 5 mL da solução de cada matraz, filtrou-se e injectou-se no sistema de análise FLD. A área do pico obtido foi registada e calculou-se a concentração de ibuprofeno recorrendo à curva de calibração.

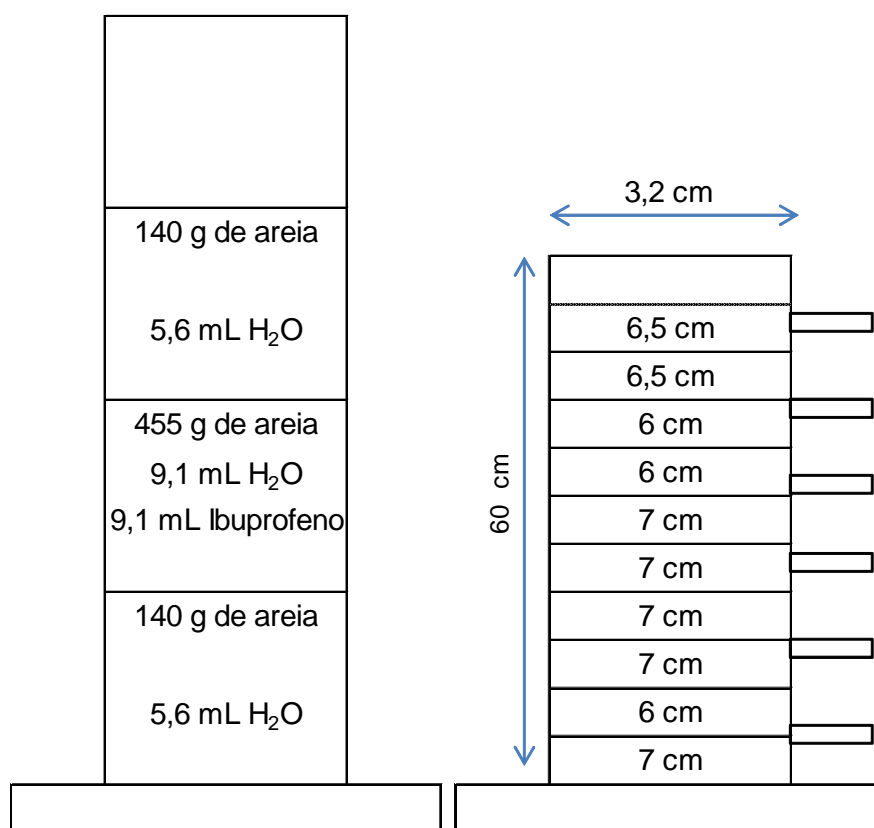


Figura 3-1: Esquema representativo da coluna onde foi colocada a areia.

Todo este processo foi repetido quando se utilizaram as nanopartículas como agente de degradação, introduzindo, em cada ponto, 2,5 mL do extracto de chá e 2,5 mL da solução de ferro (III) 0,100 M.



# RESULTADOS E DISCUSSÃO



## 4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer deste trabalho.

Nas primeiras experiências, referidas no subcapítulo 3.3.1.1, não se obtiveram resultados conclusivos, uma vez que o  $\text{KMnO}_4$  e o ibuprofeno apresentavam espectros de absorção muito semelhantes com os principais picos situados nos mesmos comprimentos de onda. Assim, não se conseguiu analisar o ibuprofeno por este método devido a interferência do permanganato e, por consequência, não se conseguiu monitorizar a degradação do ibuprofeno.

Devido a impossibilidade do estudo da degradação do ibuprofeno recorrendo ao equipamento de UV-VIS disponível, consultou-se a bibliografia, e chegou-se à conclusão que se poderia estudar a degradação do ibuprofeno recorrendo a espectrofotometria de fluorescência (FLD).

Assim, a monitorização da concentração do ibuprofeno foi efectuada por FLD obtendo-se os resultados indicados nos subcapítulos seguintes.

Os dados que permitiram a construção das figuras apresentadas neste capítulo estão indicados nas tabelas do Anexo II.

### 4.1 Ensaios em água

#### 4.1.1 Oxidação com o permanganato de potássio

Nesta fase, estudou-se a degradação do ibuprofeno (1,2 ou 2,4 ppm) utilizando o permanganato de potássio como oxidante. Efectuaram-se vários ensaios, fazendo-se variar a concentração de permanganato de potássio e o pH das soluções.

Nas Figuras 4-1 a 4-3 estão representados os resultados obtidos na análise das diferentes amostras.

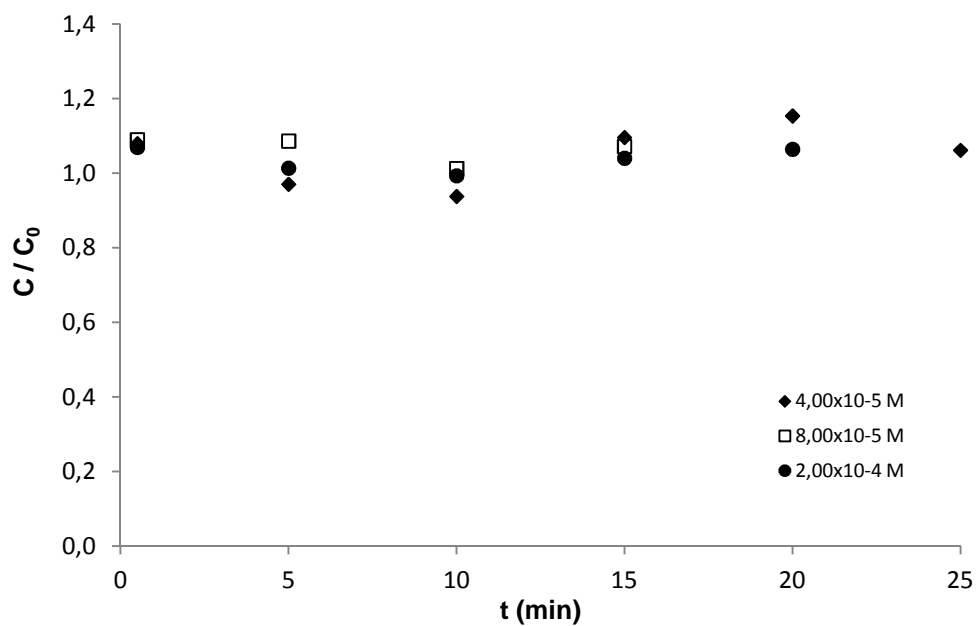


Figura 4-1: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=11 na presença de  $\text{KMnO}_4$  ( $4,00 \times 10^{-5}$ ;  $8,00 \times 10^{-5}$  e  $2,00 \times 10^{-5}$  M).

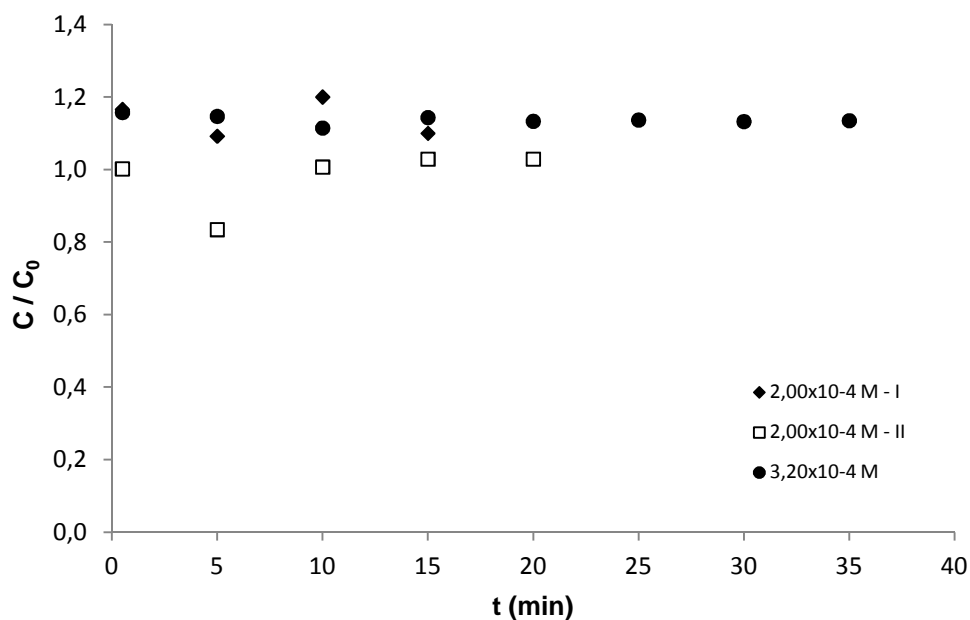


Figura 4-2: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=3 na presença de  $\text{KMnO}_4$  ( $2,00 \times 10^{-4}$  e  $3,20 \times 10^{-4}$  M).



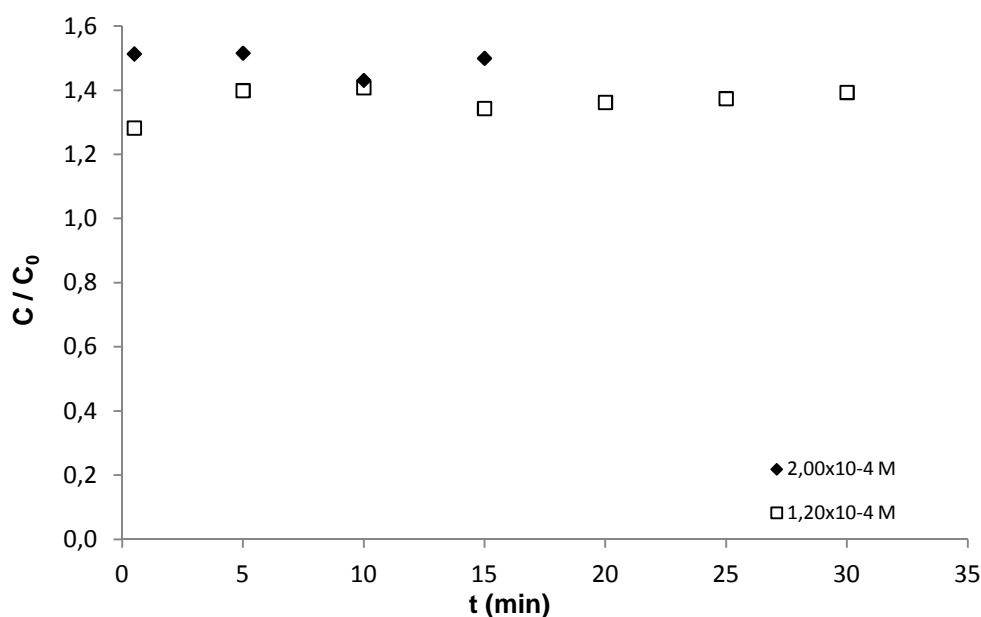


Figura 4-3: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=7 na presença de  $\text{KMnO}_4$  ( $1,20 \times 10^{-4}$  e  $2,00 \times 10^{-4}$  M).

Tal como se pode verificar nas figuras, o  $\text{KMnO}_4$  não degradou o ibuprofeno presente nas soluções. A concentração inicial do ibuprofeno era de 1,2 ou 2,4 ppm, e, ao longo do tempo, com a adição de  $\text{KMnO}_4$ , ao contrário do que seria esperado, a concentração do ibuprofeno não diminuiu. Não se verificou nenhuma relação entre a degradação do ibuprofeno com a variação dos parâmetros em estudo: pH do meio reaccional e concentração de  $\text{KMnO}_4$ , embora o intervalo de estudo do pH se tenha situado na gama indicada para a aplicação deste oxidante ( $3 < \text{pH} < 12$ ).

#### 4.1.2 Oxidação com o reagente de Fenton (água)

Após o estudo da degradação do ibuprofeno utilizando o permanganato de potássio, utilizou-se o reagente de Fenton como oxidante. Efectuaram-se várias análises, com uma concentração de ibuprofeno de 2,4 ppm, fazendo-se variar a concentração de reagente de Fenton nas soluções. Neste estudo manteve-se o pH da solução igual a 8, de modo a garantir que o Fe (II) ficasse em solução, em vez de precipitar sob a forma de hidróxido, o que acontece a pH superior [12].

Na figura 4-4 estão representados os resultados obtidos na análise das diferentes amostras.

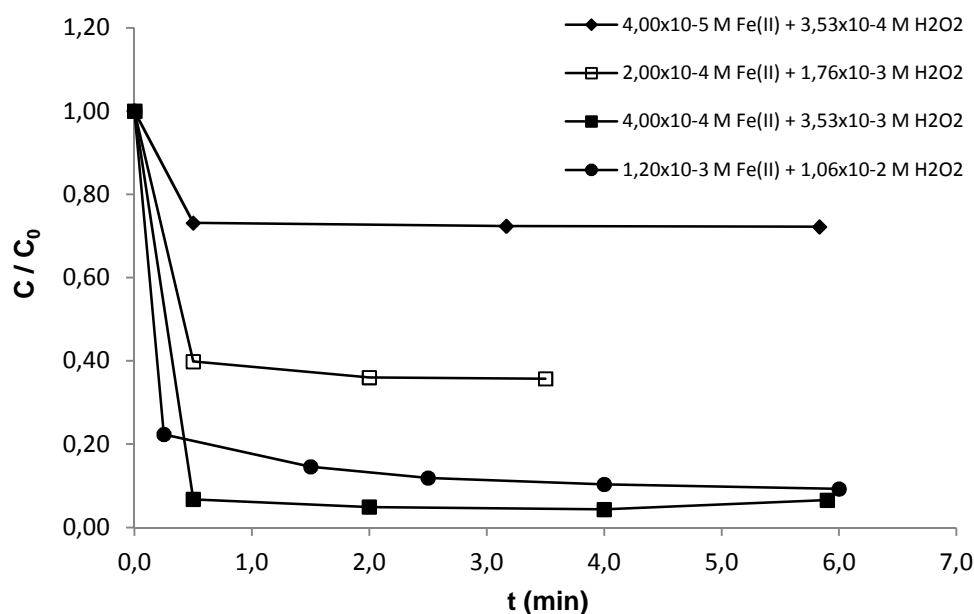


Figura 4-4: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 na presença do reagente de Fenton.

Tal como se pode verificar na figura 4-4, a concentração de ibuprofeno diminuiu mais rapidamente à medida que se foi aumentando a concentração do reagente de Fenton. A concentração inicial de ibuprofeno nas soluções foi de 2,4 ppm, e, com a adição do ferro (II) e do peróxido de hidrogénio, esta foi diminuindo para valores muito baixos para as concentrações dos constituintes do reagente de Fenton mais elevadas.

### 4.1.3 Redução com nanopartículas de ferro zero valente (água)

Outro reagente utilizado para a degradação do ibuprofeno foram as nanopartículas de ferro zero valente. Neste estudo, utilizaram-se nanopartículas produzidas a partir da mistura de um extracto de chá, ou de casca de castanha, com uma solução de ferro (III) 0,100 M.

Na figura 4-5 está representada a degradação do ibuprofeno ao longo do tempo, em soluções com diferentes valores de pH, com a utilização de nanopartículas produzidas a partir do extracto do chá. Inicialmente, a concentração de ibuprofeno presente na solução era de cerca de 1,2 ppm, e para a solução com o pH=3,5, a concentração diminuiu cerca de 25 % após 50 horas. Para a solução com o pH=7 a concentração de ibuprofeno diminuiu

cerca de 55 %, e, para a solução com pH=12, a concentração de ibuprofeno diminuiu cerca de 15 %.

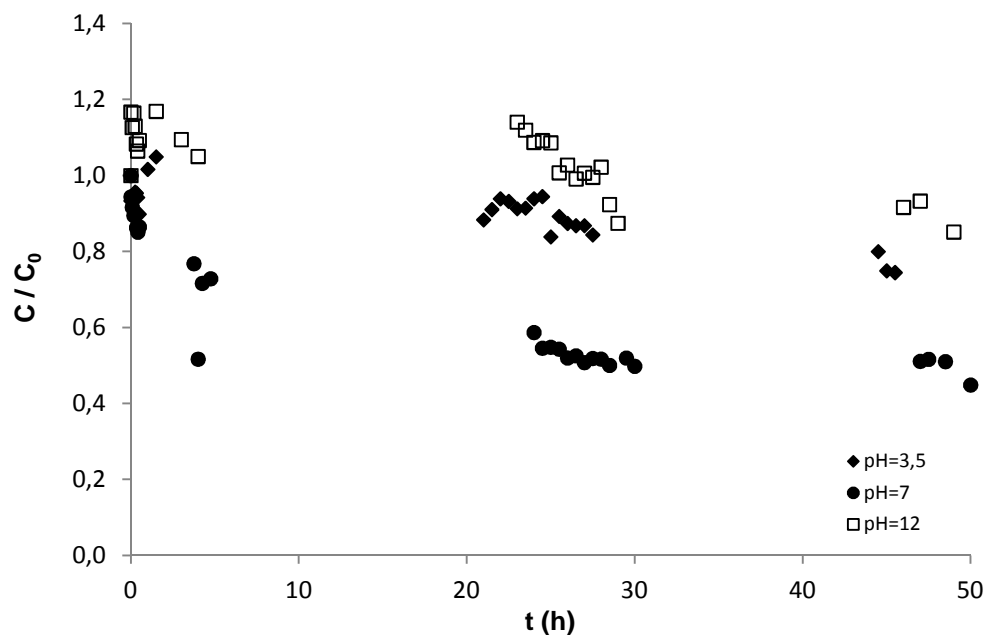


Figura 4-5: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 1,2$  ppm) em soluções de pH 3,5; 7 e 12 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto do chá + 5 mL ferro(III) 0,100 M).

Na Figura 4-6 está representada a degradação do ibuprofeno ao longo do tempo, em soluções com diferentes valores de pH, com a utilização de nanopartículas produzidas a partir do extracto da casca de castanha.

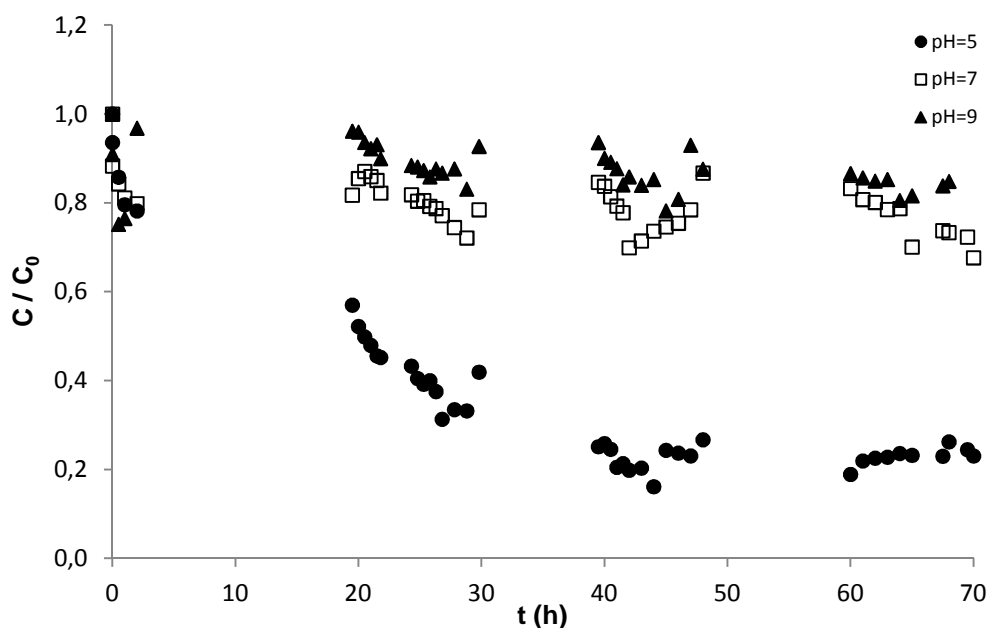


Figura 4-6: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 2,4$  ppm) em soluções de pH 5, 7 e 9 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto da casca de castanha + 5 mL de ferro(III) 0,100 M).

Tal como era de esperar, após o ensaio com o extracto de chá, também, neste caso, a concentração de ibuprofeno diminuiu ao longo do tempo. Inicialmente, a concentração de ibuprofeno presente na solução era de cerca de 2,4 ppm, e para a solução com o pH de 5 a concentração diminuiu cerca de 77 % após 70 horas. Para a solução com o pH=7 a concentração de ibuprofeno diminuiu cerca de 32 %, e, para a solução com pH=9, a concentração de ibuprofeno diminuiu cerca de 15 %.

Avaliando os resultados, verifica-se que as nanopartículas produzidas a partir de misturas de extractos vegetais com soluções de ferro (III) reagem com o ibuprofeno, degradando-o. Este processo ocorre devido à reacção dos polifenóis existentes nos extractos vegetais com o ferro (III), onde se forma ferro zero valente (presente nas nanopartículas). O ferro zero valente reage com o ibuprofeno formando ferro (II) ou ferro (III) e produtos da degradação do ibuprofeno (que não foram identificados nem quantificados).

De uma forma geral, verificou-se que para soluções com valores de pH ligeiramente ácidos e neutras a percentagem de ibuprofeno que é reduzida é mais elevada.

## **4.2 Ensaios com areia**

Após o estudo do comportamento e degradação do ibuprofeno na água, estudou-se a degradação deste composto no solo, utilizando a areia como matriz. O objectivo foi estudar a degradação do ibuprofeno em solos contaminados com este fármaco.

A areia utilizada era proveniente de uma praia. Esta areia foi contaminada com concentrações de ibuprofeno conhecidas (1,2 ppm) para, posteriormente, se estudar a evolução da concentração deste quando na presença de agentes oxidantes/redutores.

Analisando os resultados obtidos anteriormente, conclui-se que, dos reagentes estudados, permanganato de potássio, reagente de Fenton, e, nanopartículas produzidas a partir de extractos da casca da castanha ou do chá com solução de ferro (III), aqueles que degradaram o ibuprofeno foram o reagente de Fenton e as nanopartículas. Então, foram estes os reagentes utilizados para degradar o ibuprofeno presente na areia.

Ao contrário dos estudos em água, não se controlou o pH, uma vez que é bastante complicado controlar o pH no solo / areia em ensaios em coluna fechada.

### **4.2.1 Oxidação com o reagente de Fenton (areia)**

O reagente de Fenton foi o oxidante utilizado de forma a estudar a degradação do ibuprofeno presente na areia.

Após a recolha da areia da coluna, dividiu-se a areia por 9 matrizes, de forma a que cada matraz contivesse uma porção de areia correspondente à zona de injeção de 2,5 mL da solução de ferro (II) e 2,5 mL da solução de peróxido de hidrogénio na coluna.

Nas Tabelas 4-1 e 4-2 apresentam-se os resultados obtidos, após a análise dos picos obtidos, quando se utilizou o reagente de Fenton como oxidante.

Tabela 4-1: Concentrações de ibuprofeno na areia após 5 dias de reacção com o reagente de Fenton – ensaio 1.

Matraz	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ibuprofeno] (ppm)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,05	0,03

Tabela 4-2: Concentrações de ibuprofeno na areia após 5 dias de reacção com o reagente de Fenton – ensaio 2.

Matraz	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ibuprofeno] (ppm)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01

Como se pode verificar, quando se utilizou o reagente de Fenton como oxidante, a concentração do ibuprofeno diminuiu para concentrações muito baixas. As médias das concentrações presentes na areia após 5 dias de reacção foram de 0,042 ppm para o ensaio 1 e de 0,016 ppm para o ensaio 2. Estas concentrações correspondem a percentagens de degradação de 96,5 % e de 98,7 % para o ensaio 1 e 2, respectivamente.

Os motivos que podem explicar esta diminuição da concentração do ibuprofeno são os mesmos que foram referidos no ponto 4.1.2. O reagente de Fenton promove a degradação do ibuprofeno.

#### **4.2.2 Redução com nanopartículas de ferro zero valente (areia)**

As nanopartículas foram formadas *in-situ*, i.e. foram formadas directamente no solo através da introdução de um extracto de chá juntamente com uma solução de ferro (III). Nas tabelas 4-3 e 4-4 apresentam-se os resultados obtidos quando se utilizaram as nanopartículas como reagente degradante.

A concentração inicial de ibuprofeno em cada amostra era de 1,2 ppm.

Tabela 4-3: Concentrações de ibuprofeno obtidas após 5 dias de reacção com as nanopartículas produzidas a partir do extracto de chá com solução de ferro (III) – ensaio 1.

Matraz	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ibuprofeno] (ppm)	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05

Tabela 4-4: Concentrações de ibuprofeno obtidas após 5 dias de reacção com as nanopartículas produzidas a partir do extracto de chá com solução de ferro (III) – ensaio 2.

Matraz	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ibuprofeno] (ppm)	0,03	0,02	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Tal como quando se utilizou o reagente de Fenton como oxidante, quando se utilizaram as nanopartículas, a concentração do ibuprofeno diminui para valores muito baixos. As médias das concentrações presentes na areia após 5 dias de reacção foram de 0,052 ppm para o ensaio 1 e de 0,043 ppm para o ensaio 2. Estas concentrações correspondem a percentagens de degradação de 95,7 % e de 96,4 % para o ensaio 1 e 2, respectivamente.

Uma explicação possível para este processo é, novamente, a reacção que ocorre entre os polifenóis existentes nos extractos vegetais com o ferro (III), formando-se ferro zero valente (nanopartículas). O ferro zero valente reage com o ibuprofeno formando ferro (II) ou ferro (III) e produtos da degradação do ibuprofeno (que não foram identificados nem quantificados).





# CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS



## 5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho teve como objectivo estudar a remediação de solos contaminados com produtos farmacêuticos recorrendo à oxidação / redução química.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que os reagentes que demonstraram capacidade de degradar o ibuprofeno, quer em solução aquosa quer no solo, foram: o reagente de Fenton e as nanopartículas de ferro zero valente produzidas a partir da mistura do extracto da casca da castanha e do chá com ferro(III).

Os ensaios de remediação de água contaminada com ibuprofeno envolvendo o reagente de Fenton apresentaram as melhores taxas de degradação, 90%, nas melhores condições experimentadas.

Os ensaios de remediação de água contaminada com ibuprofeno recorrendo às nanopartículas de ferro zero valente produzidas a partir do extracto do chá apresentaram taxas de redução de 25, 55 e 15 %, respectivamente para valores de pH de 3,5; 7 e 12. Quando se utilizaram as nanopartículas de ferro zero valente produzidas a partir do extracto da casca de castanha as percentagens foram de 77, 32 e 15 %, respectivamente para valores de pH de 5; 7 e 9.

As remediações realizadas com as nanopartículas de ferro zero valente demonstraram menores eficiências de degradação em solução aquosa mesmo com tempos de remediação mais elevados.

No entanto, no solo, e, ao fim dos 5 dias, tanto a remediação com o reagente de Fenton como com as nanopartículas de ferro zero valente obtiveram taxas de degradação acima de 95 %.

É de salientar que os estudos sobre o uso de nanopartículas em técnicas de remediação, quer de solos quer de águas (como por exemplo águas residuais) são ainda muito prematuros. Perante isto, são necessários mais estudos e pesquisa para desenvolver a ciência baseada em nanotecnologia e para esta poder ser cada vez mais usada no combate dos problemas ambientais.

No futuro, sugere-se que seja estudada a caracterização das nanopartículas, assim como a utilização das nanopartículas produzidas a partir da extracção de polifenóis (como por

exemplo dos polifenóis existentes na casca da castanha e do chá) na remediação de solos contaminados com produtos petrolíferos.

# BIBLIOGRAFIA



## Bibliografia

- [1] Rodil Rosario, Quintana Benito José, López-Mahía Puificación, Muniategui-Lorenzo Soledad, Prada-Rodríguez Darío. Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry
- [2] N. Costa Carlos, Seminário sobre remediação dos solos, 7 de Março de 2007
- [3] J.-Y. Pailler, A. Krein, L. Pfister, L. Hoffmann, C. Guignard. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg
- [4] Xu Jian, Wu Laosheng, Chen Weiping, Chang C. Andrew. Leaching potential of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in soils
- [5] L. Seton, M. Roberts, F. Ur-Rehman School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, Liverpool John Moores University, Byrom St., L3 3AF, UK. Compaction of recrystallised ibuprofen
- [6] Méndez-Arriaga Fabiola, Esplugas Santiago, Giménez Jaime. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton
- [7] Jagannathan Madhavan, Franz Grieser, Muthupandian Ashokkuma. Journal of Hazardous Materials 178 (2010) 202 – 208. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments
- [8] [http://www.atv-jord-grundvand.dk/Afholdte\\_moeder/081022/Poul%20Bjerg.pdf](http://www.atv-jord-grundvand.dk/Afholdte_moeder/081022/Poul%20Bjerg.pdf) (consultado em 20-Jan-2011)
- [9] Siegrist L. R. In Situ chemical oxidation for groundwater remedion
- [10] <http://www.biologica.eng.uminho.pt/tael1/Fenton/Introd.htm> (consultado em 06-Jul-2011)
- [12] <http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r06072/600r06072.pdf> (consultado em 21-Jan-2011)
- [13] Liang Chenju, Bruell J Clifford, Marley C Michael, Sperry L Kenneth. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion
- [14] Sánchez Antoni, Recillas Sonia, Font Xavier, Casals Eudald, González Edgar, Puntos Víctor. Ecotoxicity of, and remediation with, engineered inorganic nanoparticles in the environment





[15] [http://www.ene.gov.on.ca/environment/en/resources/STD01\\_078976.html?page=1?](http://www.ene.gov.on.ca/environment/en/resources/STD01_078976.html?page=1?)  
(consultado em 13-Jul-2011)

[16] Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro

[17] Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Decreto-Lei n.º 209/2008, de 29 de Outubro



# ANEXOS



## 6. Anexos

### 6.1 Anexo I – Curvas de calibração

Para analisar a que concentração de ibuprofeno correspondia a área do pico do gráfico gerado após a análise das amostras no FLD foi necessário fazer a leitura de padrões, com concentração de ibuprofeno conhecida e, assim, calcular as equações das curvas de calibração correspondentes a cada análise. Os resultados obtidos na análise dos padrões apresentam-se nas figuras 6-1, 6-2, 6-3, 6-4 e 6-5, onde se apresentam as equações das respectivas rectas de calibração e o respectivo coeficiente de determinação.

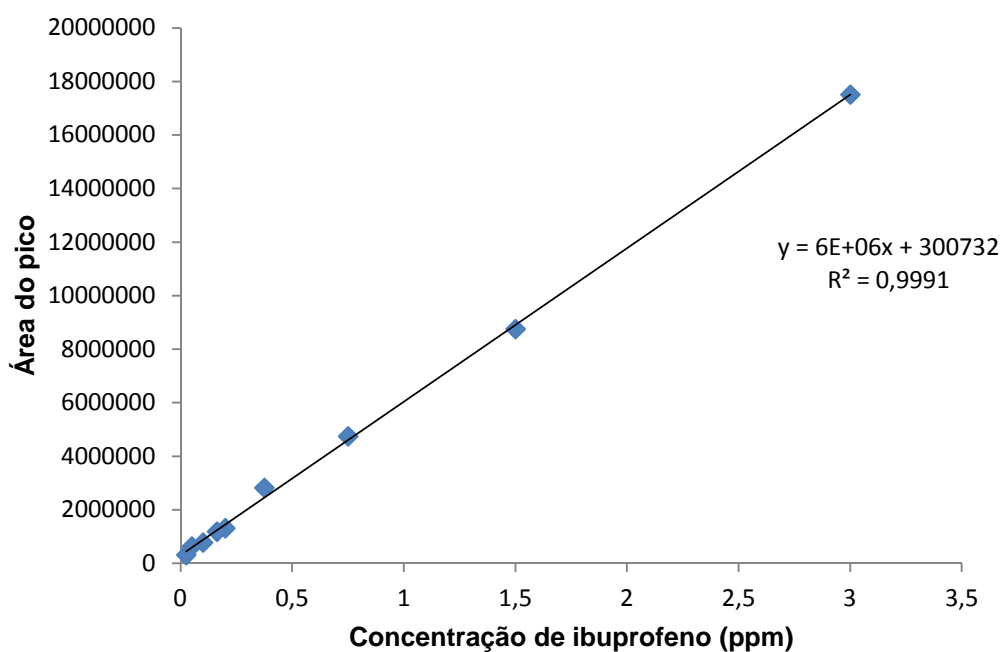


Figura 6-1: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=3.

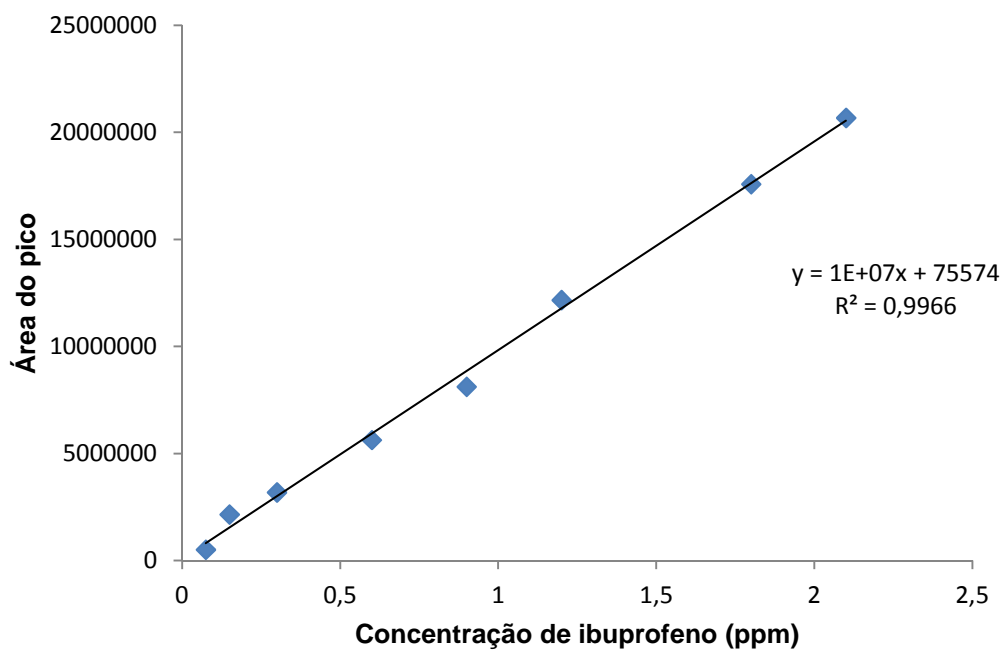


Figura 6-2: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=5.

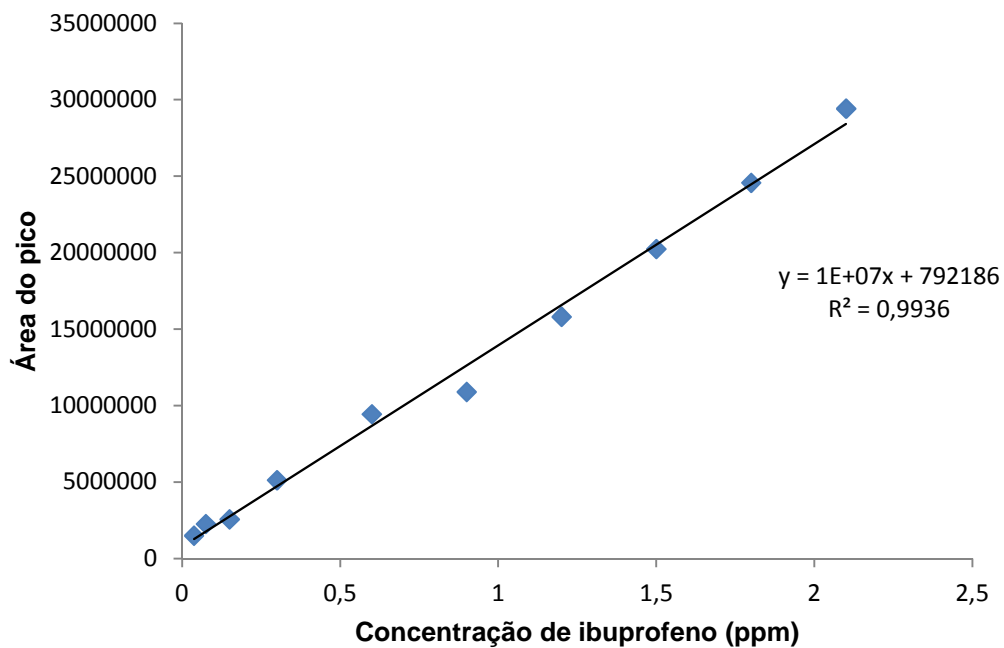


Figura 6-3: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=7.

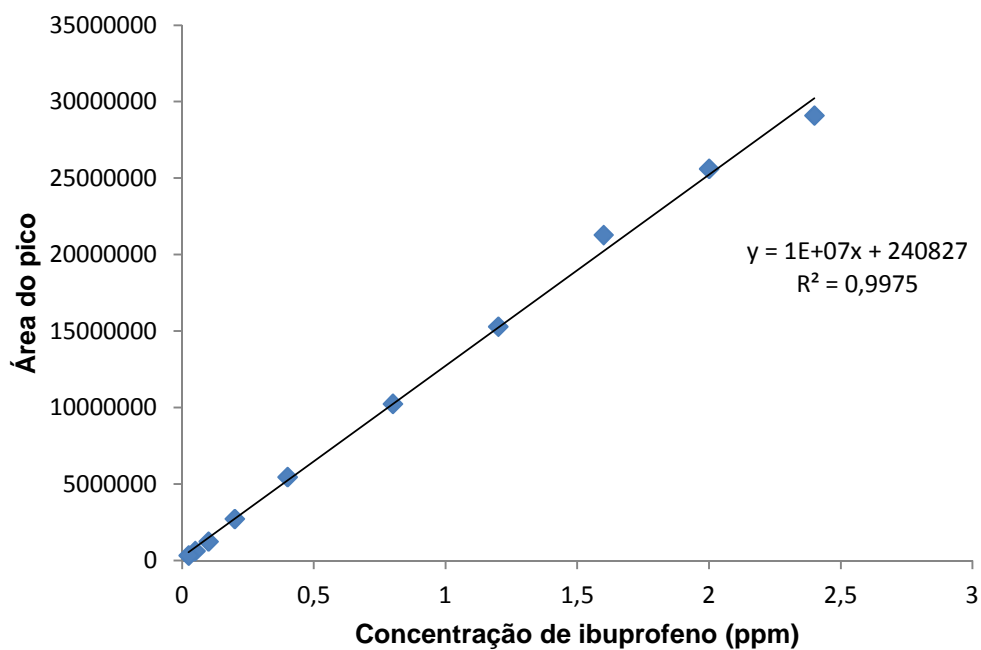


Figura 6-4: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=9.

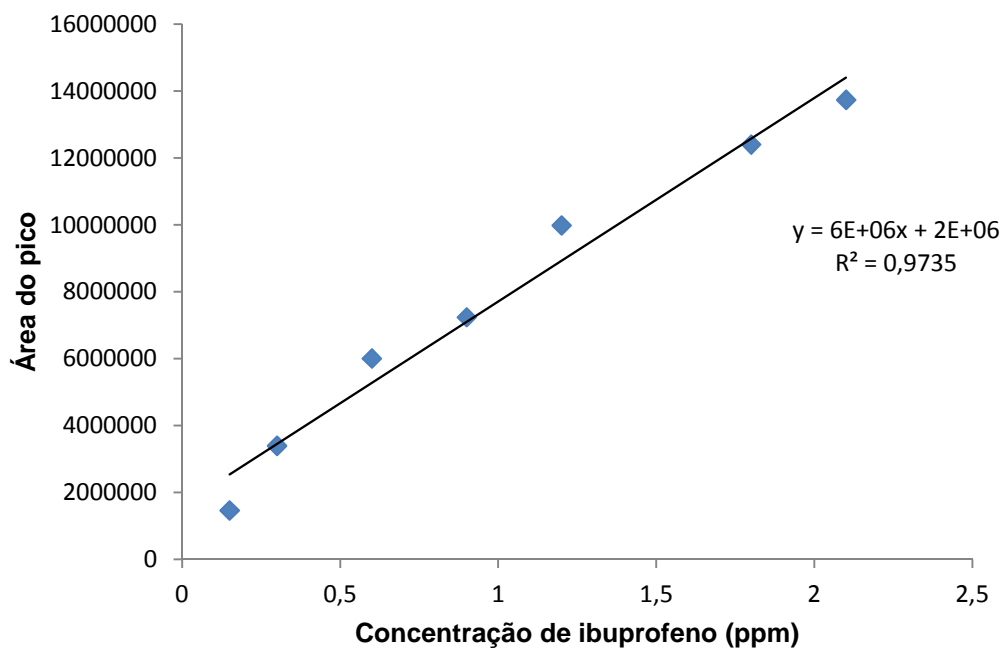


Figura 6-5: Curva de calibração correspondente aos padrões das diferentes concentrações de ibuprofeno a pH=12.





## 6.2 Anexo II – Dados experimentais

### 6.2.1 Água

#### 6.2.1.1 Oxidação com o $\text{KMnO}_4$

Neste ponto apresentam-se os resultados obtidos que permitiram a construção dos gráficos apresentados no subcapítulo 4.1.1.

Na tabela 6-1 estão apresentados os resultados obtidos representados na figura 4-1.

Tabela 6-1: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=11 na presença de  $\text{KMnO}_4$  ( $4,00 \times 10^{-5}$ ;  $8,00 \times 10^{-5}$  e  $2,00 \times 10^{-4}$  M).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C / C <sub>0</sub>	[ $\text{KMnO}_4$ ] (M)
0,5	2,59	1,08	$4,00 \times 10^{-5}$
5	2,33	0,97	
10	2,25	0,94	
15	2,63	1,10	
20	2,77	1,15	
25	2,55	1,06	
0,5	2,62	1,09	$8,00 \times 10^{-5}$
5	2,61	1,09	
10	2,43	1,01	
15	2,57	1,07	
0,5	2,57	1,07	$2,00 \times 10^{-4}$
5	2,43	1,01	
10	2,38	0,99	
15	2,50	1,04	
20	2,55	1,06	

Na tabela 6-2 estão apresentados os resultados obtidos representados na figura 4-2.

Tabela 6-2: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=3 na presença de  $\text{KMnO}_4$  ( $2,00 \times 10^{-4}$  e  $3,20 \times 10^{-4}$  M).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C / C <sub>0</sub>	[KMnO <sub>4</sub> ] (M)
0,5	1,40	1,17	$2,00 \times 10^{-4}$
5	1,31	1,09	
10	1,44	1,20	
15	1,32	1,10	
0,5	2,40	1,00	$2,00 \times 10^{-4}$
5	2,00	0,83	
10	2,42	1,01	
15	2,47	1,03	
20	2,47	1,03	
0,5	2,78	1,16	$3,20 \times 10^{-4}$
5	2,75	1,15	
10	2,67	1,11	
15	2,74	1,14	
20	2,72	1,13	
25	2,73	1,14	
30	2,72	1,13	
35	2,72	1,13	

Na tabela 6-3 estão apresentados os resultados obtidos representados na figura 4-3.

Tabela 6-3: Evolução da concentração de ibuprofeno em soluções de pH=7 na presença de  $\text{KMnO}_4$  ( $1,20 \times 10^{-4}$  e  $2,00 \times 10^{-4}$  M).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C / C <sub>0</sub>	[KMnO <sub>4</sub> ] (M)
0,5	1,82	1,51	$2,00 \times 10^{-4}$
5	1,82	1,52	
10	1,72	1,43	
15	1,80	1,50	
0,5	1,54	1,28	$1,20 \times 10^{-4}$
5	1,68	1,40	
10	1,69	1,41	
15	1,61	1,34	
20	1,63	1,36	
25	1,65	1,37	
30	1,67	1,39	

### 6.2.1.2 Oxidação com o reagente de Fenton

Neste ponto apresentam-se os resultados obtidos que permitiram a construção da figura 4-4 no subcapítulo 4.1.2.

Tabela 6-4: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 onde foi adicionado reagente de Fenton ( $1,20 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}^{2+}$  e  $1,06 \times 10^{-2}$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C /C <sub>0</sub>
0	2,19	1,00
0,25	0,49	0,22
1,5	0,32	0,15
2,5	0,26	0,12
4,0	0,23	0,10
6,0	0,20	0,09

Tabela 6-5: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 onde foi adicionado reagente de Fenton ( $4,00 \times 10^{-4}$  M  $\text{Fe}^{2+}$  e  $3,53 \times 10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C /C <sub>0</sub>
0	2,65	1,00
0,5	0,18	0,07
2,0	0,13	0,05
4,0	0,11	0,04
5,9	0,17	0,07

Tabela 6-6: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 onde foi adicionado reagente de Fenton ( $2,00 \times 10^{-4}$  M  $\text{Fe}^{2+}$  e  $1,76 \times 10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C /C <sub>0</sub>
0	2,85	1,00
0,5	1,13	0,40
2,0	1,03	0,36
3,5	1,02	0,36

Tabela 6-7: Evolução da concentração de ibuprofeno numa solução de pH=8 onde foi adicionado reagente de Fenton ( $4,00 \times 10^{-5}$  M  $\text{Fe}^{2+}$  e  $3,53 \times 10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C / C <sub>0</sub>
0,0	2,75	1,10
0,5	2,01	0,73
3,2	1,99	0,72
5,8	1,99	0,72



### 6.2.1.3 Redução com nanopartículas de ferro zero valente

Neste ponto apresentam-se os resultados obtidos que permitiram a construção das figuras 4-5 e 4-6 apresentadas no subcapítulo 4.1.3.

Tabela 6-8: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 1,2$  ppm) numa soluções de pH=3,5 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto do chá + 5 mL ferro(III) 0,100 M).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C / $C_0$
0	0.97	1.00
0.002	0.91	0.93
0.08	0.92	0.95
0.17	0.92	0.95
0.25	0.93	0.96
0.33	0.93	0.95
0.4	0.92	0.94
0.5	0.87	0.90
1	0.99	1.02
1.5	1.02	1.05
21	0.86	0.88
21.5	0.89	0.91
22	0.91	0.94
22.5	0.91	0.93
23	0.89	0.91
23.5	0.89	0.91
24	0.91	0.94
24.5	0.92	0.94
25	0.82	0.84
25.5	0.87	0.89
26	0.85	0.87
26.5	0.84	0.87
27	0.84	0.87
27.5	0.82	0.84
44.5	0.78	0.80
45	0.73	0.75
45.5	0.72	0.74

Tabela 6-9: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 1,2$  ppm) numa soluções de pH=7 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto do chá + 5 mL ferro(III) 0,100 M).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C / $C_0$
0	1.15	1.00
0.002	1.09	0.94
0.08	1.06	0.92
0.17	1.03	0.89
0.33	1.00	0.86
0.41	0.98	0.85
0.5	1.00	0.86
3.75	0.89	0.77
4.25	0.83	0.72
4.75	0.84	0.73
24	0.68	0.59
24.5	0.63	0.55
25	0.63	0.55
25.5	0.63	0.54
26	0.60	0.52
26.5	0.61	0.53
27	0.59	0.51
27.5	0.60	0.52
28	0.60	0.52
28.5	0.58	0.50
4	0.60	0.52
29.5	0.60	0.52
30	0.57	0.50
47	0.59	0.51
47.5	0.60	0.52
48.5	0.59	0.51
50	0.52	0.45



Tabela 6-10: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 1,2$  ppm) numa soluções de pH=12 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto do chá + 5 mL ferro(III) 0,100 M).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C / $C_0$
0	0.74	1.00
0.004	0.86	1.17
0.08	0.83	1.13
0.17	0.86	1.16
0.25	0.84	1.13
0.33	0.80	1.08
0.4	0.79	1.06
0.5	0.81	1.09
1.5	0.86	1.17
3	0.81	1.09
4	0.78	1.05
23	0.84	1.14
23.5	0.83	1.12
24	0.80	1.09
24.5	0.81	1.09
25	0.80	1.09
25.5	0.75	1.01
26	0.76	1.03
26.5	0.73	0.99
27	0.74	1.01
27.5	0.74	1.00
28	0.76	1.02
28.5	0.68	0.92
29	0.65	0.87
46	0.68	0.92
47	0.69	0.93
49	0.63	0.85

Tabela 6-11: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 2,4$  ppm) numa solução de pH=5 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto da casca de castanha + 5 mL de ferro(III) 0,100 M).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C /C <sub>0</sub>
0	1.82	1.00
0.003	1.70	0.94
0.5	1.56	0.86
1	1.45	0.80
2	1.42	0.78
19.5	1.04	0.57
20	0.95	0.52
20.5	0.91	0.50
21	0.87	0.48
21.5	0.83	0.46
21.8	0.82	0.45
24.3	0.79	0.43
24.8	0.74	0.41
25.3	0.71	0.39
25.8	0.73	0.40
26.3	0.68	0.38
26.8	0.57	0.31
27.8	0.61	0.33
28.8	0.60	0.33
29.8	0.76	0.42
39.5	0.46	0.25
40	0.47	0.26
40.5	0.45	0.25
41	0.37	0.21
41.5	0.39	0.21
42	0.36	0.20
43	0.37	0.20
44	0.29	0.16
45	0.44	0.24
46	0.43	0.24
47	0.42	0.23
48	0.49	0.27
60	0.34	0.19
61	0.40	0.22
62	0.41	0.23
63	0.41	0.23
64	0.43	0.24

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C /C <sub>0</sub>
65	0.42	0.23
67.5	0.42	0.23
68	0.48	0.26
69.5	0.45	0.24
70	0.42	0.23

Tabela 6-12: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 2,4$  ppm) numa solução de pH=7 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto da casca de castanha + 5 mL de ferro(III) 0,100 M).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C /C <sub>0</sub>
0	1.62	1.00
0.003	1.43	0.88
0.5	1.36	0.84
1	1.31	0.81
2	1.29	0.80
19.5	1.32	0.82
20	1.38	0.85
20.5	1.41	0.87
21	1.39	0.86
21.5	1.37	0.85
21.8	1.33	0.82
24.3	1.32	0.82
24.8	1.30	0.80
25.3	1.30	0.81
25.8	1.28	0.79
26.3	1.27	0.79
26.8	1.25	0.77
27.8	1.20	0.74
28.8	1.16	0.72
29.8	1.27	0.78
39.5	1.37	0.85
40	1.35	0.84
40.5	1.31	0.81
41	1.28	0.79
41.5	1.26	0.78
42	1.13	0.70
43	1.15	0.71
44	1.19	0.74
45	1.20	0.75
46	1.22	0.75
47	1.27	0.78
48	1.40	0.87
60	1.34	0.83
61	1.30	0.81
62	1.29	0.80
63	1.27	0.79

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C /C <sub>0</sub>
64	1.27	0.79
65	1.13	0.70
67.5	1.19	0.74
68	1.18	0.73
69.5	1.17	0.72
70	1.09	0.68

Tabela 6-13: Evolução da concentração do ibuprofeno ( $C_0 \approx 2,4$  ppm) numa solução de pH=9 (Produção das nanopartículas: 5 mL de extracto da casca de castanha + 5 mL de ferro(III) 0,100 M).

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C /C <sub>0</sub>
0	2.08	1.000
0.003	1.89	0.909
0.5	1.57	0.752
1	1.59	0.765
2	2.02	0.968
19.5	2.00	0.962
20	2.00	0.959
20.5	1.95	0.936
21	1.92	0.922
21.5	1.94	0.931
21.8	1.87	0.900
24.3	1.84	0.884
24.8	1.83	0.881
25.3	1.82	0.873
25.8	1.79	0.859
26.3	1.83	0.877
26.8	1.81	0.867
27.8	1.83	0.877
28.8	1.73	0.831
29.8	1.93	0.927
39.5	1.95	0.936
40	1.87	0.900
40.5	1.86	0.892
41	1.83	0.877
41.5	1.75	0.841
42	1.79	0.859
43	1.75	0.840
44	1.78	0.853
45	1.63	0.782
46	1.68	0.808
47	1.94	0.930
48	1.82	0.876
60	1.80	0.866
61	1.78	0.856
62	1.77	0.849
63	1.78	0.853

---

Tempo (min)	[Ibuprofeno] (ppm)	C /C <sub>0</sub>
64	1.68	0.806
65	1.70	0.816
67.5	1.75	0.839
68	1.77	0.848

---