

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA
RAMO TECNOLOGIAS DE PROTECÇÃO AMBIENTAL



REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR COMPOSTOS FARMACÊUTICOS

IGOR EMANUEL OLIVEIRA AZEVEDO
NOVEMBRO DE 2013

Orientação: Hendrikus Nouws
Co-Orientação: José Albergaria

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a toda a instituição que é o ISEP, por me permitirem a realização desta dissertação através da cedência de conhecimentos ao longo do todo o meu trajeto académico no ensino superior. Esta tese foi suportada financeiramente pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia através dos projetos PTDC/ECM/103141/2008, PTDC/AAG-TEC/2692/2012 e PEst-C/EQB/LA0006/2013.

Gostaria também de agradecer a todos os meus orientadores por todos os conhecimentos transmitidos ao longo de todo o período experimental e pós-experimental necessário para a elaboração desta tese, e também por todo o tempo disponibilizado na ajuda para este fim.

Não quero também deixar de agradecer a todos os elementos do staff do GRAQ, com especial atenção para a Susana Machado que me acompanhou ao longo de toda a experimentação, ajudando-me e transmitindo-me diversos conhecimentos que, sem dúvida, se revelaram essenciais na escrita desta dissertação.

Por fim, quero também agradecer à minha família e à minha namorada, por todo o apoio prestado ao longo de todo o período experimental e de elaboração desta tese, sem o qual se tornava tudo muito mais difícil.

Um muito obrigado a todos.

Resumo

O recente surgimento de nanopartículas de ferro valente-zero (nFZV), um material com elevada capacidade de remediação de solos por via de reacções de oxidação/redução pode ser uma opção viável para a remoção de fármacos do solo. A sua aplicação já é uma realidade em alguns tipos de solos contaminados por compostos específicos e, com este trabalho, procura-se estudar a sua capacidade de remediação de solos contaminados por compostos farmacêuticos, recorrendo-se a uma tecnologia “verde” de síntese destas nanopartículas. Esta tecnologia é bastante recente, ainda não aplicada no campo de trabalho, que se baseia no uso de folhas de certas árvores para produzir extratos naturais que reduzem o ferro (III) a ferro zero valente, formando nFZV.

Desta forma procedeu-se, à escala laboratorial, ao estudo da eficiência das nFZV na degradação de um fármaco – paracetamol – e comparou-se com a eficiência demonstrada por oxidantes, muito utilizados hoje em dia em casos de remediação *in situ* como o permanganato de potássio, o peróxido de hidrogénio, o persulfato de sódio e o reagente de Fenton. O estudo foi efectuado em dois meios diferentes: solução aquosa e solo arenoso. De forma muito sucinta, o estudo baseou-se na introdução dos oxidantes/nFZV em soluções/solos contaminados com paracetamol e consequente monitorização do processo de remediação através de cromatografia líquida de alta eficiência.

Nos ensaios com soluções aquosas contaminadas com paracetamol, o permanganato de potássio e o reagente de Fenton revelaram capacidade para degradar o paracetamol, atingindo mesmo um grau de degradação de 100%. O persulfato de sódio também demonstrou uma capacidade de degradação do paracetamol, chegando a atingir 99% de degradação, mas apenas recorrendo ao uso de um volume de oxidante elevado quando comparado com os outros dois oxidantes já referidos. Por outro lado, o peróxido de hidrogénio não demonstrou qualquer capacidade de degradação do paracetamol, pelo que o seu uso não passou desta fase. Verificou-se também que o uso de ferro granulado para o tratamento de água contaminada com paracetamol revelou resultados diferentes dos observados no uso de nFZV, obtendo-se eficiências de 87%. Existiram dificuldades analíticas na quantificação do paracetamol, especificamente relacionadas com o uso do extracto de folhas de amoreira, cuja composição continha substâncias que causaram dificuldades acentuadas na análise dos cromatogramas. Por fim, um pequeno teste de combinação

do reagente de Fenton com os fenómenos de biodegradação resultantes dos microrganismos presentes em folhas do extracto de chá preto demonstrou que este pode ser uma área que pode e deve ser mais estudada. Desta forma, a utilização das nFZV para o tratamento de água contaminada com paracetamol não permitiu a retirada de conclusões seguras sobre a capacidade que as nFZV produzidas com extractos de folhas de amoreira e de chá preto têm de degradação do paracetamol.

Nos testes de remediação de solos contaminados os resultados demonstraram que, mais uma vez, tanto o permanganato de potássio como o reagente de Fenton se revelam como os melhores oxidantes para a degradação do paracetamol, obtendo-se a degradação total do paracetamol. Por outro lado, voltou a ser necessário uma elevada quantidade de persulfato de sódio quando comparada com os dois anteriores, para que ocorra a degradação desta mesma quantidade de paracetamol, demonstrando mais uma vez que, apesar de não ideal, o persulfato demonstra capacidade de degradação do paracetamol.

Palavras-chave: nanopartículas de ferro zero valente, paracetamol, remediação de solos, oxidação/redução química

Abstract

The recent emergence of zero-valent iron nanoparticles (nZVI), a substance with a high capacity for soil remediation through chemical reduction may be a valid option for the removal of pharmaceutical compounds from the soil. Its application is already a reality in some types of soils contaminated by specific compounds, and this work seeks to study their ability to treat soils contaminated by pharmaceuticals, making use of a fairly recent “green” technology for the synthesis of these nanoparticles, which is not yet applied in the field and relies on the use of leaves of certain trees.

The efficiency of nZVI to degrade a pharmaceutical compound - acetaminophen - was explored on a laboratory scale and the obtained efficiency was compared with the efficiency of oxidants which are widely used for *in situ* chemical oxidation: potassium permanganate, hydrogen peroxide, sodium persulfate and Fenton's reagent. The remediation studies were performed in aqueous solutions and a sandy soil. The experiments were executed by introducing the oxidant/nZVI in solutions/soils contaminated with acetaminophen and the remediation process was monitored through the analysis of the amount of acetaminophen by high performance liquid chromatography.

In aqueous solutions contaminated with acetaminophen, potassium permanganate and Fenton's reagent showed degrading capacities of 100%. Although sodium persulfate also degraded acetaminophen (99% efficiency) the amount of reagent needed was much higher than the amount of the other oxidants mentioned above. On the other hand, hydrogen peroxide did not show any degradation capacity of acetaminophen and was therefore not included in the remediation of contaminated soils. It was also found that the use of granulated zero valent iron iron for the treatment of water contaminated with acetaminophen showed different results than those observed when nFZV is used, achieving a 87% degradation. Analytical difficulties in the quantification of acetaminophen, specifically related to the use of the mulberry leaf extracts, were encountered. These difficulties were related to the presence of substances in this extract with the same retention time as acetaminophen. Finally, the combination of Fenton's reagent with the biodegradation phenomena arising from microorganisms present in black tea leaves demonstrated that this may be an area that can and should be studied further. Therefore, there weren't any secure conclusions about the capacity of nZVI produced using mulberry bush and black tea leaves to degrade acetaminophen in aqueous solution.

In the remediation of contaminated soils results showed that again both potassium permanganate and Fenton's reagent are the best oxidants for the degradation of acetaminophen, providing total degradation. On the other hand, once again a large amount of sodium persulfate, compared to the previous two oxidants, was required for the degradation of the same amount of acetaminophen. Therefore, although not ideal, persulfate also shows a degrading capacity of acetaminophen.

Keywords: zero valent iron nanoparticles, acetaminophen, soil remediation, chemical oxidation/reduction

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract	vii
1. Introdução	1
1.1 Solo e a sua importância	1
1.1.1 Contaminação dos solos.....	2
1.1.2 Contaminação de solos por compostos farmacêuticos	3
1.1.3 Legislação Portuguesa e enquadramento no trabalho	4
1.2 Estado da arte	5
1.2.1 Remediação de solos.....	5
1.2.2 Nanotecnologia	9
1.2.3 Nanopartículas de ferro zero-valente	10
1.3 Casos de referência: Ibuprofeno e Amoxicilina	13
2. Materiais e métodos	17
2.1 Equipamento	17
2.2 Reagentes.....	18
2.2.1 Preparação de soluções	18
2.3 Métodos	19
2.3.1 Quantificação do paracetamol.....	19
2.3.2 Preparação do extrato das folhas	19
2.3.3 Otimização dos volumes de Fe ³⁺ /Volume de extracto e preparação das nFZV ..	20
2.3.4 Caracterização das nZVI	21
2.3.5 Remediação de soluções aquosas.....	21
2.3.6 Remediação de solos.....	26
3. Resultados e discussão	28
3.1 Curva de calibração	28
3.2 Optimização dos volumes de Fe ³⁺ /Volume de extrato	28
3.3 Caracterização das nFZV	29
3.4 Remediação de água contaminada com paracetamol.....	30
3.4.1 Permanganato de potássio	30
3.4.2 Peróxido de hidrogénio	33
3.4.3 Persulfato de sódio.....	33
3.4.4 Reagente de Fenton	35

3.4.5	Comparação entre oxidantes	37
3.4.6	Nanopartículas de Ferro Zero Valente	38
3.4.7	Ensaio com o ferro granulado	43
3.4.8	Ensaio com reagente de Fenton catalisado por nFZV e análise de extratos	44
3.4.9	Ensaio combinado de Fenton - biodegradação.....	46
3.5	Remediação de solos contaminados com paracetamol.....	47
3.5.1	Permanganato de potássio	47
3.5.2	Persulfato de sódio.....	48
3.5.3	Reagente de Fenton	49
4.	Conclusões.....	53
5.	Sugestões para trabalhos futuros	57
	Bibliografia	59
	Anexos.....	63
A.	Exemplos de cálculo	63
A.1	Preparação da solução de Fe(II) 0,1M	63
A.2	Preparação da solução de Na ₂ S ₂ O ₈	63
B.	Tabelas	64
B.1	Resultados experimentais para a curva de calibração.....	64
B.2	Optimização dos volumes de Fe ³⁺ /Volume de extrato	64
B.3	Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a permanganato de potássio 0,01M	65
B.4	Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a peróxido de hidrogénio 30% V/V	67
B.5	Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a persulfato de sódio 1M	73
B.6	Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo ao reagente de fenton	78
B.7	Resultados experimentais para optimização do volume de extrato a utilizar no tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo às nZVI.....	81
B.8	Resultados experimentais para remediação do solo recorrendo a permanganato de potássio 0,01M.....	84
B.9	Resultados experimentais para remediação do solo recorrendo a Persulfato de potássio 2M.....	84
B.10	Resultados experimentais para remediação do solo recorrendo ao reagente de Fenton	85

B.11 Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a 1g de ferro granulado.....	86
B.12 Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a nZVI sintetizadas a partir de extrato de chá preto.....	86
B.13 Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + nZVI.....	87
B.14 Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + biodegradação.....	88

Índice de figuras

Figura 1.1 - Imagem de microscopia eletrónica de transmissão das nanopartículas de ferro zero valente [41]	12
Figura 1.2 - Degradação do Ibuprofeno (10ppm) em solução aquosa.....	14
Figura 1.3 - Degradação da amoxicilina (5ppm) no solo	14
Figura 2.1 -Sistema HPLC utilizado ao longo de todo o procedimento experimental	17
Figura 2.2 - Aspeto de um tubo de ensaio onde decorre a estudo do tratamento em solo	26
Figura 3.1 - Curva de calibração do paracetamol.....	28
Figura 3.2 - Absorvâncias obtidas na síntese de nFZV para os extratos de amoreira.....	29
Figura 3.3 - Absorvâncias obtidas na síntese de nFZV para os extratos de chá preto.....	29
Figura 3.4 – Imagem TEM das nFZV, sintetizadas utilizando um extrato de folhas de amoreira	29
Figura 3.5 - Degradação do paracetamol a pH=3, utilizando KMnO_4 0,01M ao longo do tempo	30
Figura 3.6 - Degradação do paracetamol a pH=7, utilizando KMnO_4 0,01M ao longo do tempo	31
Figura 3.7 - Degradação do paracetamol a pH=10, utilizando KMnO_4 0,01M ao longo do tempo	31
Figura 3.8 - Degradação do paracetamol, ao 1º minuto, para os diferentes pHs utilizando KMnO_4 0,01M.....	32
Figura 3.9 - Degradação do paracetamol a pH=3, utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1M ao longo do tempo ..	33
Figura 3.10 - Degradação do paracetamol a pH=7, utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1M ao longo do tempo	34
Figura 3.11 - Degradação do paracetamol a pH=10, utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1M ao longo do tempo	34
Figura 3.12 - Degradação do paracetamol a pH=3, utilizando reagente de Fenton ao longo do tempo	35
Figura 3.13 - Degradação do paracetamol a pH=7, utilizando reagente de Fenton ao longo do tempo	36
Figura 3.14 – Razão molar necessária para degradação de pelo menos 99% do paracetamol (25mL a 10ppm)	37
Figura 3.15 - Áreas dos picos cromatográficos de paracetamol das 3 soluções em estudo para o volume de extracto de folhas de amoreira de 2mL, ao longo do tempo.....	38
Figura 3.16 - Áreas dos picos cromatográficos de paracetamol das 3 soluções em estudo para o volume de extracto de folhas de amoreira de 5mL, ao longo do tempo.....	39
Figura 3.17 - Áreas dos picos cromatográficos de paracetamol das 3 soluções em estudo para o volume de extracto de folhas de amoreira de 15mL, ao longo do tempo.....	40
Figura 3.18 - Áreas obtidas em ambos os ensaios, no uso de extrato de chá preto	41
Figura 3.19 - Áreas obtidas em ambos os ensaios, no uso de extrato de chá preto a maior percentagem	42
Figura 3.20 - Grau de degradação do paracetamol recorrendo a ferro granulado, ao longo do tempo	43
Figura 3.21 - Áreas obtidas ao longo do tempo nos ensaios conjuntos Fenton-nFZV, com extrato de amoreira	44
Figura 3.22 - Áreas obtidas ao longo do tempo nos ensaios conjuntos Fenton-nFZV, com extrato de chá preto.....	45

Figura 3.23 - Grau de degradação do paracetamol ao longo do tempo na experimentação conjunta Fenton-Biodegradação.....	46
Figura 3.24 - Grau de degradação do paracetamol na remediação do solo recorrendo a KMnO_4 0,01M, ao fim de 60 minutos.....	47
Figura 3.25 - Grau de degradação do paracetamol na remediação do solo recorrendo a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2M, ao fim de 180 minutos.....	48
Figura 3.26 - Grau de degradação do paracetamol na remediação do solo recorrendo a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2M, ao fim de 240 e 480 minutos.....	49
Figura 3.27 - Grau de degradação do paracetamol na remediação do solo recorrendo ao reagente de Fenton, ao fim de 60 minutos.....	50

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Plano de ensaios para tratamento de água com reagente de Fenton.....	22
Tabela 2.2 - Optimização do volume de extrato a utilizar	23
Tabela 2.3 - Plano de ensaios para a experimentação Fenton-nZVI.....	25
Tabela B.1 - Resultados experimentais para obtenção da curva de calibração do paracetamol	64
Tabela B.2 - Valores de absorvância obtidos na optimização da proporção $V_{Fe^{3+}}/V_{extrato}$	64
Tabela B.3.1 - Volume de $KMnO_4 = 1mL$, para pH de solução de paracetamol = 3	65
Tabela B.3.2 - Volume de $KMnO_4 = 0,1mL$, para pH de solução de paracetamol = 3	65
Tabela B.3.3 - Volume de $KMnO_4 = 0,2mL$, para pH de solução de paracetamol = 3	65
Tabela B.3.4 - Volume de $KMnO_4 = 0,3mL$, para pH de solução de paracetamol = 3	65
Tabela B.3.5 - Volume de $KMnO_4 = 1mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	65
Tabela B.3.6 - Volume de $KMnO_4 = 0,1mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	66
Tabela B.3.7 - Volume de $KMnO_4 = 0,2mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	66
Tabela B.3.8 - Volume de $KMnO_4 = 0,3mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	66
Tabela B.3.9 - Volume de $KMnO_4 = 0,4mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	66
Tabela B.3.10 - Volume de $KMnO_4 = 1mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	66
Tabela B.3.11 - Volume de $KMnO_4 = 0,1mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	67
Tabela B.3.12 - Volume de $KMnO_4 = 0,2mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	67
Tabela B.3.13 - Volume de $KMnO_4 = 0,3mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	67
Tabela B.3.14 - Volume de $KMnO_4 = 0,4mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	67
Tabela B.4.1 - Volume de $H_2O_2 = 1mL$, para pH de solução de paracetamol = 3	68
Tabela B.4.2 - Volume de $H_2O_2 = 5mL$, para pH de solução de paracetamol = 3	68
Tabela B.4.3 - Volume de $H_2O_2 = 10mL$, para pH de solução de paracetamol = 3	68
Tabela B.4.4 - Volume de $H_2O_2 = 15mL$, para pH de solução de paracetamol = 3	69
Tabela B.4.5 - Volume de $H_2O_2 = 20mL$, para pH de solução de paracetamol = 3	69
Tabela B.4.6 - Volume de $H_2O_2 = 1mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	69
Tabela B.4.7 - Volume de $H_2O_2 = 5mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	70
Tabela B.4.8 - Volume de $H_2O_2 = 10mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	70
Tabela B.4.9 - Volume de $H_2O_2 = 15mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	70
Tabela B.4.10 - Volume de $H_2O_2 = 20mL$, para pH de solução de paracetamol = 7	71
Tabela B.4.11 - Volume de $H_2O_2 = 1mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	71
Tabela B.4.12 - Volume de $H_2O_2 = 5mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	71
Tabela B.4.13 - Volume de $H_2O_2 = 10mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	72
Tabela B.4.14 - Volume de $H_2O_2 = 15mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	72
Tabela B.4.15 - Volume de $H_2O_2 = 20mL$, para pH de solução de paracetamol = 10	72

Tabela B. 5. 1 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 3	73
Tabela B. 5. 2 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 5mL, para pH de solução de paracetamol = 3	73
Tabela B. 5. 3 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 10mL, para pH de solução de paracetamol = 3	74
Tabela B. 5. 4 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 15mL, para pH de solução de paracetamol = 3	74
Tabela B. 5. 5 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 20mL, para pH de solução de paracetamol = 3	74
Tabela B. 5. 6 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 7	75
Tabela B. 5. 7 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 5mL, para pH de solução de paracetamol = 7	75
Tabela B. 5. 8 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 10mL, para pH de solução de paracetamol = 7	75
Tabela B. 5. 9 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 15mL, para pH de solução de paracetamol = 7	76
Tabela B. 5. 10 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 20mL, para pH de solução de paracetamol = 7	76
Tabela B. 5. 11 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 10	76
Tabela B. 5. 12 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 5mL, para pH de solução de paracetamol = 10	77
Tabela B. 5. 13 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 10mL, para pH de solução de paracetamol = 10	77
Tabela B. 5. 14 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 15mL, para pH de solução de paracetamol = 10	77
Tabela B. 5. 15 - Volume de Na ₂ S ₂ O ₈ = 20mL, para pH de solução de paracetamol = 10	78

Tabela B. 6. 1 - Volume de Fe ²⁺ = 20μL e H ₂ O ₂ = 20μL, para pH de solução de paracetamol = 3	78
Tabela B. 6. 2 - Volume de Fe ²⁺ = 10μL e H ₂ O ₂ = 10μL, para pH de solução de paracetamol = 3	78
Tabela B. 6. 3 - Volume de Fe ²⁺ = 15μL e H ₂ O ₂ = 15μL, para pH de solução de paracetamol = 3	79
Tabela B. 6. 4 - Volume de Fe ²⁺ = 10μL e H ₂ O ₂ = 15μL, para pH de solução de paracetamol = 3	79
Tabela B. 6. 5 - Volume de Fe ²⁺ = 20μL e H ₂ O ₂ = 20μL, para pH de solução de paracetamol = 7	79
Tabela B. 6. 6 - Volume de Fe ²⁺ = 15μL e H ₂ O ₂ = 15μL, para pH de solução de paracetamol = 7	80
Tabela B. 6. 7 - Volume de Fe ²⁺ = 10μL e H ₂ O ₂ = 10μL, para pH de solução de paracetamol = 7	80
Tabela B. 6. 8 - Volume de Fe ²⁺ = 10μL e H ₂ O ₂ = 15μL, para pH de solução de paracetamol = 7	80
Tabela B. 6. 9 - Volume de Fe ²⁺ = 10μL e H ₂ O ₂ = 20μL, para pH de solução de paracetamol = 7	80

Tabela B. 7. 1 - Resultados experimentais para 2mL de extrato, proporção 1:10 de Fe ³⁺ /extrato	81
Tabela B. 7. 2 - Resultados experimentais para 5mL de extrato, proporção 1:10 de Fe ³⁺ /extrato	82
Tabela B. 7. 3 - Resultados experimentais para 15mL de extrato, proporção 1:10 de Fe ³⁺ /extrato	82
Tabela B. 7. 4 - Resultados experimentais para 2mL de extrato, proporção 1:25 de Fe ³⁺ /extrato	83
Tabela B. 7. 5 - Resultados experimentais para 5mL de extrato, proporção 1:25 de Fe ³⁺ /extrato	83
Tabela B. 7. 6 - Resultados experimentais para 15mL de extrato, proporção 1:25 de Fe ³⁺ /extrato	83

Tabela B. 8. 1 - Remediação de solo recorrendo a diferentes volumes de KMnO ₄ , ao fim de 60min	84
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Tabela B. 9. 1 - Remediação de solo recorrendo a diferentes volumes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ao fim de 180min	84
Tabela B. 9. 2 - Remediação de solo recorrendo a diferentes volumes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ao fim de 240min	84
Tabela B. 9. 3 - Remediação de solo recorrendo a diferentes volumes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ao fim de 480min	84
Tabela B. 10. 1 - Remediação de solo recorrendo a diferentes proporções e volumes de reagente de fenton, ao fim de 60min	85
Tabela B. 10. 2 - Remediação de solo recorrendo a diferentes proporções e volumes de reagente de fenton, ao fim de 120min	85
Tabela B. 10. 3 - Remediação de solo recorrendo a diferentes proporções e volumes de reagente de fenton, ao fim de 240min	85
Tabela B. 11. 1 - Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol, recorrendo a 1g de ferro granulado	86
Tabela B. 12. 1 - Resultados experimentais para tratamento de 25mL de água contaminada com paracetamol, recorrendo a nZVI sintetizadas a partir de extrato de chá preto.....	86
Tabela B. 12. 2 - Resultados experimentais para tratamento de 10mL de água contaminada com paracetamol, recorrendo a nZVI sintetizadas a partir de extrato de chá preto.....	87
Tabela B. 13. 0.1 - Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + nZVI, recorrendo a extrato de amoreira	87
Tabela B. 13. 0.2 - Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + nZVI, recorrendo a extrato de chá preto	88
Tabela B. 14. 1 - Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + biodegradação, recorrendo apenas ao reagente de fenton	88
Tabela B. 14. 2 - Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + biodegradação, recorrendo ao reagente de fenton + extrato chá preto.....	89

1. Introdução

1.1 Solo e a sua importância

O solo está ligado a tudo o que nos rodeia e desempenha muitas tarefas que sustentam e são críticas para a vida na terra. Entidades como a Soil Science Society of America e a Scottish Environment Protection Agency atribuem-lhe diversas características essenciais no seu contributo para o mundo como o conhecemos [1]. Desde logo os solos têm a capacidade de funcionar como um filtro de água, a uma escala global, contribuindo para a existência dos diversos cursos de água que tornam possível a existência de grande parte dos organismos vivos que vivem na Terra. Desta forma é possível concluir-se que a qualidade do solo está diretamente ligada com a qualidade da água subterrânea. São os solos que retêm nutrientes e poluentes mas que, contudo, possuem uma capacidade finita de acumulação destas substâncias e, uma vez saturados, provocam a poluição das águas que, em condições normais, estariam a ser filtradas. Os solos são também um meio de crescimento de diversos micro e macro organismos, fornecendo-lhes um habitat e contribuindo desta forma para a biodiversidade. Hoje em dia, a ciência acredita que a biodiversidade existente no solo é a maior quando comparada com qualquer outro habitat terrestre [1]. Os solos apresentam ainda uma importância capital para a saúde humana, pois são a base de muitos antibióticos e reguladores do clima global, mantendo o equilíbrio dos gases na atmosfera. Esta regulação é feita em grande parte devido à capacidade dos solos em acumular CO₂ e outros gases com efeito de estufa. São ainda o destino final dos mais diversos resíduos sólidos gerados pela atividade humana e a base de toda a agricultura que nos fornece alimento, funcionando assim como a base de toda a biomassa terrestre. Por fim também não se deve deixar de referir que o Homem vive e caminha sobre ele, e que o solo funciona como base a todas as atividades humanas, o que só por si já indica a sua importância a nível de sobrevivência da nossa espécie [1].

1.1.1 Contaminação dos solos

O solo pode ser definido como um recurso natural não-renovável. A sua formação foi feita ao longo de milhares de anos como resultado da decomposição química, física e biológica da crosta terrestre. Parte da sua composição é biológica, e é esta que serve de suporte à vida vegetal. Pode então afirmar-se que o solo não é igual em toda a sua extensão, e são as diferentes naturezas de cada porção de solo que definem o modo como os contaminantes se repartem e interagem. Estes factos acabam no final por condicionar as tecnologias passíveis de serem usadas na remediação de solos contaminados [2].

A *Joint Research Center* (Portal Europeu do Solo) define contaminação do solo como “a ocorrência de poluentes no solo causando a deterioração ou a perda de uma ou mais funcionalidades do solo”. Refere ainda que “a contaminação pode ser considerada como a presença de químicos com origem nas atividades humanas, ou poderá dever-se a alterações ambientais no próprio solo” [3]. A contaminação dos solos tem vindo a crescer nos últimos anos, em grande parte devido à presença de hidrocarbonetos petrolíferos, metais pesados e pesticidas provenientes de atividade industrial e outras atividades humanas. Contudo, nas últimas décadas tem havido um crescente empenho na utilização de resíduos provenientes das mais variadas atividades industriais em diversas tecnologias de remediação de solos, como a degradação química ou a bioremediação, existindo todavia uma dificuldade acentuada na definição de variáveis e indicadores de monitorização de solos contaminados. A própria definição de “limite de qualidade” ou a existência de critérios prioritários na avaliação da qualidade dos solos é ainda muito subjectiva, estando sempre muito relacionada com as condições locais a nível químico, físico e biológico [4]. Este facto pode inclusive explicar a existência de um número considerável de tecnologias disponíveis para a remediação destes solos contaminados, todos eles desenvolvidos com um propósito de remediação mais geral – abrangendo uma vasta gama de contaminantes/solos – ou mais específico para uma dada situação. Hoje em dia ainda continuam a surgir novos métodos – tal como é o caso estudado nesta tese – para o tratamento de solos contaminados, cada vez mais específicos e direccionados para casos particulares de contaminação.

1.1.2 Contaminação de solos por compostos farmacêuticos

Os compostos farmacêuticos englobam um vasto conjunto de substâncias (analgésicos, antibióticos, anti-compulsivos, antidepressivos, entre outros). Os antibióticos, por exemplo, são substâncias bioativas de elevada eficiência, tornando-as bastante perigosas para os ecossistemas, nomeadamente ao nível do solo. Os compostos farmacêuticos são comumente excretados e se não sofrerem qualquer tipo de degradação, acabam por ter como destino final os sistemas aquáticos e os solos [5]. Apesar de serem substâncias que normalmente são encontradas em quantidades vestigiais, a sua contínua persistência no meio ambiente causa preocupação [6].

Depois de serem excretados pelos humanos, os compostos farmacêuticos, em condições normais, terão como destino as ETARs, onde poderão ser removidos por degradação. No entanto, parte destes compostos sofrem uma fraca degradação, acabando por ser libertados no meio hídrico, ao qual também poderão chegar devido ao mau encaminhamento de fármacos fora de prazo ou não utilizados e à deposição indevida de excreções animais provenientes de locais de criação animal. Por outro lado, poderão ser adsorvidos pelos biosólidos usados no tratamento de águas residuais (lamas) e voltarão assim aos solos, nomeadamente na prática da agricultura. O uso destes biosólidos nos campos de agricultura como fertilizante é atualmente uma prática comum, pois acaba por ser uma forma de aproveitamento de resíduos orgânicos, ricos em nutrientes [7]. O uso do efluente líquido proveniente das estações de tratamento é também prática comum na agricultura, sendo assim usado na irrigação dos campos. [8]

A persistência destes compostos nos solos depende de vários fatores, nomeadamente temperatura, pH, teor de matéria orgânica, bioatividade no solo e outras propriedades físico químicas, assim como a forma como estes compostos chegam ao solo [7]. Estudos recentes demonstram que as taxas de degradação destes compostos são muito variadas, podendo variar entre alguns dias a anos, consoante as condições do solo [9]. Alguns estudos demonstram que alguns compostos são imóveis em alguns tipos de solo, estando directamente dependentes das características - atrás referidas - que apresentam e das características do solo, ficando assim fortemente sorvidos numa dada porção de solo, da qual não são arrastados pela água [8].

1.1.3 Legislação Portuguesa e enquadramento no trabalho

Ao contrário do que sucede em países da União Europeia, Portugal não apresenta legislação específica para solos contaminados. Na prática isto significa que, mesmo que as ETARs procurem degradar estes compostos e não tenham essa capacidade, não existe nenhuma base legal que as possa responsabilizar pela ineficácia que possuem neste ponto. Este facto foi já publicado nos órgãos de comunicação social [10,11] onde é referido que estudos efetuados detetaram níveis preocupantes de alguns dos fármacos mais utilizados pela população portuguesa nos solos junto às estações de tratamento. Apesar da recetividade por parte das ETARs na aplicação de novos métodos para o tratamento destes compostos, a falta de legislação torna a sua aplicação mais difícil.

É precisamente neste ponto que se enquadra o objetivo desta tese de mestrado. Já foram estudados métodos que recorrem a oxidantes para a degradação de compostos farmacêuticos [12] e neste momento procura-se encontrar formas de tratamento destes solos com recurso a tecnologias mais “verdes”. A síntese de nanopartículas de ferro zero-valente (nFZV), usadas no procedimento experimental, é feita com recurso a métodos inovadores que irão ser pormenorizados mais à frente [13] e comparada com outros métodos mais tradicionais [12]. Posteriormente procede-se então à remediação de solos contaminados com um dado fármaco – paracetamol – através do uso das referidas nano-partículas, estuda-se a sua eficiência e compara-se com a eficiência apresentada no tratamento de solos contaminados por outros fármacos, fase que ainda se encontra em estudo no grupo de investigação REQUIMTE - Instituto Superior de Engenharia do Porto.

1.2 Estado da arte

1.2.1 Remediação de solos

Existe uma variedade de técnicas e métodos - biológicos, químicos ou físicos [14,15,16] - para a remediação de solos contaminados. A remediação é a única forma de remoção de contaminantes dos solos e das águas subterrâneas. São estes cursos de água – que circulam nos poros intergranulares das rochas sedimentares, as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas – um dos principais responsáveis pela dispersão dos contaminantes ao longo do solo.

A mobilidade e o destino dos contaminantes dependem de muitos fatores. António M. Fiúza [16] refere os processos que afetam o destino dos contaminantes. Em primeiro lugar, são referidos 3 mecanismos essenciais de mobilidade destas substâncias: **adveção**, em que os contaminantes são transportados pelo movimento da água; **dispersão axial**, em que o contaminante tem a capacidade se alastrar em direções distintas da direção principal do escoamento da água; e **difusão molecular**, em que o movimento dos contaminantes no solo ocorre por gradiente de concentração. Estes 3 mecanismos estão interligados, sendo o mecanismo base do transporte a advecção.

Para além dos mecanismos de transporte, existe uma vasta gama de processos que condicionam o destino dos contaminantes, que são divididos em 3 efeitos principais sobre o contaminante [16]:

- **Efeito de retardação**: processos – geralmente reversíveis – que impedem/retardam o movimento dos contaminantes. Exemplos deste caso são processos de: **sorção**, em que os compostos orgânicos são sorvidos pelo solo, cujas partículas possuem elevada área superficial; **permuta iónica**, que envolve essencialmente metais; **precipitação** do soluto, devido à transposição do seu limite de solubilidade; e **filtração**, referida como uma retardação física, que resulta da obstrução de contaminante nos poros.

- **Efeito de atenuação**: são processos em que a massa de contaminante é reduzida. Por exemplo, reações de **oxidação-redução** provocam a atenuação da quantidade de contaminante. Estas reações podem ocorrer quimicamente ou biologicamente e não impedem a formação de produtos mais tóxicos que o contaminante original. A **hidrólise** e a **volatilização** são outros dois exemplos de processos de atenuação.

- **Efeito de incremento de mobilidade**: como o próprio nome refere, existem processos que aumentam a mobilidade dos contaminantes no solo, entre os quais se

destacam: **co-salvatação**, que resulta da introdução de um solvente orgânico no solo; **ionização** de compostos como ácidos gordos e fenóis, que com a libertação dos prótons se transformam em aniões e cuja mobilidade em água é bastante superior; e **complexação**, sendo os complexos metálicos mais solúveis que os catiões correspondente, há um aumento na capacidade de mobilização do contaminante.

Existem ainda métodos para evitar a mobilidade de contaminantes, por exemplo através do uso de **barreiras de contenção** [16]. Existem 2 tipos de barreiras. As **barreiras passíveis** ou impermeáveis, cuja principal função é evitar a migração dos contaminantes para a água subterrânea e inibir o fluxo de água não contaminada para a zona contaminada. Na sua configuração mais recorrente envolvem completamente o local contaminado. O objetivo é a extração da água do local contaminado, para tratamento. Por outro lado, existem as **barreiras reativas** ou permeáveis, que não devem inibir o fluxo normal da água, mas não devem ser transpostas por contaminantes. Neste tipo de barreiras é utilizado, em muitos casos, o ferro zero valente.

Como se pode verificar, existe um considerável número de fatores que envolvem a mobilidade dos contaminantes no solo. O mesmo se aplica então às mais diversas formas de remediação e tratamento dos solos. A escolha do processo de remediação exige um estudo aprofundado de todas as características do solo e dos respetivos contaminantes.

1.2.1.1 Processos biológicos

A biodegradação consiste na degradação de contaminantes orgânicos com recurso a organismos, comumente resultando na formação de compostos como dióxido de carbono, água ou metano. Neste processo, compostos inorgânicos não são biodegradados mas poderão ser transformados em compostos menos móveis ou até menos tóxicos do que os originais [14]. Estes processos estão fortemente relacionados com a **atenuação natural**, ou seja, estes processos poderão ocorrer naturalmente no solo, estando dependentes de diversos fatores [16] como a textura e estrutura do solo, potencial de adsorção, arejamento (os processos podem ocorrer em aerobiose ou anaerobiose), humidade, precipitação, temperatura e a presença da comunidade microbiana e dos nutrientes necessários à sua sobrevivência.

Estão descritas diversas formas de bioremediação, ou processos de remediação que recorrem a processos biológicos [14,16,17] como técnicas agrárias e

eiras biológicas, fito-remediação (através do estímulo da atividade microbológica na raiz das plantas), bio-reabilitação *in situ*, bio-ventilação ou bio-arrastamento.

1.2.1.2 Processos físicos

Estes processos recorrem apenas a formas de remediação meramente físicas e que não envolvem atividade microbológica ou reações químicas. Os principais representantes deste conjunto de processos são [14,16,17]:

- **Ventilação**, que é uma tecnologia aplicável a compostos orgânicos voláteis e que se baseia na aplicação de um vácuo, criando um gradiente de pressão na direção dos furos de extração;

- **Arrastamento de vapor**, tecnologia também aplicável a compostos orgânicos voláteis, que se baseia na injeção de ar na zona contaminada saturada, promovendo a transferência dos hidrocarbonetos para a fase gasosa. É comum o uso desta tecnologia combinada com a ventilação, para a extração do ar contaminado.

- **Extração multifásica**, que se baseia na extração simultânea, através de um sistema de bombagem, de água subterrânea, compostos orgânicos livres e de vapores de hidrocarbonetos.

- **Dessorção térmica**, na qual os solos são aquecidos a uma temperatura suficientemente elevada que tenha como consequência a dessorção de compostos orgânicos do solo e sua respetiva volatilização. Esta técnica é aplicada principalmente a solos contaminados com hidrocarbonetos petrolíferos.

- **Eletrocínética**, tecnologia *in situ* que se baseia na aplicação de correntes elétricas para mobilização de contaminantes iónicos no solo – metais pesados e compostos orgânicos polares – existentes em solos húmidos de baixa permeabilidade.

- **Incineração**, na qual resíduos perigosos podem ser destruídos/volatilizados a temperaturas muito altas - até 1200°C – onde ocorre a quebra das ligações químicas dos compostos.

- **Estabilização**, que consiste na conversão de um produto perigoso para a sua forma mais estável, menos solúvel ou menos tóxica. A natureza física do resíduo, contudo, poderá não ser alterada no processo.

1.2.1.3 Processos químicos

Os principais processos de remediação estudados ao longo deste trabalho envolvem processos químicos. Alguns destes processos englobam:

- **Remediação com recurso a agentes quelantes** [18], usados para a remediação de solos contaminados com metais pesados, através do uso de agentes quelantes – compostos capazes de complexar metais pesados;

- **Imobilização química** [14,19], que se baseia na introdução de produtos químicos no solo com o objetivo de provocar a diminuição da mobilidade de contaminantes. Este método revela-se especialmente eficaz em metais pesados;

- **Extração com fluido crítico** [14], que se baseia no uso de um gás liquefeito – dióxido de carbono, propano, butano, entre outros – para a extração de compostos orgânicos do solo;

- **ISCO (oxidação química *in situ*)** [14,20-22], que se baseia na oxidação do contaminante, tornando-o menos tóxico. Este vai ser o método convencional mais estudado ao longo de todo o procedimento experimental desta tese, e comparado com a inovação que é o uso das nanopartículas de ferro zero valente na remediação de solos, que neste caso será por redução e não oxidação.

Os oxidantes atualmente mais utilizados em ISCO são o **permanganato** (MnO_4^-), **peróxido de hidrogénio** (H_2O_2), **reagente de Fenton**, **persulfato** ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e o **Ozono** (O_3) [20,21,22]. O permanganato é o mais estudado dos reagentes, pelo que o seu uso é mais comum [22]. De referir também, que tanto o permanganato como o peróxido de hidrogénio, o reagente de Fenton e o persulfato se revelam eficientes em solos contaminados com várias formas de hidrocarbonetos e uma vastíssima gama de outros contaminantes [12,22]. Mais recentemente surgiu uma nova alternativa, as **nanopartículas de ferro zero valente** [12,23,24] que, ao contrário dos restantes referidos, funciona como redutor.

De todos os oxidantes referidos o mais persistente no solo é o permanganato, podendo persistir durante meses, isto tendo como base observações gerais, pois a sua persistência estará diretamente dependente das condições do solo [22]. Alguns

estudos e investigações científicas já demonstraram a eficiência destes compostos na remediação de solos. Um estudo focado na remediação de solos recorrendo a peróxido de hidrogénio [20] refere que este composto, quando utilizado em condições favoráveis, possui a capacidade de remediação até 70% em solos contaminados com clorofenóis, cerca de 80% na remoção de PAH's, e percentagens superiores a 95% na remoção de diesel. Outro estudo [25], neste caso recorrendo ao reagente de Fenton, concluiu que a melhor eficiência de remoção de PCB's de solos contaminados com essa substância é de 38% (usando Fe(II)) e 46% (usando Fe(III)).

No entanto, a capacidade de remediação destes oxidantes em solos contaminados com compostos farmacêuticos é ainda relativamente desconhecida. É necessário um estudo mais aprofundado para se poder afirmar quais serão os melhores oxidantes para solos contaminados com estes compostos.

1.2.2 Nanotecnologia

A nanotecnologia é uma área com perspectivas muito promissoras para futuras inovações, não só para um aumento da competitividade industrial, mas também para a criação de novos produtos em todas as áreas (medicina, ambiente, electrónica, entre outras) com o objetivo comum de satisfazer as necessidades do ser-humano. Esta nova abordagem compreende o estudo e a manipulação de materiais a uma escala atómica, molecular ou macromolecular [26]. Nesta escala, as propriedades dos materiais variam significativamente relativamente a escalas maiores [26, 27].

Existem diferenças fundamentais entre nanomateriais e os restantes tipos de materiais. Por exemplo, a área superficial das nanopartículas é muito maior e por isso apresenta uma reatividade maior [27]. Este é até um fator que, na teoria, funciona a favor do uso das nanopartículas de ferro zero valente na remediação, permitindo melhores resultados com menor quantidade de FZV.

No entanto, existem as desvantagens da exploração destas tecnologias. As atividades antropogénicas ao longo dos tempos têm aumentado o número de substâncias prejudiciais no ambiente, do qual não estão excluídas as nanopartículas. É um facto que a engenharia de nanomateriais é uma fonte de poluição quando não são corretamente produzidos, manipulados ou reciclados, o que provoca danos à saúde pública [27].

A recente descoberta que o uso de nanomateriais, nomeadamente do ferro zero-valente, revela uma grande eficiência na remediação de solos, levou estas

tecnologias a chegar a esta área, a qual funciona como base do estudo de todo este trabalho experimental.

1.2.3 Nanopartículas de ferro zero-valente

As nFZV têm recebido uma enorme atenção devido ao grande potencial que possuem na remediação de solos e águas subterrâneas. Antes do surgimento destas nanopartículas, as partículas de ferro zero valente (FZV) tinham uma capacidade reconhecida para a remediação, devido ao seu potencial de oxidação-redução, e têm sido aplicadas na remoção de uma vasta gama de poluentes (hidrocarbonetos clorados, nitrobenzenos, fenóis clorados, PCBs, metais pesados e aniões) [28]. Mais recentemente, o surgimento das nFZV providenciou uma serie de vantagens em relação às partículas de FZV em forma granular, a saber: aumento da taxa de degradação, redução das quantidades de reagente necessária, melhor controlo na libertação de produtos tóxicos intermediários e a geração de um produto final não-tóxico [29]. Alguns estudos já demonstram a capacidade de degradação que as nanopartículas de ferro zero valente apresentam, nomeadamente em solos contaminados com PCBs [30], em que se verificou uma eficiência mínima de cerca de 95%. Em situações mais específicas, por exemplo, verificou-se que as nFZV possuem uma capacidade de remediação de solos contaminados com Cr(IV) até 98% [31] e arsénio até 100%, em que inclusive também se verificou uma capacidade de remediação de outros metais - que ,em conjunto com o arsénio, contaminavam o solo – até 90% e, em alguns casos, percentagens superiores [32] .

1.2.3.1 Síntese e caracterização de nFZV

Existem diversos métodos para a síntese das nFZV, que podem ser divididos em duas abordagens principais: *top-down* e *bottom-up*. Ambas as abordagens demonstram resultados satisfatórios na obtenção destas partículas [23]. As tecnologias *top-down* (baseiam-se na redução de tamanho - partem de partículas maiores e depois com os processos reduz-se esse tamanho) mais comuns são o chamado *Vacuum Sputtering* [33] e a decomposição de pentacarbonil de ferro em solventes orgânicos [30] mas contudo estas tecnologias envolvem equipamentos e custos avultados quando comparados com outro método pertencente à abordagem

bottom-up. Este outro método diz respeito à redução de sais de Fe(III) ou Fe(II) recorrendo a borohidreto de sódio [35,36], com uma execução muito simples e que apenas requer os dois reagentes, que são comuns, e pode ser realizada em qualquer laboratório. Contudo, este método tem desvantagens relacionadas com a saúde e condições de segurança. Esta síntese produz hidrogénio gasoso como subproduto, razão pela qual deve ter uma manipulação cuidada. Para além disso, o próprio borohidreto é um composto tóxico, pelo que o seu uso constitui uma desvantagem. De qualquer maneira, este tem sido o método mais usado por muitos grupos de investigação [23].

Mais recentemente surgiu um método inovador de síntese de nFZV, que se baseia na produção de extratos de produtos naturais - usualmente de folhas de chá verde - com elevados potenciais antioxidantes (as folhas apresentam elevadas quantidades de polifenóis [37]). Estes compostos têm a capacidade de reagir com o Fe(III) e produzir nFZV [12,38]. Este método tem vantagens claras em relação aos anteriores, desde logo a reduzida toxicidade provocada, o uso de produtos naturais, prolongamento da reatividade das nFZV [39] e ainda o facto que esta matéria-prima pode atuar como fonte de nutrientes para uma biodegradação complementar [40]. Vai ser este o método de obtenção de nFZV usado ao longo de todo o trabalho experimental desta tese.

Uma imagem das nFZV, obtida por microscopia eletrónica de transmissão, é indicada na Figura 1.1.

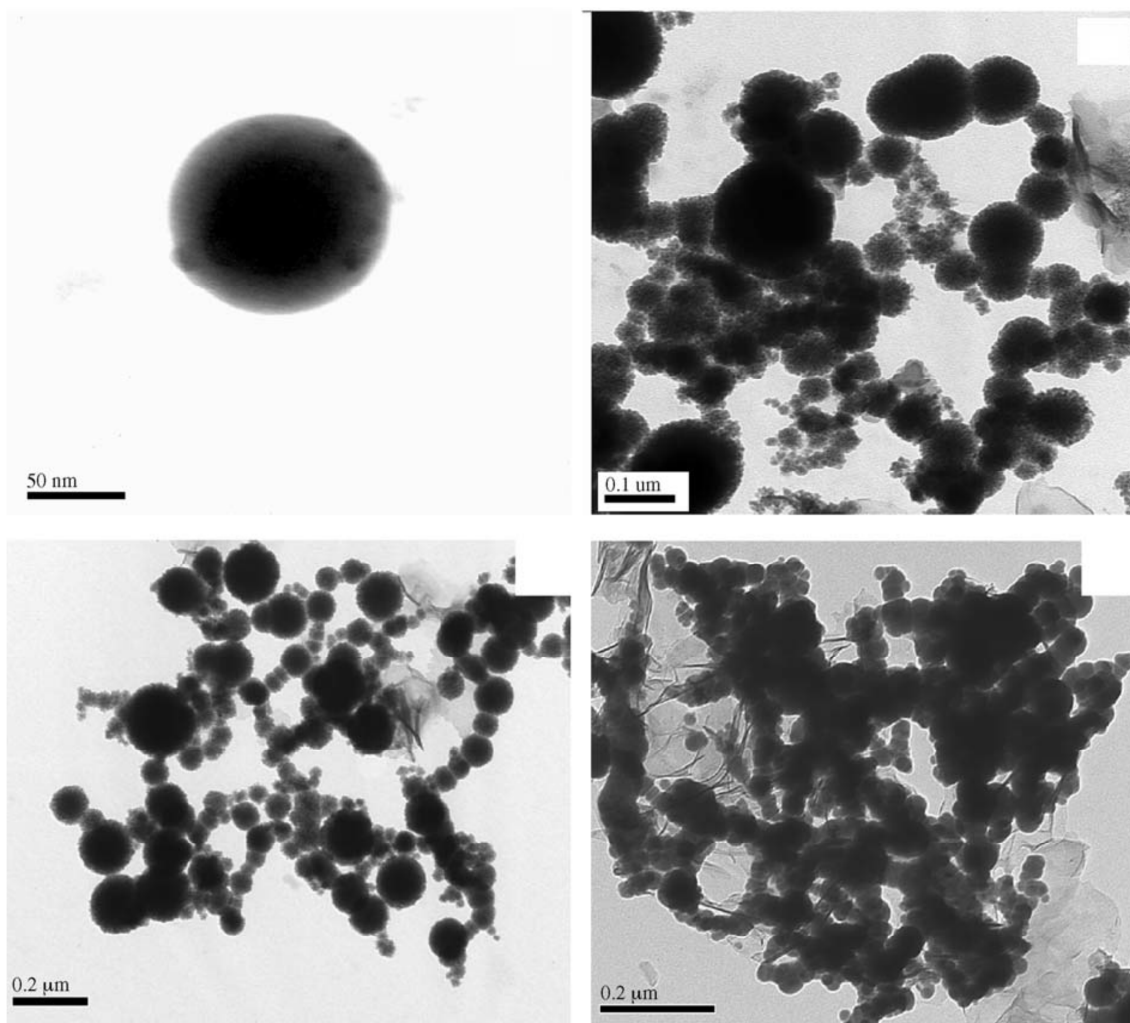


Figura 1.1 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ferro zero valente [41]

Vários estudos com o objetivo da caracterização destas partículas – nos quais também se insere a Figura 1.1 - permitiram saber-se à partida algumas características destas partículas. O tamanho das nFZV está diretamente relacionada com o tempo de síntese destas, ou seja, já foram reportadas situações com um tempo de síntese curto, de onde surgiram agregados destas nanopartículas, com tamanhos aproximados de 3-4 nm [42], mas também em casos de síntese com tempo de síntese mais prolongado permite às partículas a capacidade de formação de um núcleo e um crescimento considerável, culminando em partículas semelhantes às representadas na Figura 1.1, com diâmetros a rondar os 60-80nm [35,41,42]. Estes diferentes tempos de síntese são conseguidos através de diferentes taxas de adição de redutor à solução. Como consequência, a cristalinidade das nFZV também está diretamente relacionada com estes diferentes tempos de síntese, sendo as partículas mais cristalinas formadas sobre um tempo de síntese mais elevado [42].

Uma das vantagens acerca do uso das nFZV quando comparadas com partículas de maiores dimensões do mesmo material prende-se com a sua maior área superficial. Também esta característica é afetada pelo tempo de síntese, sabendo-se atualmente que para taxas de adição de redutor mais reduzidas, a área superficial das nFZV é superior quando comparadas com taxas de adição mais elevadas [42].

1.2.3.2 Benefícios e riscos ambientais

Atualmente, o potencial benéfico/maléfico ambiental do uso das nFZV é ainda bastante desconhecido. Um estudo [43] refere que “a maior parte dos benefícios na utilização de nFZV são baseadas em considerações de curto prazo e que existem grandes lacunas em quase todos os aspetos à exposição ambiental e respetivo efeito das nanopartículas”. O mesmo estudo refere também que avaliações preliminares qualitativas dos efeitos das nFZV nos solos não demonstram um risco aparente para o meio ambiente, mas que os critérios mais importantes – persistência, bioacumulação, toxicidade – são ainda desconhecidos, recomendando-se que, em casos que a aplicação de nFZV se revele a mais adequada, se promova a monitorização constante dos locais em questão, tanto a curto como longo prazo.

1.3 Casos de referência: Ibuprofeno e Amoxicilina

Toda o estudo efectuado ao longo desta tese foi focada sempre no uso do mesmo fármaco, o paracetamol. No entanto, todo este trabalho veio na sequência de uma linha de investigação que incluiu o estudo, não só de paracetamol, mas também de outros fármacos como o ibuprofeno e a amoxicilina, os quais estavam já terminados pela altura em que se começou o estudo laboratorial para a elaboração desta tese. Em ambos os casos, as nFZV revelaram capacidade de degradação no ibuprofeno e na amoxicilina. Atente-se nas Figuras 1.2 e 1.3.

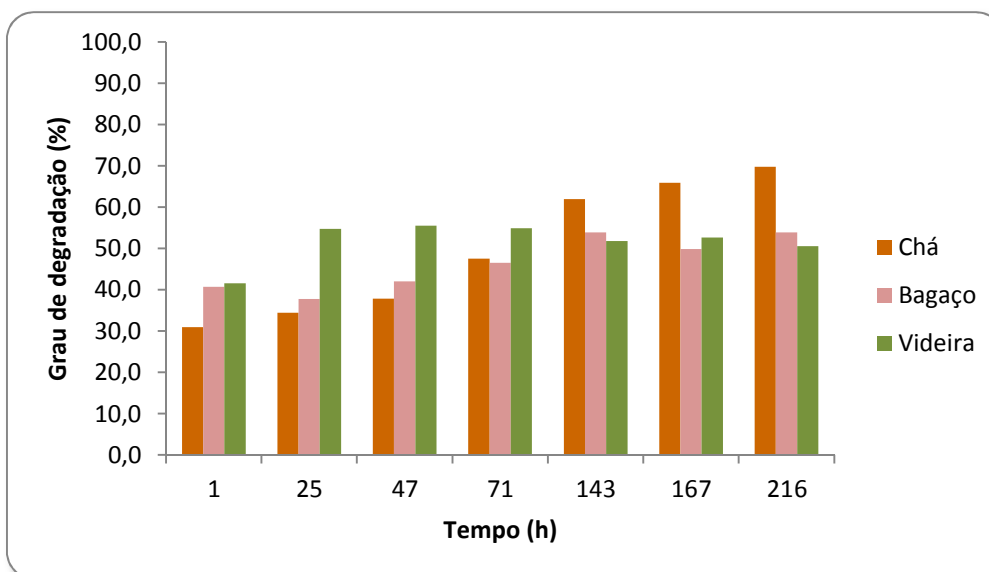


Figura 1.2 - Degradação do Ibuprofeno (10ppm) em solução aquosa

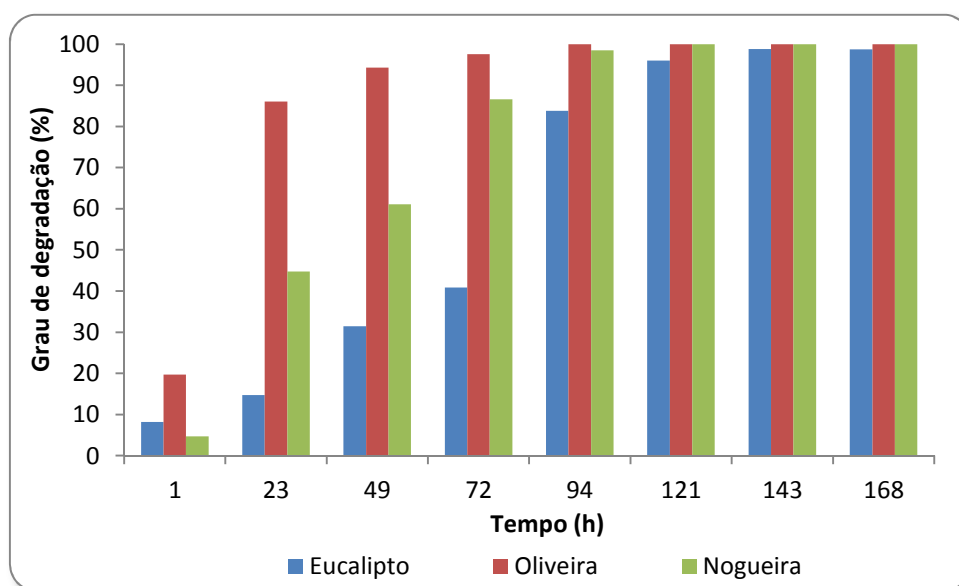


Figura 1.3 - Degradação da amoxicilina (5ppm) no solo

Como se pode verificar na Figura 1.2, ocorre um aumento da degradação aquando do uso do extracto de chá para formação das nFZV, na remediação de uma solução aquosa contaminada com ibuprofeno. Este resultado, apesar de não ideal, pois as percentagens de degradação não passaram os 70% - e recorrendo ao uso de grandes volumes de extracto – demonstra que de facto é possível degradar o ibuprofeno recorrendo às nFZV.

No caso de solos contaminados, as nZVI revelaram um excelente comportamento na degradação da amoxicilina como se pode verificar na Figura 1.3. Especificamente no uso de extracto de oliveira, ao fim de um dia de ensaio a percentagem de degradação já se aproximava dos 90%, acabando por atingir os 100% às 94h de ensaio. Os ensaios com extracto de eucalipto e noqueira, apesar de mais lentos, também demonstraram tendência a atingir os 100% de degradação.

Estes resultados abriam assim boas perspectivas para o estudo do efeito das nFZV sobre o paracetamol.

2. Materiais e métodos

O objectivo deste trabalho foi a remediação de solos contaminados com paracetamol utilizando nFZV e oxidantes com uma já reconhecida capacidade de degradação na remediação de solos - permanganato de potássio, peróxido de hidrogénio, reagente de Fenton, persulfato de sódio.

2.1 Equipamento

Os equipamentos utilizados ao longo de todo o estudo foram: estufa JP Selecta, usada para secagem das folhas; espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 300 UV-visible usado na medição de absorvâncias para avaliar a quantidade de nFZV formada; microscópio electrónico de transmissão JEOL JEM (TEM, 120 kV) usado para caracterização das nFZV; Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) Waters 2795 Alliance HT equipado com uma válvula de injeção automática ($V_{inj} = 20 \mu\text{L}$), um detetor de matriz de fotodiodos Waters 2996 e uma coluna Kinetex (Phenomenex) $2,6 \mu\text{m}$ C18 100^a (Figura 2.1), usado para a quantificação do paracetamol; e um agitador Multimatic-9N, usado para agitação constante das soluções aquosas em estudo.



Figura 2.1 -Sistema HPLC utilizado ao longo de todo o procedimento experimental

2.2 Reagentes

Durante a realização do trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: permanganato de potássio ($\geq 99,0\%$; Sigma-Aldrich); peróxido de hidrogénio (30%; Panreac); sulfato de ferro(II) heptahidratado ($\geq 99,0\%$; Sigma-Aldrich); cloreto de ferro(III) hexahidratado ($\geq 98\%$; Sigma-Aldrich); persulfato de sódio ($\geq 99,0\%$; Fluka); paracetamol ($\geq 99,0\%$; Sigma-Aldrich); hidróxido de sódio (98,0%; Panreac); ácido clorídrico (36,5-38,0%, Scharlau); ácido fórmico (98%; Panreac); e acetonitrilo ($\geq 99,9\%$; Merck - Lichrosolv).

2.2.1 Preparação de soluções

Todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura (resistividade = 18,2 M Ω .cm), produzida com um sistema de purificação de água da Millipore (Simplicity 185).

- **Solução de permanganato de potássio 0,01M** – Para a preparação desta solução foram dissolvidos 0,0790 g de KMnO_4 em 50,00 mL de água ultra-pura. Esta solução já se encontrava preparada no laboratório.

- **Solução de peróxido de hidrogénio** – Foram necessárias ao longo de todo o procedimento duas soluções de concentração distinta, 3% e 30% V/V, como se pode verificar posteriormente no ponto 2.3.5. A concentração do reagente comercial é de 30% V/V, pelo que para a preparação da solução de 3% apenas se procedeu a uma diluição 1:10 deste mesmo reagente.

- **Reagente de Fenton** – Para a preparação de uma solução do reagente de Fenton foram preparadas e misturadas soluções de Fe(II) 0,1M e peróxido de hidrogénio 3% V/V. No entanto, estas soluções não foram misturadas previamente, mas sim medidas e colocadas diretamente na solução/solo contaminado, referido mais à frente no ponto 2.3.5. Foi então necessário preparar as soluções de Fe(II) e H_2O_2 , sendo a solução de H_2O_2 a 3% V/V preparada como referido no ponto anterior. A solução de Fe(II) 0,1M foi preparada através da pesagem rigorosa de 0,2780g de sulfato de ferro(II) heptahidratado, e subsequente dissolução da massa pesada em 10,00mL de água ultra-pura (cálculos em anexo A.1). Devido a instabilidade desta solução, esta foi preparada na altura da sua utilização.

- **Solução de persulfato de sódio** – Foram utilizadas 2 soluções com concentrações distintas – 1M e 2M – tal como se pode verificar mais à frente nos pontos 2.3.5 e 2.3.7. As quantidades pesadas variaram consoante a concentração da solução (ver exemplo de cálculo em anexo A.2). Para a preparação de 100mL de uma solução 1M e 2M foram pesados e dissolvidos 23,81g e 47,62g de persulfato de sódio, respectivamente.

- **Solução de paracetamol** – Sendo o contaminante em estudo, foi o reagente mais utilizado ao longo do trabalho experimental. Foram usadas no total duas concentrações distintas: cerca de 10ppm, utilizada aquando do tratamento em água (ver ponto 2.3.5) e na qual se pesavam cerca de 5mg de paracetamol que foram dissolvidos em 500mL de água ultra-pura; cerca de 100ppm, utilizada para contaminação do solo (ver ponto 2.3.7) e na qual se pesavam cerca de 10mg de paracetamol que foram dissolvidos em 100mL de água ultra-pura.

2.3 Métodos

2.3.1 Quantificação do paracetamol

A análise do paracetamol por HPLC foi efetuada com o equipamento referido em cima e utilizando como fase móvel uma mistura acetonitrilo (contendo 0,1% de ácido fórmico)/água (9:91) e um comprimento de onda de deteção de 241 nm. A análise quantitativa do paracetamol foi baseada na área dos seus picos cromatográficos, utilizando o método da curva de calibração direta (padrão externo). A curva de calibração que relacione a área do pico com a concentração de paracetamol foi construída com 10 soluções de concentrações distintas de paracetamol (ppm): 0,0100; 0,0500; 0,100; 0,500; 1,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 e 10,0.

2.3.2 Preparação do extrato das folhas

Foram usados dois tipos de folhas distintos: amoreira e chá preto.

A preparação dos extractos de folha de amoreira foi efetuada com base nas condições optimizadas referidas em Machado et al [13]: temperatura do banho de extracção 90°C, tempo de extração 60 min e razão massa folhas/ volume de água de

2,4g/100mL. As condições ótimas para a preparação do extracto de folha de chá preto [13] são: $T=90^{\circ}\text{C}$, tempo de extração (min) = 20 e razão massa folhas/volume água (g/100mL) = 0,93.

As folhas foram previamente trituradas e secas numa estufa (JP Selecta) a 50°C durante 48h. O procedimento de preparação consistiu então na pesagem da quantidade requerida para cada tipo de folha, adição de 100mL de água ultra-pura e aquecimento a 90°C , num banho termoestático, com agitação, durante o tempo de extração otimizado para cada folha. Posteriormente as soluções foram filtradas para remoção dos restos de folha triturados.

2.3.3 Otimização dos volumes de Fe^{3+} /Volume de extracto e preparação das nFZV

Para cada tipo de extracto de folha existe uma quantidade óptima de Fe^{3+} a adicionar de modo a maximizar a formação de nFZV. Para otimizar a produção de nFZV, este estudo foi efectuado para os dois extratos: amoreira e chá preto. Para o extrato de amoreira foram preparados 6 misturas distintas, todos com 500 μL do referido extracto e 2,5mL de água, sendo apenas diferenciados pelas quantidades de FeCl_3 0,1M a adicionar a cada um (μL): 2, 15, 25, 50, 100 e 150. Para o extrato de chá preto foram preparados 5 misturas distintas, todos eles também com 500 μL de extracto e 2,5mL de água, e aos quais foram adicionados respectivamente 2, 15, 25, 50 e 100 μL de FeCl_3 0,1M. As absorvâncias de todas as misturas foram medidas a 750 nm recorrendo a um espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 300 UV-visible para avaliar a quantidade de nFZV formada.

Ao longo do restante trabalho, a preparação das nFZV foi efectuada recorrendo a uma simples mistura de uma solução de cloreto de ferro(III) 0,1M com a solução de extrato das respetivas folhas, cuja proporção de mistura foi previamente otimizada para cada caso. De referir ainda que esta mistura foi feita directamente na solução/solo a tratar, ou seja, a solução de Fe(III) foi medida e colocada directamente numa solução contendo o paracetamol e o extrato para a formação das nFZV, para que se desse início ao processo de remediação instantaneamente.

2.3.4 Caracterização das nZVI

A caracterização das nanopartículas foi feita para uma mistura de 1mL de extracto de folha de amoreira e 250µL de solução de Fe³⁺ 0,1M. A suspensão resultante foi colocada numa grelha de níquel de 300-mesh e examinada recorrendo a um microscópio electrónico de transmissão. Para a determinação do tamanho das nFZV usaram-se amplificações de 120000 a 500000x.

2.3.5 Remediação de soluções aquosas

Antes do estudo da remediação de solos contaminados com paracetamol, foi necessário verificar a capacidade de remediação em água dos reagentes escolhidos para este efeito. Sendo a água um meio mais susceptível e mais facilmente tratado, estudou-se qual a capacidade dos quatro oxidantes em estudo e das nFZV em degradar o paracetamol dissolvido em água. No caso de algum dos compostos apresentar uma capacidade de degradação nula não se efectua o mesmo estudo no solo.

As quantidades de paracetamol nas soluções analisadas foram quantificadas recorrendo ao método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

O objectivo deste estudo foi identificar a quantidade mínima necessária - de oxidante/nFZV para que ocorra a degradação quase completa (superior a 90% de degradação) do paracetamol, ao fim de um determinado tempo de contato, diferente para cada um dos casos em análise. Estudou-se também o efeito de diferentes pH's de solução contaminada na remediação. Em todos os casos em estudo, usaram-se 25mL de uma solução aquosa contaminada com paracetamol 10ppm. Foram usados matrizes de 100mL para os estudos. As soluções foram agitadas durante todo o ensaio. O plano de trabalho foi o seguinte:

- **Permanganato de potássio 0,01M** – À solução contaminada adicionaram-se 100µL, 200µL, 300µL (pH's de 3, 7 e 10) e 400µL (pH's de 7 e 10) de uma solução de permanganato de potássio 0,01M. A necessidade de outros volumes para certos pH's esteve dependente dos resultados e aplica-se tanto a este oxidante como a qualquer um dos outros e também às nZVI. Sendo o permanganato um oxidante forte e que

atua rapidamente, as análises por HPLC das soluções foram feitas ao primeiro minuto, e em geral aos 15 minutos e por fim aos 30 minutos.

- **Peróxido de hidrogénio 30% V/V** – O H_2O_2 é um oxidante que originou degradações mais lentas, pelo que se efectuaram leituras ao 1º minuto e de 15 em 15 minutos até aos 120 minutos. Neste caso efectuaram-se testes com volumes de H_2O_2 iguais para os 3 pH's de solução contaminada distintos (3, 7 e 10): 1mL, 5mL, 10mL, 15mL e 20mL.

- **Persulfato de sódio 1M** – Os testes com este reagente foram em tudo semelhante aos ensaios efectuados com o peróxido de hidrogénio, onde se efectuaram leituras no 1º minuto e de 15 em 15 minutos até aos 120 minutos, estudaram-se os 3 pH's distintos (3, 7 e 10) e usaram-se volumes de oxidante de 1mL, 5mL, 10mL, 15mL e 20mL.

- **Reagente de Fenton** – Tal como referido anteriormente, este oxidante consiste na mistura de 2 reagentes ($Fe(II)$ 0,1M e H_2O_2 3% V/V), ou seja, para esta situação procurou-se o volume óptimo de ambas as soluções. A Tabela 2.1 representa o plano de ensaios.

Tabela 2.1 - Plano de ensaios para tratamento de água com reagente de Fenton

		pH = 3					pH = 7		
		Volume de $Fe(II)$ (μL)					Volume de $Fe(II)$ (μL)		
		10	15	20			10	15	20
Volume de H_2O_2 (μL)	10	xx			Volume de H_2O_2 (μL)	10	x		
	15	xx	xx			15	x	xx	
	20			xx		20	x		xx

x – ensaios efectuados na forma 1ºmin-15ºmin-30ºmin

xx - ensaios efectuados na forma 1ºmin-5ºmin-10ºmin-15ºmin-20ºmin-25ºmin-30ºmin

A primeira diferença entre estes ensaios e os dos restantes oxidantes diz respeito ao uso apenas de pH=3 e pH=7, isto porque a presença de $Fe(II)$ num meio alcalino provoca a precipitação do ferro sob a forma de $Fe(OH)_2$. Inicialmente, sendo que o reagente de Fenton atua rapidamente, efetuaram-se os ensaios representados na tabela 1 para o 1º minuto, 15º minuto e 30º minuto. Posteriormente, por uma questão de se obter resultados com mais dados ao longo do tempo nos volumes mais eficazes, efectuaram-se leituras para o 1º minuto e depois de 5 em 5 minutos, até ao 30º minuto.

- **nFZV** – Ao contrário do que sucede com os oxidantes, o tratamento da água contaminada com paracetamol recorrendo às nanopartículas de ferro zero valente é mais lento, ocorrendo ao longo de vários dias, devido à redução contínua na superfície reativa das nanopartículas. Inicialmente reage rapidamente enquanto a superfície da nanopartícula se encontra reativa, mas quando esta fica oxidada a velocidade da reacção de degradação é limitada pela transferência de electrões do núcleo das nFZV para a superfície. Numa primeira fase deste processo, procurou-se otimizar o volume de extracto de folha a utilizar para a degradação de 25 mL de uma solução de paracetamol 10ppm. Para esta situação utilizaram-se apenas as folhas de amoreira e, com um pH de solução igual a três, experimentaram-se vários volumes de extrato (e, conseqüentemente, volumes de Fe(III) correspondentes segundo a relação óptima referida no ponto 3.2 de 25µL Fe³⁺/500µL extrato e também segundo uma outra relação utilizando uma quantidade superior de Fe³⁺: 100µL Fe³⁺/ 500µL extrato), como se pode verificar na tabela 2.2:

Tabela 2. 2 - Optimização do volume de extrato a utilizar

25 µL Fe ³⁺ / 500µL Extrato					100 µL Fe ³⁺ / 500µL Extrato				
nº ensaio	Volume paracetamol (ml)	Volume água (ml)	Volume extrato (ml)	Volume Fe ³⁺ (ml) 0,1M	nº ensaio	Volume paracetamol (ml)	Volume água (ml)	Volume extrato (ml)	Volume Fe ³⁺ (ml) 0,1M
1	25	2			1	25	2		
2	25		2		2	25		2	
3	25		2	0,1	3	25		2	0,4
4	25	5			4	25	5		
5	25		5		5	25		5	
6	25		5	0,25	6	25		5	1
7	25	15			7	25	15		
8	25		15		8	25		15	
9	25		15	0,75	9	25		15	3

Como se pode verificar, para cada volume de extrato realizaram-se, na prática, dois “controles” distintos: num primeiro controlo utilizou-se apenas água, ou seja, a quantificação do composto farmacêutico obtida aqui corresponde à real quantidade na solução, e num segundo controlo apenas se adicionou o volume respectivo de extrato, e não de ferro (para a síntese das nanopartículas), sendo este passo muito importante para que se verificasse qual o efeito que o extracto, só por si, teria sobre a solução contaminada, existindo sempre a possibilidade de ocorrer uma degradação.

Posteriormente realizaram-se ensaios de remediação de água contaminada com paracetamol recorrendo a extracto de chá preto para formação das nFZV. Nestes ensaios procurou-se verificar quais as diferenças que poderão advir do uso de um

diferente extrato (chá preto) com maior capacidade antioxidante [11]. Foram realizados 2 ensaios, sendo o primeiro o ensaio em branco, solução de 25 mL de paracetamol 10ppm e 15 mL de extracto de chá preto, e o segundo sendo uma solução de 25mL de paracetamol a 10ppm com 15mL de extracto de chá preto e 1,5mL de Fe^{3+} 0,1M. Ambos os ensaios foram mantidos em agitação constante ao longo de vários dias. Posteriormente, efetuou-se mais um estudo em tudo semelhante a este, com a diferença que apenas se usaram 10mL de solução de paracetamol a 10ppm em ambos os ensaios.

2.3.5.1 Ensaio com ferro granulado

O principal objectivo deste ensaio foi estudar a capacidade que o ferro zero valente granulado teria para degradar o paracetamol e deste modo perceber se a limitação estava na capacidade do ferro zero valente ou no tipo e preparação da partícula.

Neste procedimento procurou-se verificar qual o efeito que ferro zero valente granulado – aglomerados de partículas de ferro de dimensões superiores às nFZV, com uma área superficial menor - terá sobre uma solução aquosa de paracetamol a 10ppm. O ferro foi preparado previamente de acordo com o seguinte procedimento: lavagem durante 1 minuto com uma solução de H_2SO_4 0,1M, seguida de lavagem com acetona e finalmente seco com azoto, com o objectivo de reactivar a camada superficial das partículas. Foram então preparadas 2 soluções distintas: uma solução padrão (solução de paracetamol a 10ppm) e uma solução semelhante à anterior à qual se adicionou cerca de 1g de ferro granulado. Ambas as soluções foram analisadas por HPLC, ao longo de vários dias, até que se verificasse uma diferença substancial entre as concentrações de paracetamol.

2.3.5.2 Ensaio com reagente de Fenton catalisado por nFZV

Os testes realizados seguiram o plano de trabalho seguinte:

Tabela 2.3 - Plano de ensaios para a experimentação Fenton-nZVI

Folha de extrato	Ensaio	Paracetamol 10ppm (mL)	Fe(II) (μL)	Extrato (μL)	H ₂ O ₂ (μL)
Amoreira	1	25	10	-	15
	2	25	10	300	-
	3	25	10	300	15
Chá preto	4	25	10	-	15
	5	25	10	150	-
	6	25	10	150	15

Todas as análises foram feitas por HPLC ao longo da primeira hora de reação, sendo que os ensaios 2 e 5 também foram analisados alguns dias após o início da experiência.

2.3.5.3 Ensaios combinados de Fenton-biodegradação

Uma das características inerentes ao uso de folhas ao longo do trabalho é a possibilidade dos extratos utilizados para a produção das nFZV de produção verde poderem promover o desenvolvimento de processos biológicos que degradem os contaminantes. Com este pequeno teste procurou-se complementar a remediação de água contaminada com paracetamol a 10ppm - recorrendo ao já referido reagente de Fenton catalisado pelas nFZV verdes numa primeira fase e possíveis processos de biodegradação fomentados pela presença dos extratos “verdes”.

Foram realizados 2 ensaios distintos. No primeiro ensaio efetuou-se uma simples remediação da água recorrendo ao reagente de Fenton, com a particularidade que não se pretendeu que todo o paracetamol fosse degradado. Desta forma ficaria sempre uma quantidade de paracetamol em solução, para avaliar se o extracto terá alguma capacidade de biodegradar o paracetamol restante. O ensaio consistiu então na mistura de 50mL de paracetamol 10ppm + 5 μL de Fe²⁺ 0,1M + 7,5 μL de H₂O₂ 3% V/V. Segundo as análises efectuadas previamente esta quantidade de reagente de Fenton seria insuficiente para a degradação total do paracetamol.

O segundo ensaio contém exactamente os mesmos componentes do primeiro, com excepção da adição de 75 μL de extracto de chá preto. As análises foram todas feitas várias vezes ao longo das primeiras 7 horas e posteriormente ao longo de vários dias.

2.3.6 Remediação de solos

O solo utilizado para este ensaio foi areia, previamente esterilizada e seca em estufa. A remediação foi feita em tubos de ensaio (Figura 2.2), onde o solo era contaminado e tratado ao longo do tempo estabelecido para cada ensaio.



Figura 2.2 - Aspeto de um tubo de ensaio onde decorre a estudo do tratamento em solo

Cinquenta gramas de solo eram então transferidos para tubos de ensaios. De seguida adicionaram-se 2,5mL de solução de paracetamol 100ppm. Os volumes de cada um dos oxidantes e das nFZV a usar na remediação do solo foram diferentes em cada um dos casos. À partida a remediação de solos não é tão rápida nem tão eficiente como na água, que proporciona um maior contacto entre as substâncias. Por essa razão, não foram utilizados os mesmos tempos de contacto e volumes de oxidante/nFZV usados no tratamento em água. Ao invés efectuou-se o estudo mais uma vez de uma forma “tentativa-erro”, usando-se volumes e tempos ligeiramente superiores aos melhores resultados obtidos no tratamento em água. Os volumes e tempos estudados nos ensaios foram os seguintes:

- **Permanganato de potássio 0,01M** – Experimentaram-se 3 volumes distintos deste oxidante: 200 μ L, 1mL e 2mL. O tempo de contacto foi de 60 minutos.

- **Reagente de Fenton** – Numa primeira fase, experimentaram-se 3 combinações de volumes distintos (H_2O_2 3% / Fe(II) 0,1M): 15/15, 75/75 e 150/150 μ L, para um tempo de contato de 60 minutos. Com os resultados experimentais obtidos

optou-se por repetir duas destas combinações (15/15 e 75/75 μL) para maiores tempos de contato: 120 e 240 minutos.

- **Persulfato de sódio 2M** – Inicialmente experimentaram-se 4 volumes distintos deste oxidante: 5mL, 7,5mL, 10mL e 15mL para um tempo de contato de 180 minutos. Posteriormente optou-se por repetir os volumes de 5mL e 7,5mL para maiores tempos de contato: 240 e 480 minutos.

Após o tempo de contato para cada situação, foi necessário proceder à extração do paracetamol restante em cada um dos tubos de ensaio. Assim, para cada caso, transferiu-se o solo para um matraz, onde se adicionou 30mL de água ultra-pura e se deixou a extrair durante 10 minutos, com agitação, obtendo-se uma concentração final máxima de 10 ppm. Depois procedeu-se à quantificação do fármaco contaminante não degradado em cada uma das situações por HPLC.

3. Resultados e discussão

3.1 Curva de calibração

A curva de calibração utilizada para a análise de paracetamol por HPLC está representada na Figura 3.1.

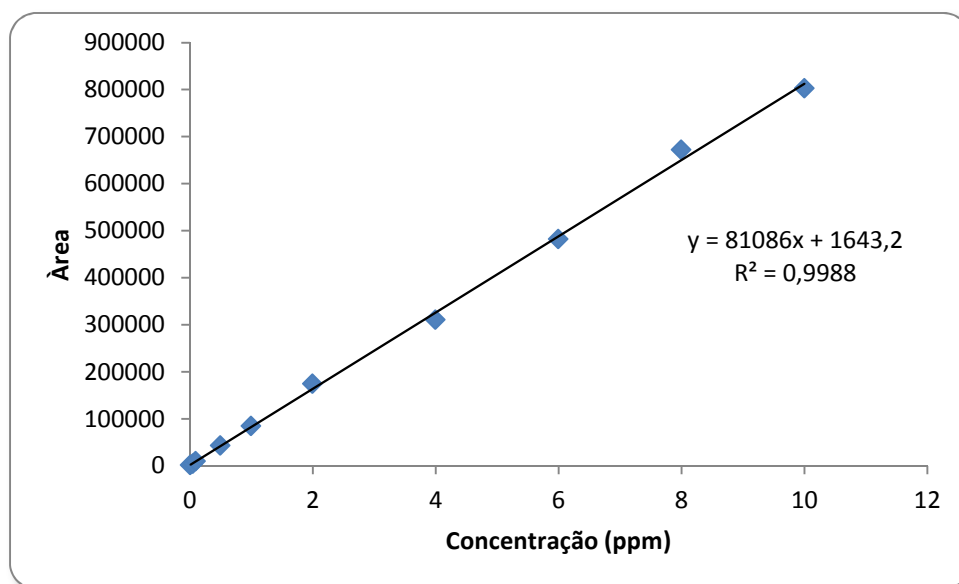


Figura 3.1 - Curva de calibração do paracetamol

O valor coeficiente de correlação ($r=0,9994$) encontra-se bastante próximo de 1, pelo que a curva de calibração e a respetiva equação definem bem a relação entre as áreas obtidas e a concentração de paracetamol. Os valores utilizados para a construção da curva de calibração encontram-se representados em anexo na Tabela B.1.

3.2 Optimização dos volumes de Fe^{3+} /Volume de extrato

Este procedimento baseou-se na medição das absorvâncias de diferentes misturas de extrato de folha e Fe^{3+} para síntese de nFZV. Nas Figuras 3.2 e 3.3 estão representados os resultados obtidos, que demonstram que a absorvância máxima foi observada para um volume de Fe^{3+} de 25 μ L para o extrato de amoreira, e 50 μ L para o extrato de chá preto.

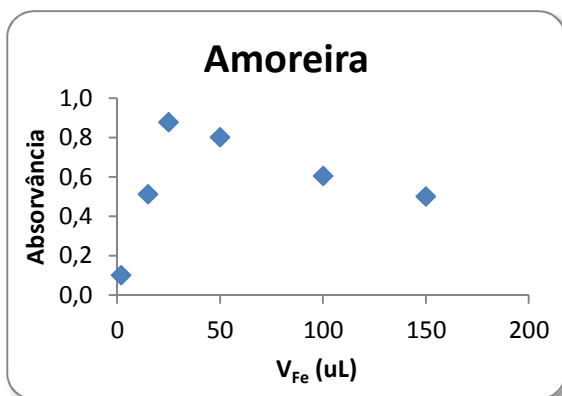


Figura 3.2 - Absorvâncias obtidas na síntese de nFZV para os extratos de amoreira

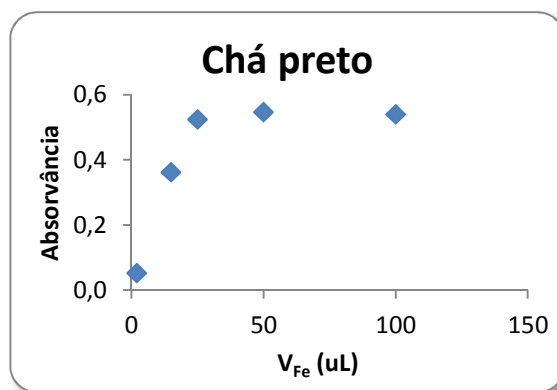


Figura 3.3 - Absorvâncias obtidas na síntese de nFZV para os extratos de chá preto

Desta forma, tendo em conta que foram usados 500µL de ambos os extratos, as proporções de Fe³⁺/extracto (V/V) que maximizam a formação de nFZV são:

- 1:25 para o extrato de amoreira
- 1:10 para o extrato de chá preto

Os valores das absorvâncias obtidas podem ser consultados em anexo na Tabela B.2.

3.3 Caracterização das nFZV

Foi feita uma caracterização das nFZV - via microscopia electrónica de transmissão (TEM) – sintetizadas utilizando um extrato de folhas de amoreira. Na Figura 3.4 está representada uma das imagens obtidas.

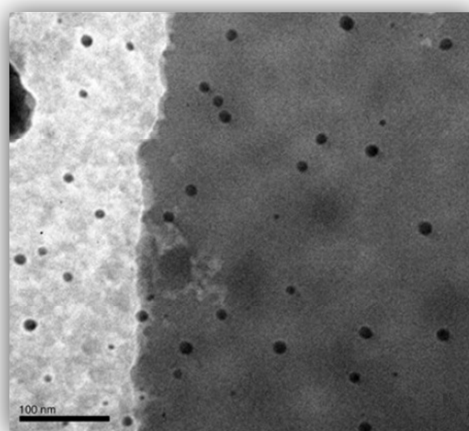


Figura 3.4 – Imagem TEM das nFZV, sintetizadas utilizando um extrato de folhas de amoreira

É possível verificar a presença de nFZV, esféricas e não aglomeradas, com tamanhos entre 10 e 30nm. Não se verificou a presença de aglomerados de partículas, mas atualmente já existem referências [13] que indicam a formação de aglomerados que poderá estar relacionada com o tipo de extrato utilizado, sendo necessário um estudo mais aprofundado neste sentido.

3.4 Remediação de água contaminada com paracetamol

O uso dos quatro oxidantes estudados no tratamento de água contaminada com paracetamol revelou-se bastante eficiente para dois deles: Permanganato de potássio e reagente de Fenton. O persulfato de sódio também demonstrou capacidade degradativa, mas não tão eficiente como os dois anteriores e, por outro lado, o peróxido de hidrogénio não demonstrou qualquer capacidade de tratamento. Os resultados obtidos para cada caso estão apresentados a seguir.

3.4.1 Permanganato de potássio

Nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 estão representados os resultados do tratamento de 25mL de água contaminada com paracetamol 10ppm, para os diferentes valores de pH em estudo (3,7 e 10), utilizando uma solução de KMnO_4 0,01M.

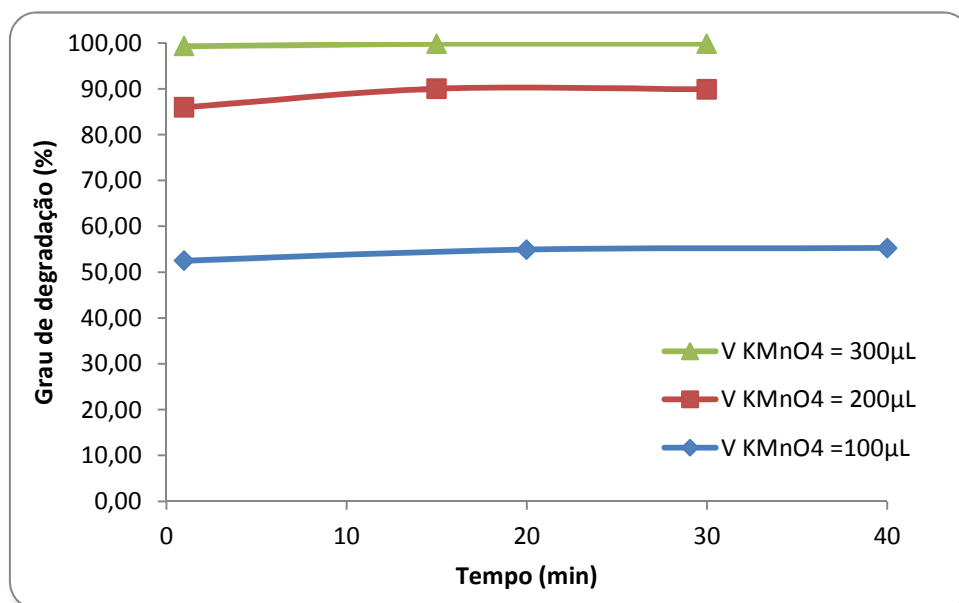


Figura 3.5 - Degradação do paracetamol a pH=3, utilizando KMnO_4 0,01M ao longo do tempo

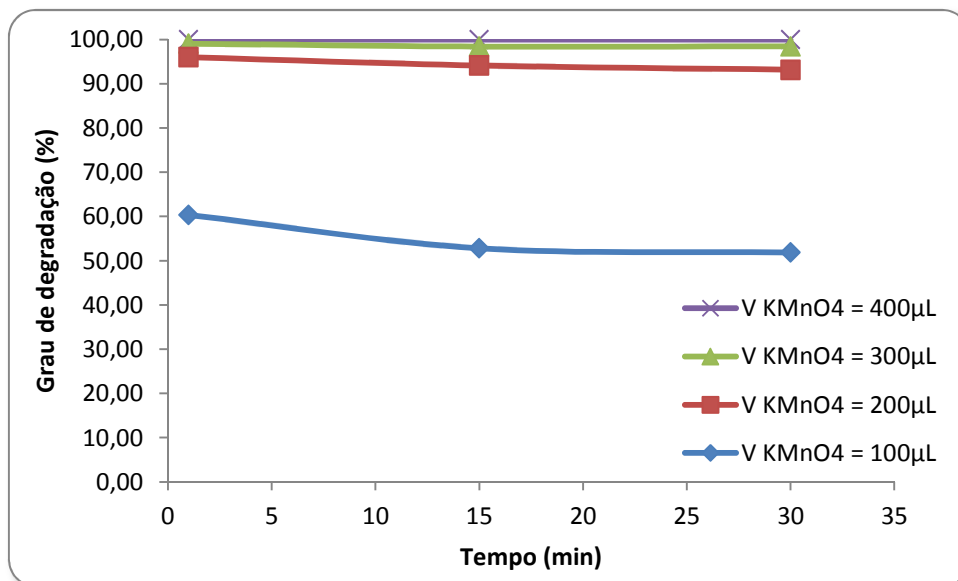


Figura 3.6 - Degradação do paracetamol a pH=7, utilizando KMnO₄ 0,01M ao longo do tempo

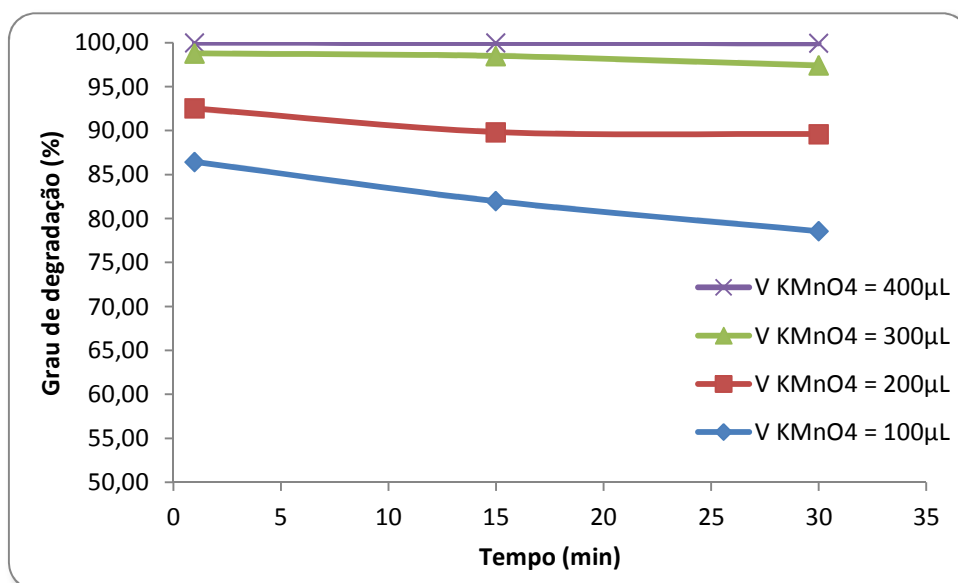


Figura 3.7 - Degradação do paracetamol a pH=10, utilizando KMnO₄ 0,01M ao longo do tempo

O primeiro facto importante a referir diz respeito à velocidade de degradação do paracetamol pelo permanganato. Como se pode verificar em todos os casos, ao fim do 1º minuto de ensaio a degradação já atinge valores muito próximos da degradação máxima atingida para cada caso.

Em termos de quantidade de permanganato a utilizar para se obter a degradação desejada para cada pH, conclui-se que este acaba por ter um efeito mínimo, sendo em todos os casos o volume óptimo de permanganato igual a 300µL. Para este volume de oxidante obtiveram-se valores de degradação de 98% para

pH=10, 99% para pH=7 e 100% para pH=3. Quando se testou um volume de oxidante de 400 μ L, o grau de degradação atingiu os 100% ao primeiro minuto, pelo que este aumento de volume a usar não se justifica.

Para os valores de pH de 7 e 10 observa-se que a percentagem de degradação diminui a partir do 1^o minuto, o que não faz sentido pois o paracetamol não se volta a formar. Na leitura dos resultados, observou-se um aumento da área do pico de paracetamol no cromatograma a partir do 1^o minuto, que pode ser explicado pela eventual formação de produtos de degradação a estes valores de pH, com tempos de retenção que coincidem com o do paracetamol.

Por fim, apesar das diferenças serem muito baixas, somente na solução com pH 3 se atingiu uma degradação entre 99,3% e 99,8% (muito próximas da degradação total) para o volume de oxidante de 300 μ L, sendo que as outras – como atrás referido – não ultrapassaram os 99%. Por outro lado, verifica-se o fenómeno inverso na análise do volume de degradante mais baixo utilizado (100 μ L). Atente-se na Figura 3.8.

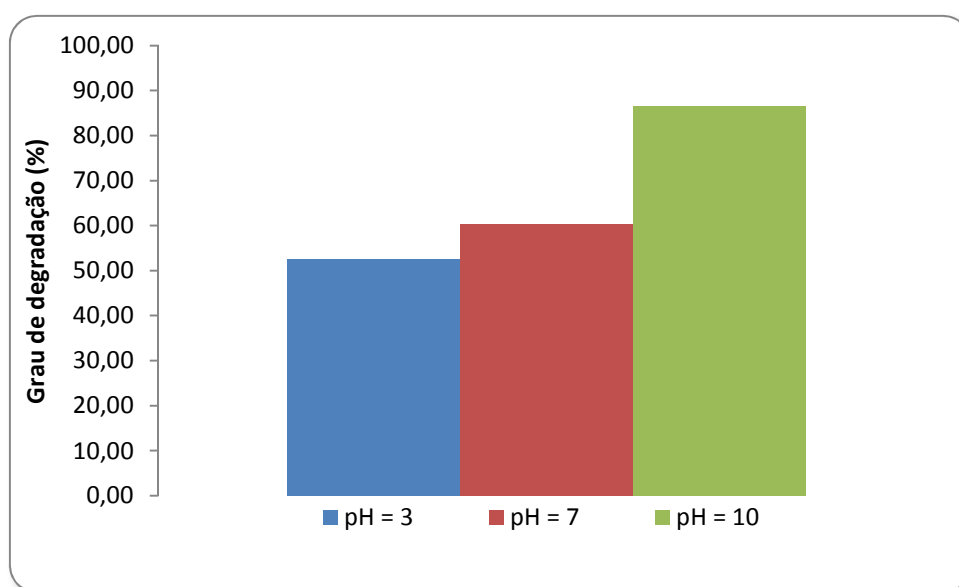


Figura 3.8 - Degradação do paracetamol, ao 1^o minuto, para os diferentes pHs utilizando KMnO₄ 0,01M

Como se pode verificar, quando se utiliza apenas 100 μ L de solução de permanganato, ao 1^o minuto, é na solução de pH 10 que se encontra menor quantidade de paracetamol. No entanto, esta percentagem de degradação (86%) reduz-se até 79% à meia hora de degradação, o que demonstra que a presença de produtos de degradação, de facto, afeta a análise. Todos os resultados experimentais obtidos nestes ensaios estão representados em anexo nas Tabelas B.3.1 – B.3.14.

3.4.2 Peróxido de hidrogénio

Verificou-se que, para todos os volumes utilizados e para os 3 valores de pH estudados, o peróxido de hidrogénio não degradou significativamente o paracetamol. Por isso o peróxido de hidrogénio não foi utilizado para a remediação do solo contaminado com paracetamol. Todos os resultados obtidos nestes ensaios encontram-se representados em anexo nas Tabelas B.4.1 – B.4.15.

3.4.3 Persulfato de sódio

Nas Figuras 3.9, 3.10 e 3.11 estão representados os resultados do tratamento de 25mL de água contaminada com paracetamol 10ppm, para os diferentes valores de pH em estudo (3,7 e 10), utilizando uma solução de persulfato de sódio 1M.

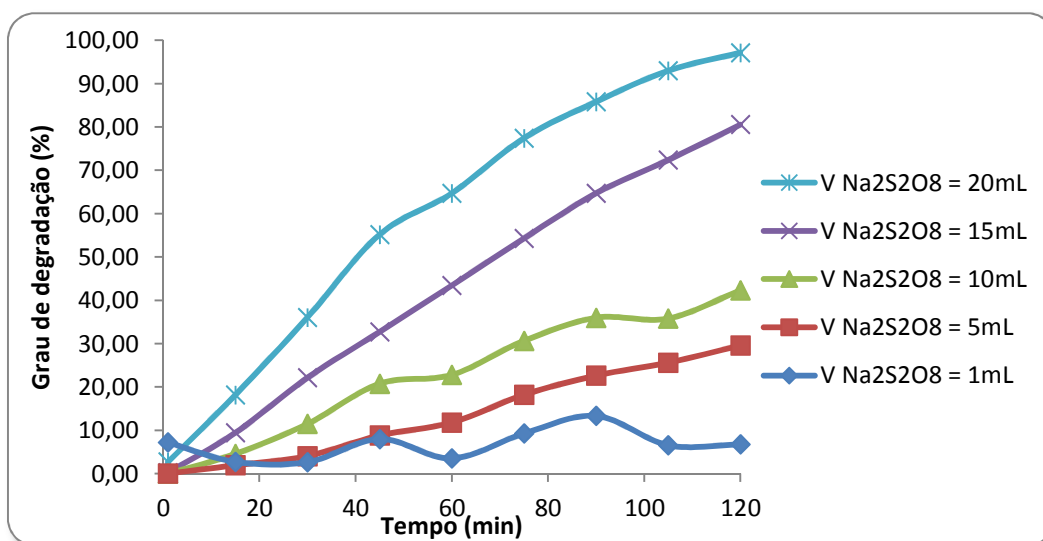


Figura 3.9 - Degradação do paracetamol a pH=3, utilizando Na₂S₂O₈ 1M ao longo do tempo

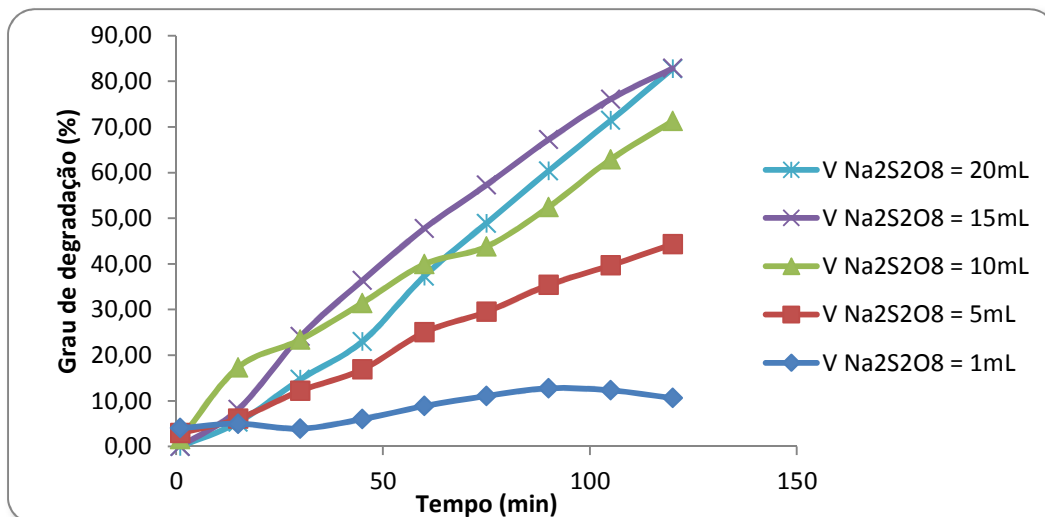


Figura 3.10 - Degradação do paracetamol a pH=7, utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1M ao longo do tempo

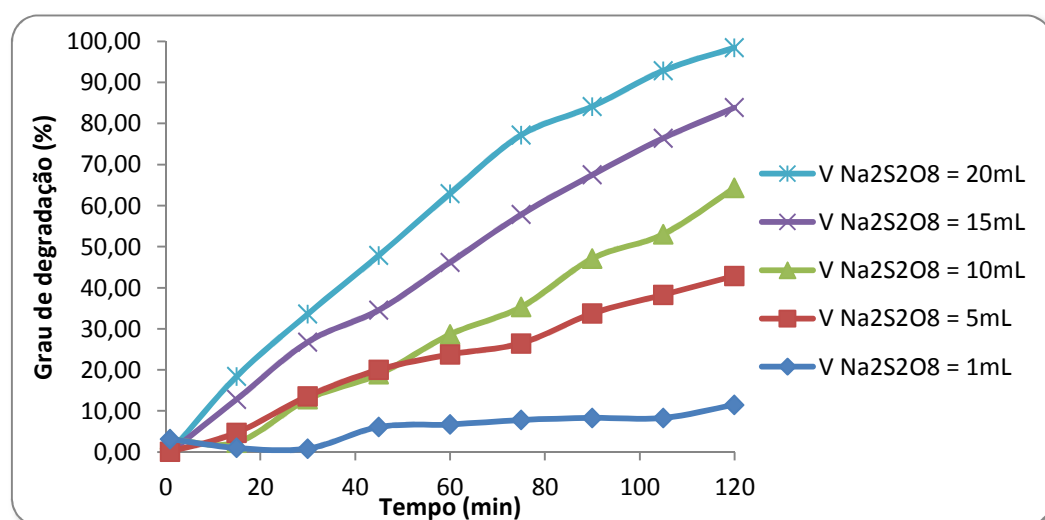


Figura 3.11 - Degradação do paracetamol a pH=10, utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1M ao longo do tempo

Ao contrário do que se verificou com o peróxido de hidrogénio, o uso de elevados volumes de oxidante originou um claro aumento da degradação do paracetamol. Os melhores resultados foram obtidos para os valores de pH de 3 e 10, onde o uso de um volume de 20mL de oxidante resultou numa percentagem de degradação de 97% e 98% respetivamente, ao fim dos 120 minutos de cada ensaio. Já em pH neutro a percentagem de degradação não ultrapassou os 83% ao fim do mesmo tempo.

Contudo, apesar de se verificar que ocorreu uma degradação quase total, os resultados obtidos estão longe de serem ótimos, isto porque para que a degradação ocorra é necessário o uso de elevados volumes de oxidante. O uso de 20mL de solução de persulfato de sódio 1M para tratamento de 25mL de uma solução de paracetamol 10ppm acaba por ser pouco prático, já que a aplicação *in situ* à escala

industrial se resumiria ao uso de quantidades vastas deste oxidante, o que não é a melhor solução quer do ponto de vista ambiental quer económico.

Por outro lado, os resultados obtidos não atingiram estabilidade no tempo de ensaio. Como se pode verificar nos gráficos referidos, verifica-se uma genérica subida nas percentagens de degradação que não estabilizam (com a exceção do volume mais baixo), facto este que pode indicar que outros volumes poderiam eventualmente atingir a degradação desejada, ou que mesmo o volume máximo de degradante utilizado em pH = 7 acabasse também por chegar à degradação desejada (próximo de 100%). De qualquer forma, sendo esta, tal como os outros 3 oxidantes estudados uma forma de remediação “não-verde”, para serem considerados uma alternativa válida deveriam pelo menos demonstrar uma rápida atuação, para poderem possuir vantagens significativas sobre métodos verdes, tal como aquele que é estudado nesta tese, cujos tempos de tratamento prolongam-se por vários dias e que por vezes não funcionam. Todos os resultados experimentais obtidos nestes ensaios podem ser consultados em anexo nas Tabelas B.5.1 – B.5.15.

3.4.4 Reagente de Fenton

Nas figuras 3.12 e 3.13 estão representados os resultados do tratamento de 25mL de água contaminada com paracetamol 10ppm, para os diferentes valores de pH em estudo (3 e 7), utilizando o reagente de Fenton.

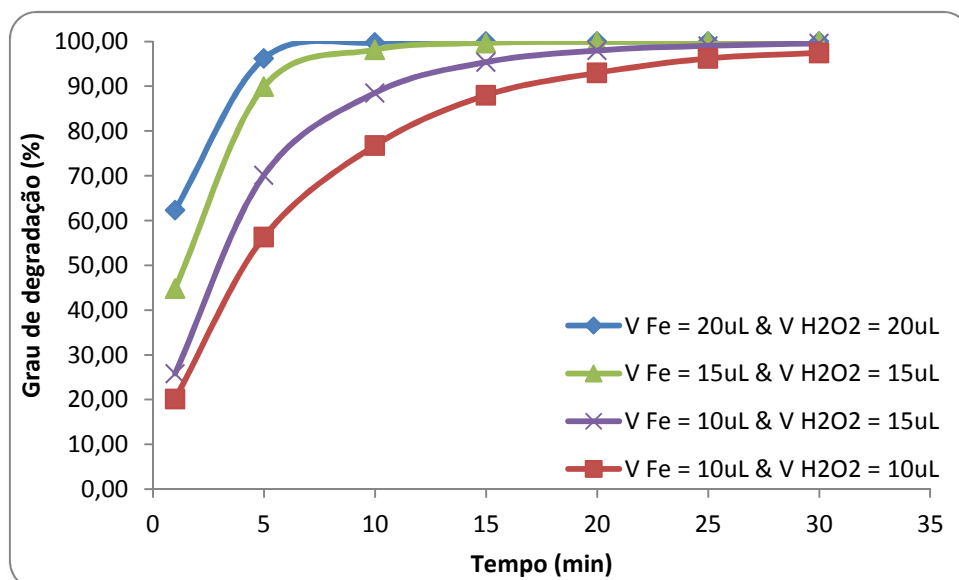


Figura 3.12 - Degradação do paracetamol a pH=3, utilizando reagente de Fenton ao longo do tempo

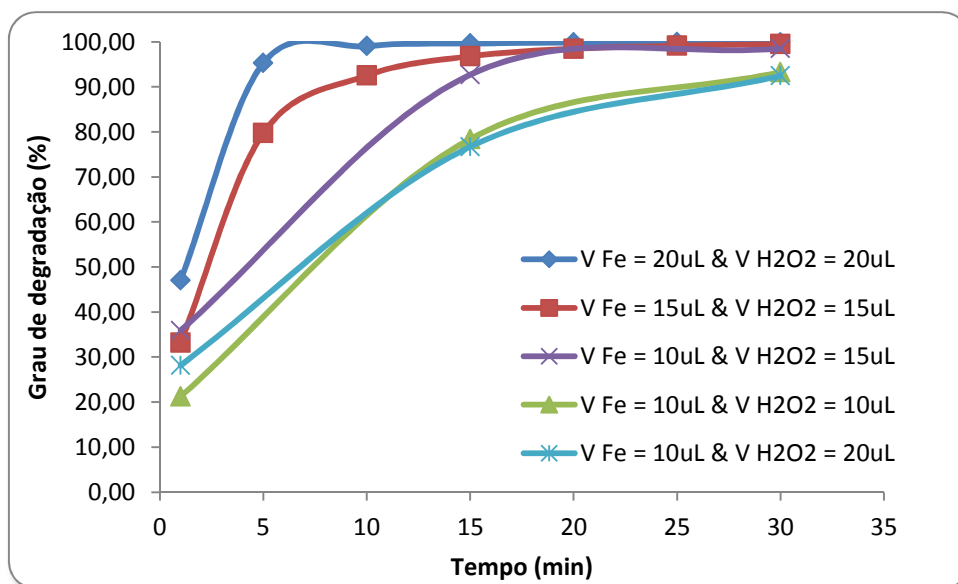


Figura 3.13 - Degradação do paracetamol a pH=7, utilizando reagente de Fenton ao longo do tempo

O reagente de Fenton é conhecido por possuir uma forte capacidade oxidante, facto esse que foi comprovado também na sua aplicação na remediação de água contaminada com paracetamol. Como se pode verificar nos resultados indicados nas figuras 3.15 e 3.16, o uso de quantidades muito baixas (10-20 μ L) tanto de Fe²⁺ como de H₂O₂ demonstram uma excelente capacidade do reagente de Fenton para a degradação do paracetamol.

Em ambos os casos (pH 3 e pH 7), o uso dos maiores volumes (20-20 μ L) dos componentes do reagente de Fenton permitiram atingir valores muito próximos de 100% de degradação logo aos 10-15 minutos, pelo que se reduziu estas quantidades até se verificar quais as quantidades que permitiam atingir uma degradação de 99 – 100% ao fim da meia hora de ensaio. Os melhores resultados foram:

- Para pH = 3, o uso de volumes de 10 μ L de Fe²⁺ e 15 μ L de H₂O₂ permitiu atingir uma percentagem de degradação de 99 % ao fim de 30 minutos;
- Para pH = 7, o uso de volumes de 15 μ L de Fe²⁺ e 15 μ L de H₂O₂ permitiu atingir uma percentagem de degradação de 99 % ao fim de 30 minutos;

O uso de volumes superiores resultou numa degradação perto dos 100% antes da meia hora de ensaio, pelo que estes dois casos apresentados foram considerados os resultados ótimos. O uso de pH = 3 também favorece a degradação do paracetamol, pois os resultados indicam resultados de degradação semelhantes tanto

no uso da proporção 10:15 de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ em $\text{pH} = 3$ como na proporção 15:15 em $\text{pH} = 7$. Todos os resultados experimentais obtidos nestes ensaios podem ser consultados em anexo nas Tabelas B.6.1 – B.6.9.

3.4.5 Comparação entre oxidantes

Resumindo todo este estudo no tratamento de 25mL de água contaminada com paracetamol 10ppm, podem ser retiradas algumas conclusões:

- O peróxido de hidrogénio a 30% V/V não demonstra capacidade de degradação do paracetamol;
- Os outros 3 oxidantes em estudo – permanganato de potássio, persulfato de sódio e reagente de Fenton – revelaram capacidade de degradação do paracetamol, havendo todavia diferenças. Atente-se no gráfico da Figura 3.14.

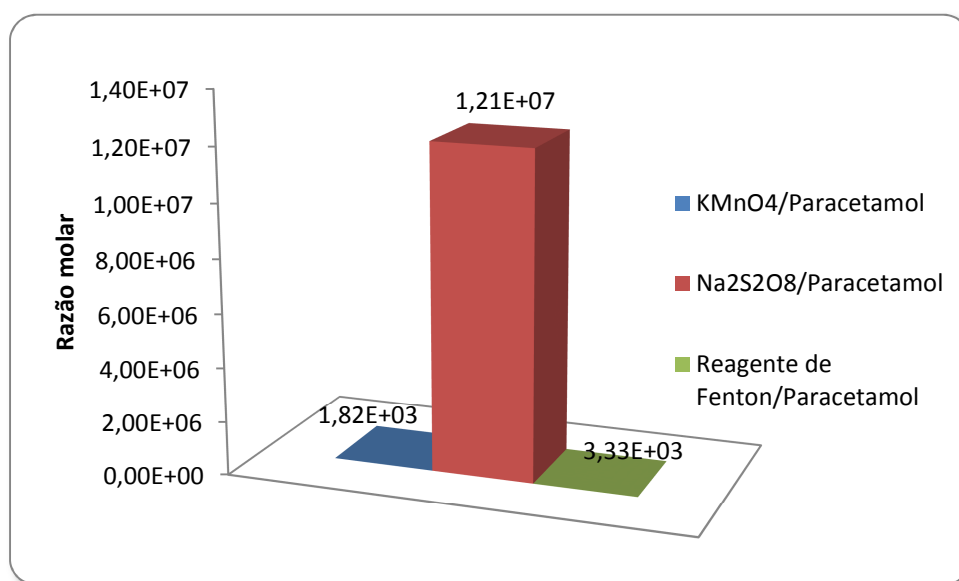


Figura 3.14 – Razão molar necessária para degradação de pelo menos 99% do paracetamol (25mL a 10ppm)

Como se pode verificar, existe uma diferença muito significativa entre as razões molares usadas dos diferentes oxidantes. Tanto o reagente de Fenton como o permanganato de potássio revelaram uma excelente capacidade de degradação do paracetamol usando-se quantidades muito baixas para tal quando comparadas com o

persulfato de sódio. Por outro lado, e apesar de também ter revelado capacidade de degradação no paracetamol, o persulfato de sódio apenas degrada aquando o uso de elevadas quantidades. De qualquer forma, o estudo destes 3 oxidantes prosseguiu, desta feita para solos contaminados com paracetamol a 5ppm. O peróxido de hidrogénio não foi incluído nos estudos da remediação de solos devido à sua incapacidade de degradação do paracetamol, mesmo em solução aquosa.

3.4.6 Nanopartículas de Ferro Zero Valente

Ao invés de se apresentar os resultados sob a forma de percentagens de degradação, recorreu-se à análise das áreas dos picos de paracetamol dos cromatogramas, pois rapidamente se percebeu que os cálculos para o grau de degradação não são corretos devido às interferências na quantificação das áreas e que os resultados obtidos, na realidade, não correspondem a degradação. Foram estudadas 2 proporções de volume de Fe^{3+} /Volume de extracto, 1:10 e 1:25. A relação 1:10 foi estudada ao longo de mais tempo. A Figura 3.15 representa o primeiro caso prático.

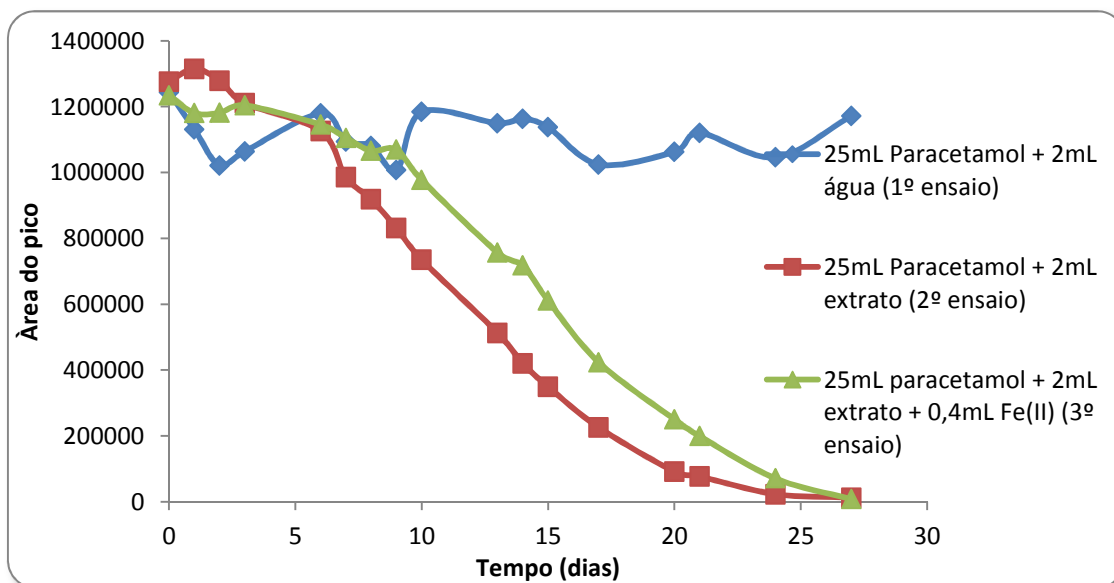


Figura 3.15 - Áreas dos picos cromatográficos de paracetamol das 3 soluções em estudo para o volume de extracto de folhas de amoreira de 2mL, ao longo do tempo

Nestes ensaios o objectivo era otimizar o volume de extracto a utilizar. Da Figura 3.15, pode-se concluir que no 1º ensaio, correspondente ao branco (25mL de paracetamol + 2mL de água desionizada), o paracetamol não é degradado.

Por outro lado, no ensaio em que se utilizou uma mistura de solução de paracetamol com extrato ocorre uma diminuição claríssima da área do pico correspondente ao paracetamol, semelhante à diminuição verificada no ensaio com a presença das nanopartículas (3º ensaio). Daqui verifica-se que possivelmente a diminuição da concentração de paracetamol se poderá dever à biodegradação do mesmo através da actividade dos microrganismos presentes no extracto utilizado para produzir as nFZV.

Nos ensaios em que se aumentou o volume do extracto para 5mL e 15mL todos estes factos foram novamente verificados. Atente-se nos gráficos das Figuras 3.16 e 3.17.

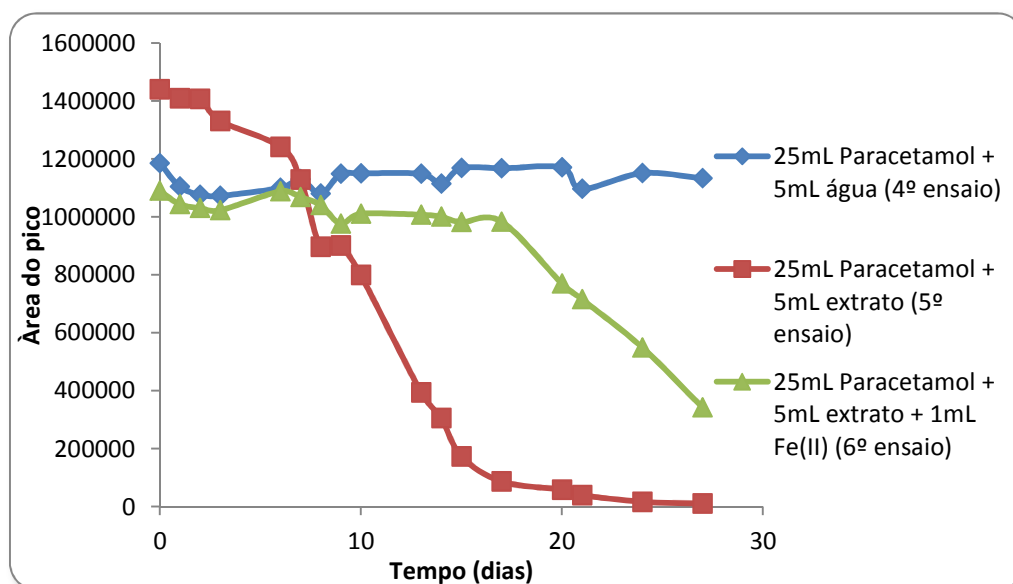


Figura 3.16 - Áreas dos picos cromatográficos de paracetamol das 3 soluções em estudo para o volume de extracto de folhas de amoreira de 5mL, ao longo do tempo

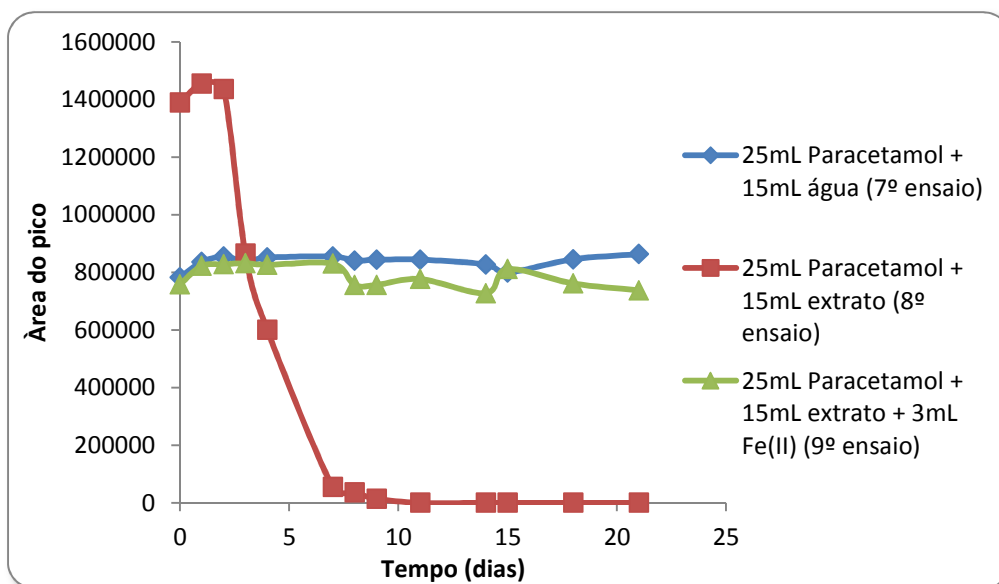


Figura 3.17 - Áreas dos picos cromatográficos de paracetamol das 3 soluções em estudo para o volume de extracto de folhas de amoreira de 15mL, ao longo do tempo

Para além dos factos constatados nos primeiros 3 ensaios, existem mais algumas conclusões a retirar dos representados das Figuras 3.16 e 3.17. Como se pode verificar no 5º e 8º ensaio, o aumento da quantidade de extracto acelera a velocidade de diminuição do pico de paracetamol, atingindo mesmo o valor de zero ao 11º dia do 8º ensaio, cuja única explicação encontrada será a presença de microrganismos nos extratos de amoreira que degradam o paracetamol. Ainda em relação a estes ensaios, de sublinhar os valores de área atingidos nos primeiros dias de cada ensaio. Estes valores são substancialmente superiores aos verificados no 4º e 7º ensaio (brancos), nos quais apenas foram utilizados paracetamol e água.

Por fim, de sublinhar que, por análise dos resultados obtidos nos 3º, 6º e 9º ensaios, correspondentes ao uso de nFZV, o aumento da quantidade destas parece, de alguma forma, ter o resultado inverso ao que seria de esperar. Ou seja, no 3º ensaio, correspondente ao uso de 2mL de extrato, a área do pico de paracetamol chegou a muito próxima de zero mas, no entanto, o aumento da quantidade de extrato no 6º e 9º ensaios retarda a diminuição do pico, sendo que no 9º ensaio (15mL de extrato) o pico mantém-se sempre em valores muito próximos do branco, o que poderá indicar que as nFZV não só demonstram falta de capacidade de degradação do paracetamol, como a sua presença em grandes quantidades parece inibir os fenómenos de degradação que se verificam no uso apenas de extrato.

Todo este procedimento também foi repetido, mas recorrendo a uma proporção 1:25 de volume de Fe^{3+} /Volume de extrato, mas os resultados que se verificaram eram

semelhantes aos apresentados para a proporção 1:10. Todos os resultados estão representados em anexo nas Tabelas B.7.1 – B.7.6.

O uso de extrato de chá preto é reconhecido pela sua elevada capacidade antioxidante, logo deveria ter uma melhor capacidade de síntese de nFZV. Na Figura 3.18 estão representados os resultados obtidos neste teste.

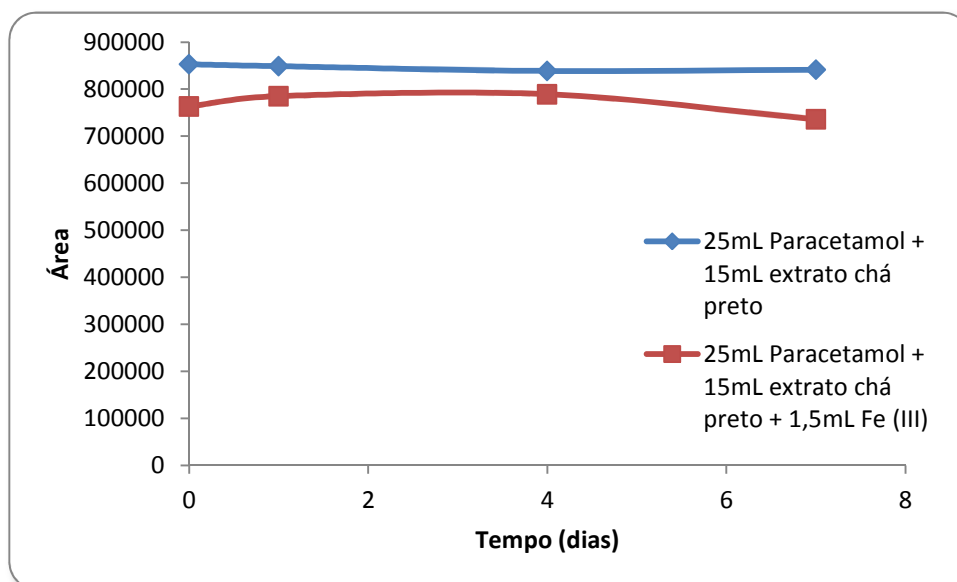


Figura 3.18 - Áreas obtidas em ambos os ensaios, no uso de extrato de chá preto

Como se pode verificar, é possível detetar à partida algumas diferenças em relação ao extrato de folha de amora. O ensaio que contém apenas o extrato não revelou ter qualquer efeito sobre o paracetamol, mantendo-se a concentração deste estável ao longo de tempo. Por outro lado, tal como no uso de extrato de folha de amoreira, as nFZV sintetizadas a partir de extrato de chá preto também não revelam eficiência na degradação de paracetamol. Houve um ligeiro decréscimo nas áreas, correspondente a valores de entre 6% e 13% de degradação.

Num ensaio seguinte procurou-se verificar se ocorrem diferenças quando a percentagem de extracto e nFZV em solução é superior à estudada até agora. Os resultados estão representados na Figura 3.19.

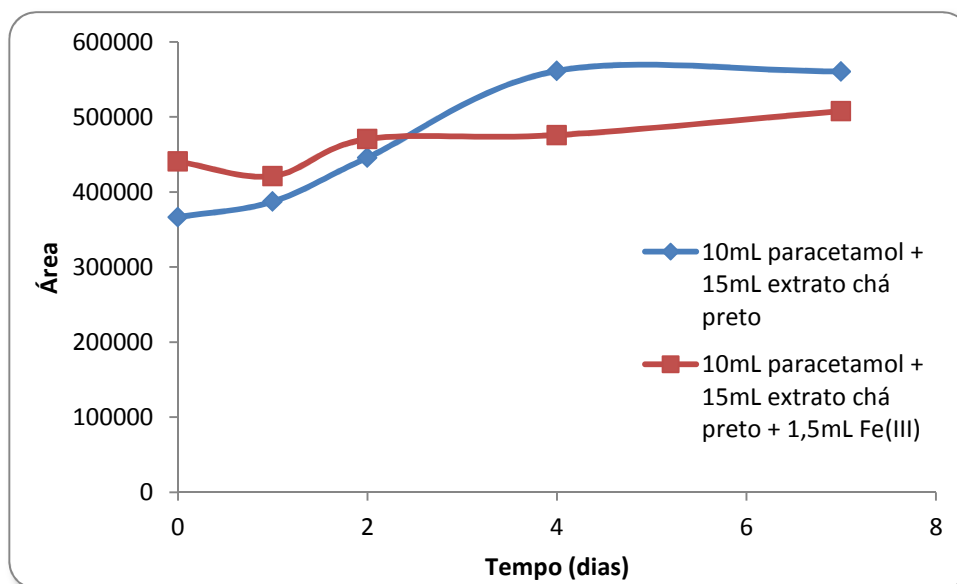


Figura 3.19 - Áreas obtidas em ambos os ensaios, no uso de extrato de chá preto a maior percentagem

Neste ensaio o extrato já demonstra ter outro efeito sobre a solução de paracetamol cuja quantidade parece aumentar ao longo do tempo, que se poderá dever à presença de produtos de degradação a afetar os resultados, facto apenas visível quando se aumenta consideravelmente a percentagem de extrato em solução. A presença de nFZV não parece afetar em nada a concentração de paracetamol, sendo as pequenas variações verificadas o resultado mais provável de erros de leitura.

De qualquer forma, a principal conclusão a retirar destes estudos é que nem as nFZV sintetizadas a partir de chá preto revelam capacidade de degradação do paracetamol, pelo que não foram utilizados na remediação de solos contaminados. Todos os resultados estão representados em anexo nas Tabelas B.12.1 e B.12.2.

Estas dúvidas tornam essencial analisar os extratos, sem a presença do paracetamol, por HPLC. A análise directa dos extratos permitiu obter resultados distintos. A análise do extrato de amoreira demonstrou a existência de uma(s) substância(s) com o mesmo tempo de retenção do que o paracetamol. Este pico tem uma área de 986207, ao qual corresponderia uma concentração de 12,14ppm de paracetamol. Ou seja, a presença deste pico explica as áreas de pico superiores obtidas aquando do tratamento da água contaminada com paracetamol, recorrendo apenas ao extrato, nos primeiros dias de ensaio. Por sua vez, a análise directa das nFZV produzidas com extrato de amoreira revelou também a existência de um pico com o mesmo tempo de retenção, com uma área de 313869, o que corresponderia a uma concentração de 3,85ppm de paracetamol. Desta forma, a análise de resultados

para se perceber se de facto ocorre degradação torna-se uma tarefa muito complicada, aquando o uso do extrato de amoreira.

Por outro lado a análise, tanto do extrato de chá preto como assim como a solução contendo as nFZV produzidas com aquele extrato não revelaram a existência de qualquer interferência no cromatograma.

Todos os resultados estão representados em anexo nas tabelas B.13.1 e B.13.2.

3.4.7 Ensaio com o ferro granulado

Como se pode verificar anteriormente, as nFZV não revelaram capacidade de degradação do paracetamol. Desta feita optou-se por fazer um teste, procurando verificar se o uso de 1g ferro zero valente granulado poderá ter alguma capacidade de remediação de água contaminada com paracetamol. O resultado encontra-se ilustrado na figura 3.20.

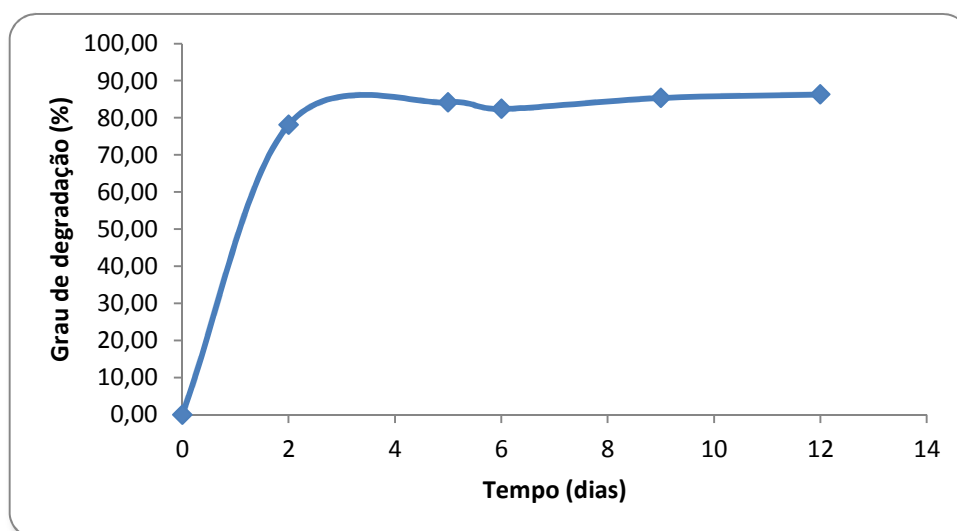


Figura 3.20 - Grau de degradação do paracetamol recorrendo a ferro granulado, ao longo do tempo

Como se pode verificar a percentagem de degradação atingiu os 87% revelando que o ferro zero valente granulado possui capacidade de degradação do paracetamol. Uma das possíveis explicações para o facto de o paracetamol ser degradado por ferro granulado e não por nFZV poderá dever-se ao uso de uma quantidade consideravelmente superior de ferro em relação à usada de nFZV. Por outro lado, as nFZV possuem precisamente a vantagem de conterem uma área superficial elevada em relação ao material granulado, não sendo assim possível retirar

conclusões seguras. Os resultados experimentais encontram-se em anexo na Tabela B.11.1.

3.4.8 Ensaio com reagente de Fenton catalisado por nFZV e análise de extratos

Nas Figuras 3.21 e 3.22 estão representados os resultados obtidos para a estudo conjunto de reagente de Fenton e nFZV.

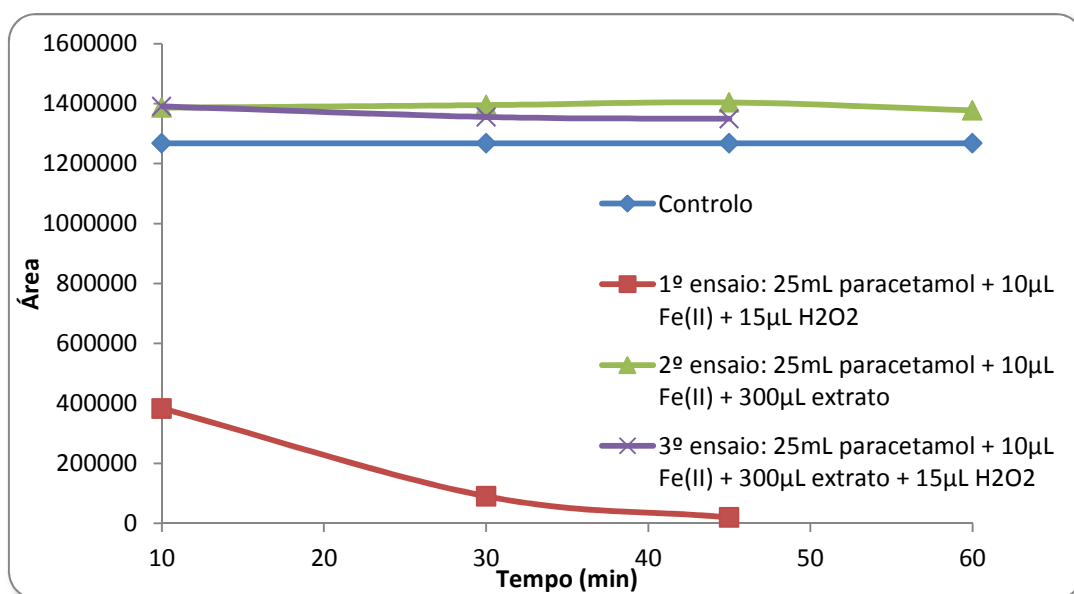


Figura 3.21 - Áreas obtidas ao longo do tempo nos ensaios conjuntos Fenton-nFZV, com extrato de amoreira

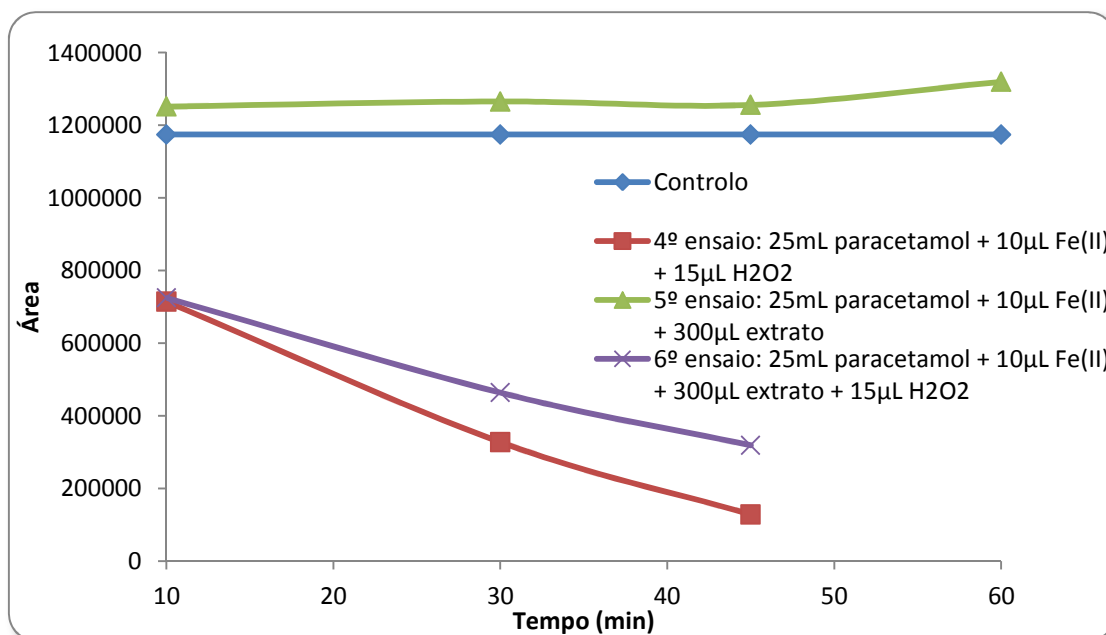


Figura 3.22 - Áreas obtidas ao longo do tempo nos ensaios conjuntos Fenton-nFZV, com extrato de chá preto

Nos ensaios relativos ao uso isolado de reagente de Fenton (1º e 4º), tal como se concluiu anteriormente, ocorre uma degradação rápida do paracetamol em solução. Nos ensaios em que se usa apenas Fe^{2+} em conjunto com cada um dos extratos – síntese de nFZV recorrendo desta feita a Fe^{2+} - verifica-se mais uma vez a existência de uma área do pico superior ao pico verificado no controlo (solução de paracetamol apenas), sinal indicativo que existe de facto interferências por parte dos extratos na leitura de áreas.

Os únicos ensaios com diferenças significativas entre si foram o 3º e o 6º ensaio. Estes foram os ensaios em que se procurou combinar a reação de Fenton com as nFZV, e desta forma verificar se a utilização de um extrato (rico em nutrientes) para a produção de nFZV poderia aumentar os processos de biodegradação do paracetamol. No uso de extrato de folha de amoreira as áreas dos picos cromatográficos obtidos mantiveram-se próximos dos obtidos no 2º ensaio, correspondentes ao uso de apenas Fe^{2+} e extrato de amoreira, pelo que a adição de H_2O_2 para formação de reagente de Fenton não teve efeito sobre a solução, o que leva a crer que todo o Fe^{2+} terá reagido rapidamente com o extrato dando lugar à formação de nFZV que, como já se viu anteriormente, não têm capacidade de degradação do paracetamol. Por seu lado -também como já foi estudado - o H_2O_2 , só por si, também não revela capacidade de degradação do paracetamol.

Ao invés, no 6º ensaio – como se pode verificar na figura 3.22 - já se verificaram a existência de áreas com valores próximos dos verificados aquando do uso do reagente de Fenton. Esta diferença e resultados entre o 3º e o 6º ensaios poderão ter vários significados. Poderá ser devido à existência de algum(s) composto(s) no extrato de amoreira cujo pico correspondente aparece na zona do paracetamol, sendo que este composto não existe no chá preto. Poderá também ter relação com a facilidade com que as nZVI se formam quando se usa o extrato de amoreira, não deixando tempo para a ocorrência da reação de Fenton, enquanto no chá preto poderá ter sobrado uma quantidade residual de Fe^{2+} superior, que reagiu com o H_2O_2 , sintetizando o reagente de Fenton a provocando a degradação verificada.

3.4.9 Ensaio combinados de Fenton - biodegradação

A Figura 3.23 representa os resultados obtidos para a experimentação conjunta de reagente de Fenton e biodegradação.

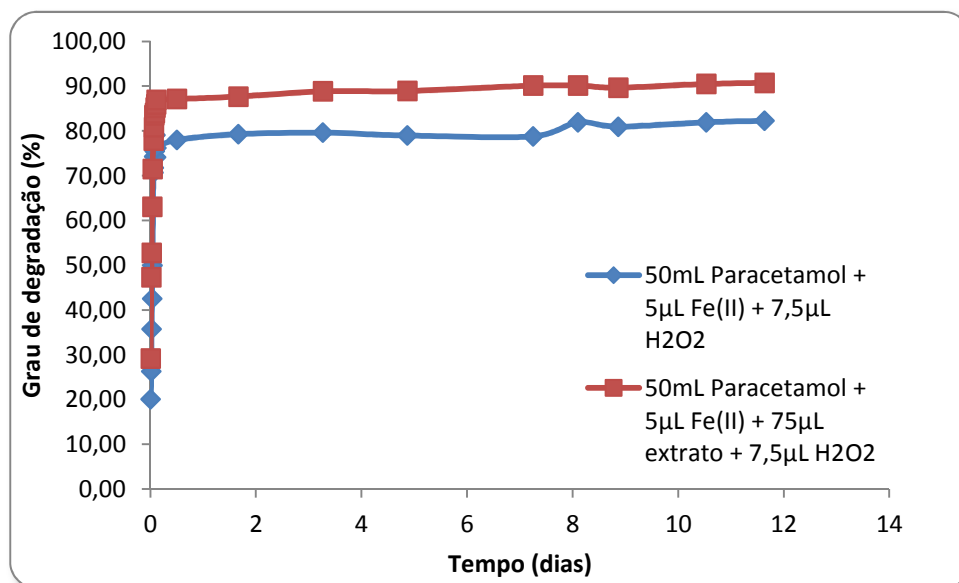


Figura 3.23 - Grau de degradação do paracetamol ao longo do tempo na experimentação conjunta Fenton-Biodegradação

É possível verificar que, tal como esperado, em ambos os ensaios se verifica uma rápida degradação nas primeiras horas, resultantes da atuação do reagente de Fenton. Este grau de degradação atingido nas primeiras horas parece ser superior no ensaio que contém o extrato para a ocorrência da biodegradação, mas esta diferença deverá dever-se apenas a pequenas diferenças na quantidade de reagente de Fenton

adicionado, pois usam-se quantidades mínimas e uma diferença, mesmo menor que 1µL, revela-se nitidamente nos resultados. Esta diferença verifica-se logo nas primeiras horas de ensaio, pelo que não poderá ser devida à biodegradação. Após esta fase inicial, ocorreu em ambos os ensaios apenas uma subida do grau de degradação muito ligeira, quase impercetível no gráfico mas percetível nos valores apresentados nas Tabelas B.14.1 e B.14.2 em anexo. Por isso, não foi possível verificar a ocorrência de biodegradação de forma a complementar a ação do reagente de Fenton, atingindo-se um grau de degradação significativamente superior, que permita afirmar que a ação conjunta destes processos é vantajosa. Ao invés, a degradação no ensaio que contém o extrato parece manter-se estável, ao fim de 29 dias de ensaio, não se verificando nenhuma degradação complementar.

3.5 Remediação de solos contaminados com paracetamol

3.5.1 Permanganato de potássio

Na figura 3.24 estão representados os resultados experimentais obtidos para a aplicação de diferentes volumes de permanganato de potássio 0,01M na remediação de 50g de solo contaminado com paracetamol 5ppm.

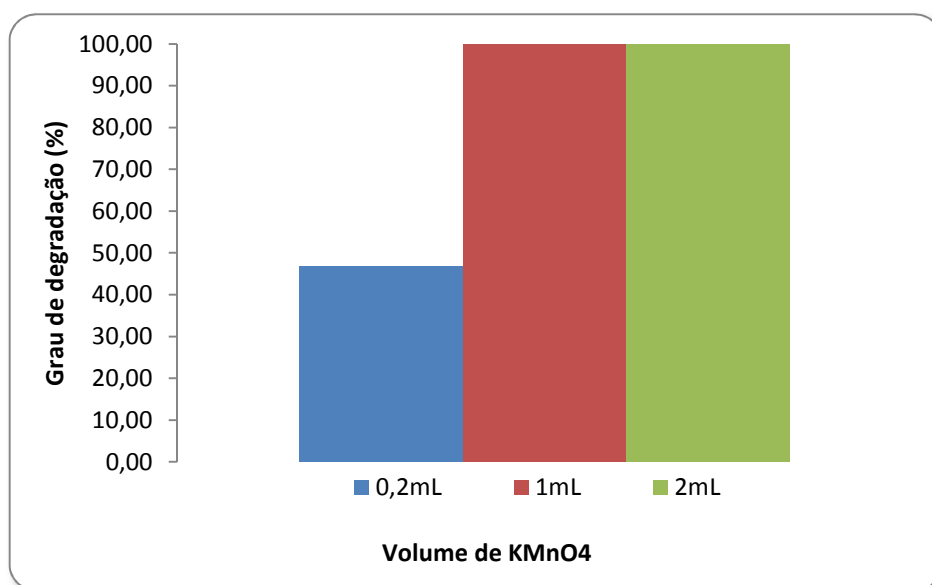


Figura 3.24 - Grau de degradação do paracetamol na remediação do solo recorrendo a KMnO₄ 0,01M, ao fim de 60 minutos

Como se pode verificar, o uso de apenas 1mL de permanganato de potássio 0,01M é suficiente para que ocorra 100% de degradação do paracetamol ao fim de 60

minutos, o que se revela ser um excelente resultado. Aliás, no uso de apenas 0,2mL já se obtém uma degradação de 47%. Este composto demonstrou uma excelente capacidade de remediação de solos contaminados com paracetamol. Os resultados obtidos encontram-se em anexo na Tabela B.8.1.

3.5.2 Persulfato de sódio

Na figura 3.25 estão representados os resultados experimentais obtidos para a aplicação de diferentes volumes de persulfato de sódio 2M na remediação de 50g de solo contaminado com paracetamol 5ppm.

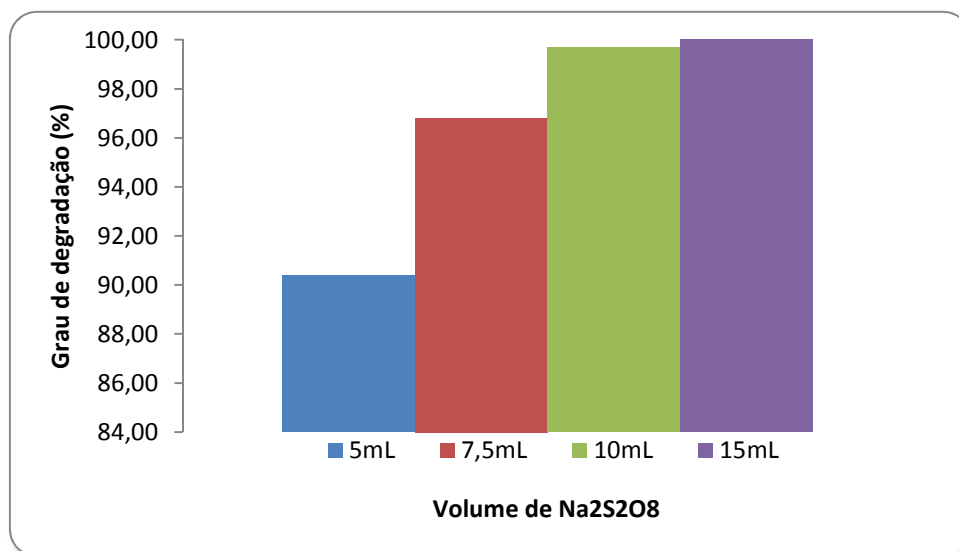


Figura 3.25 - Grau de degradação do paracetamol na remediação do solo recorrendo a Na₂S₂O₈ 2M, ao fim de 180 minutos

Em primeiro lugar, de sublinhar o facto de que se está a usar uma solução de persulfato de sódio com o dobro da concentração daquela que foi usada na remediação de água contaminada com paracetamol, na qual o volume ótimo foi de 20mL. Essa é a razão do uso de volumes de 5 a 15mL, pois utilizou-se uma solução de 2M. Os resultados experimentais ao fim de 180 minutos demonstram que o volume mínimo para que ocorra a degradação desejada foi de 10mL, no qual ocorreu uma degradação de 100% do paracetamol. Ao volume de 15mL correspondeu uma taxa de 100%, enquanto para 5mL e 7,5mL se obtiveram, respetivamente, 90 % e 97%.

Foram realizados novos ensaios com 7,5mL e 5mL para tempos de contacto maiores – 240 e 480 minutos – por forma a verificar se é possível atingir-se uma maior

degradação sem ser necessário usar-se os 10mL ótimos verificados neste ensaio. O gráfico da Figura 3.26 representa os resultados obtidos.

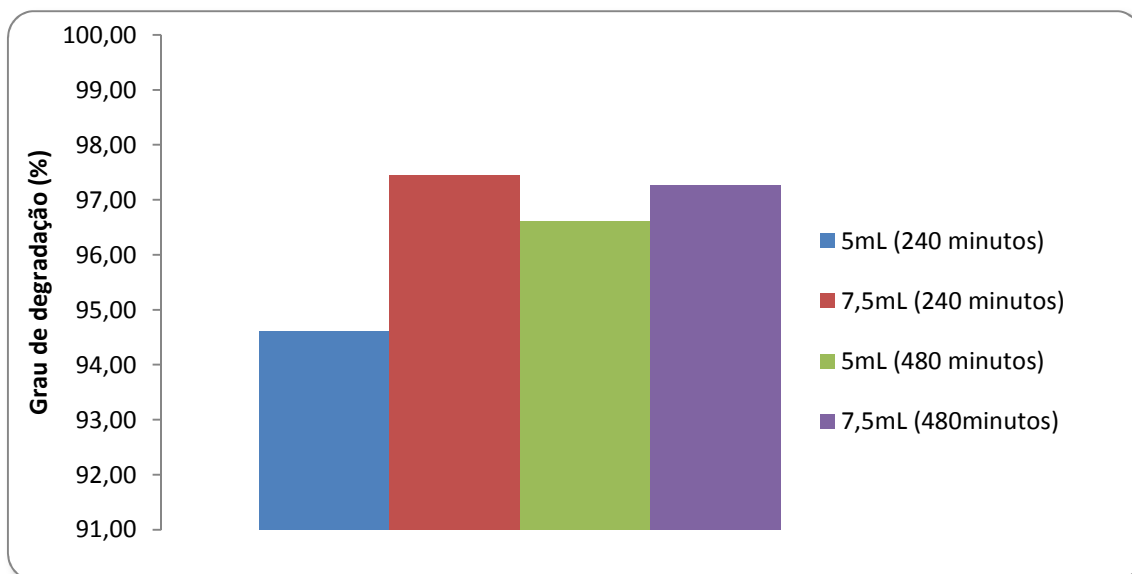


Figura 3.26 - Grau de degradação do paracetamol na remediação do solo recorrendo a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2M, ao fim de 240 e 480 minutos

Por análise dos resultados obtidos concluiu-se que o aumento significativo do tempo de contacto não permite que ocorra um aumento significativo na degradação, que se fixou em 97% para o volume de 7,5mL ao fim de 240 e 480 minutos.

De qualquer forma, tal como se concluiu dos ensaios realizados no tratamento de água contaminada com paracetamol, o uso de persulfato de sódio continua a exigir o uso de elevados volumes para remediação também de solos, pelo que, apesar de revelar capacidade de remediação, os elevados volumes necessários tornam a sua aplicação difícil e longe de ser ideal. Todos os resultados experimentais encontram-se em anexo nas Tabelas B.9.1 – B.9.3.

3.5.3 Reagente de Fenton

Na Figura 3.27 estão representados os resultados experimentais obtidos para a aplicação de diferentes volumes do reagente de Fenton na remediação de 50g de solo contaminado com paracetamol a 5ppm.

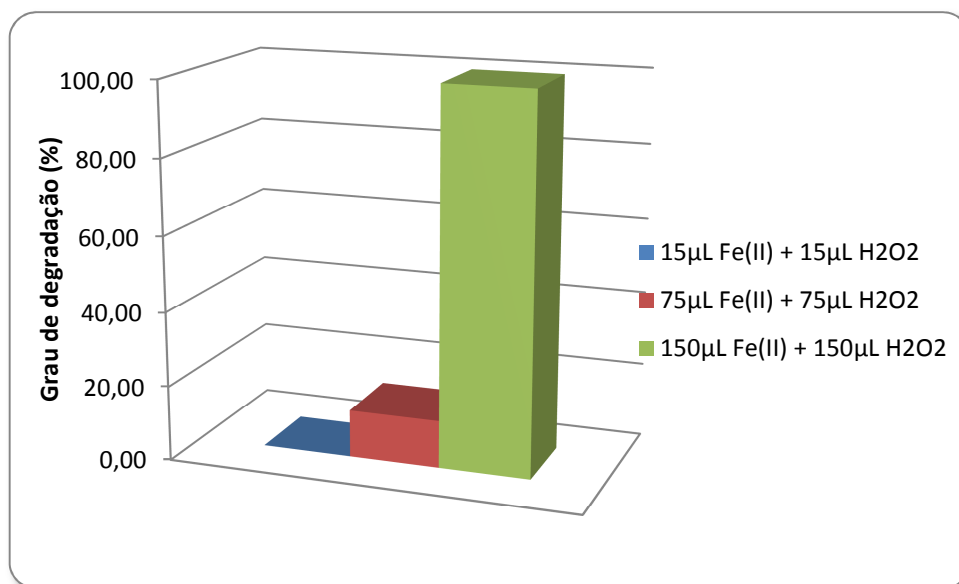


Figura 3.27 - Grau de degradação do paracetamol na remediação do solo recorrendo ao reagente de Fenton, ao fim de 60 minutos

Este é o caso mais claro das diferenças que existem entre a remediação de água e do solo. Como se pode analisar na Figura 3.27, o uso da proporção 15:15 – ideal no tratamento de água contaminada com paracetamol (pH = 7) – não permitiu qualquer tipo de degradação, sendo o resultado obtido de 0%. No entanto o aumento da proporção já proporcionou resultados diferentes: o uso dos volumes de 75µL permitiu uma taxa de degradação de 13% (ainda assim muito baixa) e com o uso de 150µL atingiu-se uma taxa de degradação de 100%.

Mesmo sendo do conhecimento que uma das características do reagente de Fenton diz respeito à sua rápida atuação, optou-se por repetir os volumes de 15µL e 75µL, para maiores tempos de contacto – 120 e 240 minutos – por forma a verificar se o aumento deste tempo poderá proporcionar uma degradação superior. Todos os resultados obtidos para estes tempos corresponderam a 0% de degradação, sinal indicativo que, não só os volumes de 15µL e 75µL não proporcionam qualquer tipo de degradação, como o resultado anteriormente obtido de 13% ao fim de 60 minutos poderá também ser resultado de erros de leitura e análise de áreas no cromatograma. A inexistência de degradação dá a entender que o radical reativo do reagente de Fenton deverá ter reagido com a matriz do solo em vez de degradar o paracetamol.

Desta forma conclui-se que a proporção óptima para o uso do reagente de Fenton em solos contaminados com paracetamol a 5ppm é de 150µL Fe²⁺ 0.1M/150µL H₂O₂ 3% V/V, para um tempo de contacto de 60 minutos. Todos os resultados obtidos encontram-se em anexo nas Tabelas B.10.1 – B.10.3.

4. Conclusões

Toda a planificação deste trabalho teve por base um objetivo: estudar de que forma a utilização de nanopartículas de ferro zero valente (nFZV) poderá ser útil na remediação de solos contaminados com um dado fármaco, o paracetamol. A utilização das nFZV na remediação de solos tem um modo de aplicação semelhante ao método da oxidação química *in situ*, pelo que foi importante efetuar um estudo que envolva as técnicas já existentes para este fim. Os oxidantes incluídos neste estudo foram o permanganato de potássio, o persulfato de sódio, o peróxido de hidrogénio e o reagente de Fenton.

É possível dividir todo o trabalho em três fases essenciais: tratamento de água contaminada com paracetamol, tratamento de solos contaminados com paracetamol e, por fim, ensaios de reagente de Fenton catalisado por nFZV.

No tratamento de água contaminada com paracetamol, conclui-se que o permanganato de potássio e o reagente de Fenton revelaram capacidade de degradação do paracetamol. O uso de 300 μ L de permanganato de potássio 0,01M foi suficiente para degradar a 100% o paracetamol (16ppm) em 25mL de uma solução aquosa a pH 3. No caso do reagente de Fenton, também se verificou uma degradação semelhante, recorrendo apenas ao uso de 10 μ L de Fe²⁺ 0,1M e 15 μ L de H₂O₂ 3% V/V, aplicada numa solução de paracetamol, inicialmente a 13ppm e a pH 3. O persulfato de sódio também demonstrou uma capacidade de degradação do paracetamol, chegando a atingir 99% de degradação, numa solução contaminada de pH 10, mas apenas recorrendo ao uso de um volume de 20mL de oxidante, que é consideravelmente elevado quando comparado com os outros dois oxidantes já referidos, não sendo por isso um composto ideal para este fim. Por outro lado, o peróxido de hidrogénio 30% V/V não demonstrou qualquer capacidade de degradação do paracetamol, pelo que o seu estudo não passou desta fase.

O uso das nFZV para o tratamento de água contaminada com paracetamol traduziu-se em resultados de difícil análise. Fenómenos como o aparecimento de picos cromatográficos dos extratos utilizados com o mesmo tempo de retenção do que o paracetamol durante o uso do extrato de folha de amoreira, cujas áreas são superiores ao pico relativo à quantidade de paracetamol existente em solução, ou até a ocorrência da diminuição brusca destas áreas aquando do uso apenas de extrato de folha e não de nFZVs indicaram a presença de interferências nas análises. Este último fenómeno pode dever-se à biodegradação que ocorre por parte dos microrganismos

presentes nas folhas e impede a retirada de conclusões seguras acerca da real capacidade das nFZV sintetizadas a partir de folha de amoreira em degradar o paracetamol. Por estas razões deixou de fazer sentido a aplicação das nFZV em solos contaminados. Uma análise cuidada a estes dois tipo de extrato revelou que o extrato de amoreira possui alguma(s) substância(s) cujo pico aparece precisamente com o mesmo tempo de retenção do paracetamol, justificando assim as dificuldades de apreciação dos resultados obtidos aquando do uso do extrato de folha de amoreira para a formação das nFZV no tratamento da água contaminada com paracetamol. Por outro lado, o uso de extrato de chá preto – de forte capacidade antioxidante – para formação das nFZV não revelou melhorias no tratamento de água contaminada com o fármaco, pelo que faz sentido que as nFZV resultantes do extrato de folha de amoreira também não tenham o efeito desejado sobre o paracetamol.

O uso de ferro granulado para o tratamento de água contaminada com paracetamol revelou resultados diferentes dos observados no uso de nFZV, chegando-se próximo dos 87% de degradação, ao contrário das nFZV em que não se verifica degradação. Por fim, um pequeno teste de combinação de remediação usando o reagente de Fenton e a bioremediação promovida pelos extratos das demonstrou que não existem vantagens significativas na combinação destes dois processos, pois não se verificou uma degradação do paracetamol complementar aquando do uso de extrato de chá preto em conjunto com o reagente de Fenton quando comparado com o uso de apenas reagente de Fenton.

Assim, a remediação do solo foi efectuada apenas para os oxidantes em estudo, com exceção do peróxido de hidrogénio. Um pouco como no tratamento de água contaminada, os resultados demonstraram que, mais uma vez, tanto o permanganato de potássio como o reagente de Fenton se revelam como os melhores oxidantes para a degradação do paracetamol, desta vez em solos contaminados. O uso de 1mL de permanganato de potássio 0,01M foi suficiente para a degradação total de 5ppm de paracetamol presente em 50g de solo contaminado. No caso do reagente de Fenton, o uso de 150µL de Fe^{3+} 0,1M e 150µL de H_2O_2 3% V/V revelou-se suficiente para a degradação de 5ppm de paracetamol. Por outro lado, voltou a ser necessário uma grande quantidade de persulfato de sódio 2M (10mL) para que ocorra a degradação desta mesma quantidade de paracetamol, demonstrando mais uma vez que, apesar de não ideal, o persulfato demonstra capacidade de degradação do paracetamol.

De qualquer forma, vindo toda esta tese em sequência de uma investigação mais ampla que também incluiu o estudo de outros dois fármacos – ibuprofeno e amoxicilina – os resultados obtidos para o paracetamol não são genéricos para qualquer fármaco. No caso da amoxicilina, por exemplo, as nFZV revelaram um excelente comportamento, obtendo-se ao fim de poucos dias uma percentagem de degradação de 100% em solos contaminados por este fármaco a 5ppm. No caso do ibuprofeno, apesar de não ser tão facilmente degradado como a amoxicilina, os resultados também demonstram que as nFZV demonstram capacidade de degradação de soluções aquosas contaminadas por este fármaco, com eficiências na ordem dos 70% nomeadamente no uso de extrato de chá.

Por todas estas razões, e apesar dos resultados dos ensaios desta tese não terem sido os desejados, não se deve descartar o uso das nFZV na remediação águas/solos contaminados com fármacos, pois a sua eficiência depende fortemente do fármaco contaminante, sendo então necessário um estudo contínuo nos próximos anos por forma a tornar esta forma “verde” de remediação uma alternativa válida e, porque não, a melhor opção para tal.

5. Sugestões para trabalhos futuros

A composição dos extratos de produtos naturais utilizados para a síntese de nFZV demonstraram ter capital importância na análise do contaminante, pelo que num futuro trabalho se deverá proceder, numa fase inicial do projeto a uma análise da composição dos extratos de folha a usar.

Todo este trabalho teve como base o uso de apenas um único fármaco – paracetamol – que se revelou resistente à degradação relativa ao uso das nFZV, o que deixa sempre a dúvida acerca do comportamento destas em relação a outros fármacos. Apesar de já existir um *background* relativo ao uso de outros dois fármacos – ibuprofeno e amoxicilina – será sempre mais interessante realizar os ensaios utilizando mais do que um fármaco. Quanto mais forem, melhor será para todo o estudo, pois permitirá comparações entre os compostos e para se assim perceber as diferenças entre eles e a sua relação com as nFZV.

Seria também igualmente importante estudar-se com mais pormenor qual o efeito que o uso de quantidades significativamente diferentes de nFZV/ferro granulado poderão ter sobre as soluções/solos contaminados de modo a perceber se, tal como a área superficial, a quantidade usada têm uma grande importância nos resultados obtidos.

Por fim, recomenda-se também o uso de mais volumes de oxidantes/nZVI ao longo de todos os ensaios, por forma a obter resultados mais concretos e exatos acerca dos volumes mínimos necessários para que ocorra a degradação desejada do fármaco.

Bibliografia

- [1] – Soil Science Society of America. <https://www.soils.org> (acedido a 12 de Fevereiro de 2013).
- [2] – Fiúza, AMA, 2009. Considerações sobre Tecnologias de Reabilitação de Solos Contaminados. *Indústria e Ambiente*, 54: 14-17.
- [3] – Joint Research Centre – European Soil Portal . “Soil Contamination”. <http://eusoiils.jrc.ec.europa.eu/library/themes/contamination/> (acedido a 12 de Fevereiro de 2013).
- [4] – Pascucci, S, 2011. *Soil Contamination*. InTech.
- [5] – Thiele-Bruhn, S, 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 166, 145-167.
- [6] – Klavarioti, M, Mantzavinos, D and Kassinos, D, 2008. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402-417.
- [7] – Monteiro, SC and Boxall, ABA, 2009. Factores affecting the degradation of pharmaceuticals in agricultural soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 28, No. 12, pp. 2546-2554.
- [8] – Oppel, J, Broll, G, Löffler, D, Meller, M, Römbke, J and Ternes, T, 2004. Leaching behavior of pharmaceutical in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Science of the Total Environment*, 328, 265-273.
- [9] - Boxall ABA. 2008. Fate and transport of veterinary medicines in the soil environment. In Aga DS, ed, *Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems*, pp 123–137.
- [10] – Associação das Universidades de Língua Portuguesa. “ETAR estão a contaminar solos com medicamentos”. 26 de Novembro de 2012. <http://aulp.org/noticias/revista-de-imprensa/ensino-superior/4442-etar-estao-a-contaminar-solos-com-medicamentos> (acedido a 12 de Fevereiro de 2013)
- [11] – RTP Notícias. “Tratamento das ETAR não chega para evitar contaminação por fármacos”. 26 de Novembro de 2012.

<http://www.rtp.pt/noticias/index.php?article=606617&tm=8&layout=122&visual=61>

(acedido a 12 de Fevereiro de 2013)

[12] – Machado, S, Stawiński, W, Slonina, P, Pinto, AR, Grosso, JP, Nouws, HP, Albergaria, JT and Delerue-Matos, C, 2012. Application of green nanoparticles of zero valent iron to the remediation of soils contaminated with Ibuprofen, *Submetido para aprovação*.

[13] – Machado, S, Pinto, SL, Grosso, JP, Nouws, HP, Albergaria, JT and Delerue-Matos, 2013. Green Production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*, 445-446, pp 1-8.

[14] – Hamby, DM. Site remediation techniques supporting environmental restoration activities: a review. Department of Environmental and Industrial Health, School of Public Health, University of Michigan, USA.

[15] – Zhang, XH. Remediation techniques for soil and groundwater. *Point sources of pollution: local effects and it's control*, Vol. II.

[16] - Fiúza AMA, 2004. Protecção e Reabilitação de Solos e Aquíferos Contaminados. *Requalificação e descontaminação dos solos, Indústria e ambiente 54*, pp 14-17.

[17] – Khan, FI, Husain, T and Hejazi, R, 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 71, 95-122.

[18] - Gopalan, A, Zincircioglu, O and Smith, P, 1993. Minimization and remediation of DOE nuclear waste problems using high selectivity actinide chelators. *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, 17, 161-175.

[19] – Basta, NT and McGowen, SL, 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution*, 127(1), 73-82.

[20] – Goi, A, Trapido, M and Kulik, N, 2009. Contaminated soil remediation with hydrogen peroxide oxidation. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 2:3.

[21] – Environmental Protection Agency, 2004. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites, Cap. XIII.

[22] – Huling, SG and Pivetz, BE, 2006. In-Situ Chemical Oxidation. *Engineering Issue of EPA*.

- [23] – Li, XQ, Elliott, DW and Zhang, WX, 2006. Zero-Valent Iron Nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31:111-122.
- [24] – Shipley, H, Engates, K and Guettner, A, 2011. Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 13, Number 6, pp. 2387-2397(11).
- [25] – Baciocchi, R, Ciotti, C, Gavasci, R and Lombardi, F, 2005. Site remediation of an industrial waste dump: fenton treatment of PCB contaminated soil. *International Solid Waste Association*.
- [26] – European Commission Community Research, 2005. Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009.
- [27] – Buzea, C, Pacheco, I and Robbie, K, 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, Vol. II, Issue 4, pp MR17-MR71.
- [28] - Lien, HL and Zhang, WX, 2007. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 77, pp 110–116.
- [29] - Choe, S, Chang, Y, Hwang, K and Khim, J, 2000. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* Vol. 41, pp 1307–1311.
- [30] – Varanasi, P, Fullana, A and Sidhu, S, 2007. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. *Chemosphere*, Volume 66, pp 1031-1038.
- [31] – Singh, R and Misra, V, 2011. Remediation of Cr(VI) contaminated soil by Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) entrapped in Calcium Alginate Beads. *In proceeding of: 2nd International Conference on Environmental Science and Development IPCBEE*, Vol. 4, pp 162-165.
- [32] – Shipley, H, Engates, K and Guettner, A, 2012. Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 13, pp 2387-2397.
- [33] - Kuhn, LT, Bojesen, A, Timmermann, L, Nielsen, MM and Mørup, S, 2002. Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 14, pp 13551.

- [34] - Karlsson, M, Deppert, K, Wacaser, B, Karlsson, L. & Malm, JO, 2005. Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, A80, 1579.
- [35] – Yuvakkumar, R, Elango, V, Rajendran, V and Kannan, N, 2011. Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, Vol. 6, No 4, pp 1771-1776.
- [36] - Zhang W., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 5, p 323.
- [37] – Quideau, S, Deffieux, D, Douat-Casassus, C and Pouységu, L, 2011. Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 50(3), pp 586-621.
- [38] - Chrysochoou, M, McGuire, M and Dahal, G, 2012. Transport Characteristics of Green-Tea Nano-scale Zero Valent Iron as a Function of Soil Mineralogy. *The Italian Association of Chemical Engineering*, Vol. 28.
- [39] – Nadagouda, MN, Castle, AB, Murdock, RC, Hussain, SM and Varma, RS, 2010. *In vitro* biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chemistry*, Vol. 12, pp 114-122.
- [40] – Hoag, GE, Collins, JB, Holcomb, JL, Hoag, JR, Nadagouda, MN and Varma, RS, 2009. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry*.
- [41] – Sun, YP, Li, XQ, Cao, J, Zhang, WX and Wang, HP, 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120, pp 47-56.
- [42] –Hwanga, YH, Kimb, DG and Shin, HS, 2011. Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*.
- [43] – Grieger, KD, Fjordbøge, A, Hartmann, NB, Eriksson, E, Bjerg, PL and Baun, A., 2010. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off?. *Journal of contaminant hydrology*, 118(3-4), pp165-83.

Anexos

A. Exemplos de cálculo

A.1 Preparação da solução de Fe(II) 0,1M

As diversas soluções de Fe(II) (0,1M; 10,00mL) utilizadas ao longo do trabalho experimental foram preparadas a partir de sulfato de ferro (II) heptahidratado (MM = 278,01 g/mol):

$$c = \frac{n}{V} (=) 0,1 = \frac{m}{278,01 \cdot 0,01} (=) m = 0,2780 \text{ g} \quad (\text{A.1})$$

A.2 Preparação da solução de Na₂S₂O₈

Exemplo da preparação de 100mL duma solução 1M deste composto (MM = 238,1 g/mol):

$$c = \frac{n}{V} (=) 1 = \frac{m}{238,10 \cdot 0,1} (=) m = 23,81 \text{ g} \quad (\text{A.2})$$

Exemplo da preparação de 100mL duma solução 2M deste composto (MM = 238,1 g/mol):

$$c = \frac{n}{V} (=) 2 = \frac{m}{238,10 \cdot 0,1} (=) m = 47,62 \text{ g} \quad (\text{A.3})$$

B. Tabelas

B.1 Resultados experimentais para a curva de calibração

A tabela B.1 a seguir representada contém os resultados experimentais obtidos para a curva de calibração do paracetamol.

Tabela B. 1 - Resultados experimentais para obtenção da curva de calibração do paracetamol

Concentração (ppm)	Àrea
0,01	1129
0,05	3787
0,1	9738
0,5	43049
1	84277
2	174198
4	310789
6	481801
8	672215
10	802616

B.2 Optimização dos volumes de Fe³⁺/Volume de extrato

A tabelas B.2 a seguir representadas contém os resultados experimentais obtidos a optimização dos volumes de Fe³⁺/Volume de extracto para os extratos de amoreira e chá preto, respectivamente.

Tabela B. 2 - Valores de absorvância obtidos na optimização da porporção $V_{Fe^{3+}}/V_{extrato}$

Extrato de amoreira (V=0,5µL)		Extrato de chá preto (V=0,5µL)	
Volume de FeCl3 (µL)	Absorvância (λ=750nm)	Quantidade de FeCl3 (µL)	Absorvância (λ=750nm)
2	0,101	2	0,052
15	0,512	15	0,361
25	0,878	25	0,524
50	0,801	50	0,546
100	0,605	100	0,539
150	0,500		

B.3 Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a permanganato de potássio 0,01M

Tabela B. 3. 1 - Volume de KMnO_4 = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	0	0,000	100,00	0
Controlo	1316930			16,22

Tabela B. 3. 2 - Volume de KMnO_4 = 0,1mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	625247	0,475	52,52	7,69
20	593675	0,451	54,92	7,30
40	589281	0,447	55,25	7,25
Controlo	1316930			16,22

Tabela B. 3. 3 - Volume de KMnO_4 = 0,2mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	184729	0,140	85,95	2,26
15	131590	0,100	89,99	1,60
30	132548	0,101	89,92	1,61
Controlo	1315106			16,20

Tabela B. 3. 4 - Volume de KMnO_4 = 0,3mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	9557	0,007	99,30	0,10
15	2561	0,002	99,81	0,01
30	2608	0,002	99,81	0,01
Controlo	1358265			16,73

Tabela B. 3. 5 - Volume de KMnO_4 = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	0	0,000	100,00	0
Controlo	1164619			14,34

Tabela B. 3. 6 - Volume de $\text{KMnO}_4 = 0,1\text{mL}$, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	328694	0,397	60,33	4,03
15	391085	0,472	52,80	4,80
30	398748	0,481	51,88	4,90
Controle	828630			10,20

Tabela B. 3. 7 - Volume de $\text{KMnO}_4 = 0,2\text{mL}$, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	52290	0,040	96,00	0,62
15	76793	0,059	94,12	0,93
30	89325	0,068	93,16	1,08
Controle	1305961			16,09

Tabela B. 3. 8 - Volume de $\text{KMnO}_4 = 0,3\text{mL}$, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	11877	0,009	99,05	0,13
15	20229	0,016	98,39	0,23
30	19522	0,016	98,45	0,22
Controle	1255858			15,47

Tabela B. 3. 9 - Volume de $\text{KMnO}_4 = 0,4\text{mL}$, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	314	0,0002	99,98	0,00
15	372	0,0003	99,97	0,00
30	0	0,0000	100,00	0,00
Controle	1256464			15,48

Tabela B. 3. 10 - Volume de $\text{KMnO}_4 = 1\text{mL}$, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	0	0,000	100,00	0
Controle	1095739			13,49

Tabela B. 3. 11 - Volume de KMnO₄ = 0,1mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	148653	0,136	86,43	1,81
15	197528	0,180	81,97	2,42
30	234970	0,214	78,56	2,88
Controlo	1095739			13,49

Tabela B. 3. 12 - Volume de KMnO₄ = 0,2mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	90740	0,075	92,53	1,10
15	123560	0,102	89,83	1,50
30	126265	0,104	89,60	1,54
Controlo	1214632			14,96

Tabela B. 3. 13 - Volume de KMnO₄ = 0,3mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	14433	0,012	98,77	0,16
15	17769	0,015	98,48	0,20
30	30371	0,026	97,41	0,35
Controlo	1171593			14,43

Tabela B. 3. 14 - Volume de KMnO₄ = 0,4mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	253	0,0002	99,98	0,00
15	639	0,0005	99,95	0,00
30	1001	0,0008	99,92	0,00
Controlo	1209872			14,90

B.4 Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a peróxido de hidrogénio 30% V/V

Tabela B. 4. 1 - Volume de H₂O₂ = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	1133404	0,949	13,96
15	1103680	0,924	13,59
30	1167433	0,977	14,38
45	1135095	0,950	13,98
60	1207949	1,011	14,88
75	1181056	0,989	14,55
90	1129684	0,946	13,91
105	1130989	0,947	13,93
120	1154695	0,967	14,22
Controle	1194546		14,71

Tabela B. 4. 2 - Volume de H₂O₂ = 5mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	998682	0,849	12,30
15	968895	0,823	11,93
30	892185	0,758	10,98
45	980522	0,833	12,07
60	972006	0,826	11,97
75	992089	0,843	12,21
90	963624	0,819	11,86
105	981780	0,834	12,09
120	962717	0,818	11,85
Controle	1176735		14,49

Tabela B. 4. 3 - Volume de H₂O₂ = 10mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	851800	0,713	10,48
15	835220	0,699	10,28
30	876765	0,734	10,79
45	837499	0,701	10,31
60	806664	0,675	9,93
75	794813	0,665	9,78
90	843397	0,706	10,38
105	785647	0,658	9,67
120	827688	0,693	10,19
Controle	1194546		14,71

Tabela B. 4. 4 - Volume de H₂O₂ = 15mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	724747	0,607	8,92
15	709600	0,594	8,73
30	706424	0,591	8,69
45	695930	0,583	8,56
60	675766	0,566	8,31
75	711344	0,595	8,75
90	716676	0,600	8,82
105	687028	0,575	8,45
120	677561	0,567	8,34
Controlo	1194546		14,71

Tabela B. 4. 5 - Volume de H₂O₂ = 20mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	642118	0,546	7,90
15	653068	0,556	8,03
30	650936	0,554	8,01
45	637091	0,542	7,84
60	561358	0,478	6,90
75	579753	0,493	7,13
90	562039	0,478	6,91
105	595395	0,507	7,32
120	615585	0,524	7,57
Controlo	1175486		14,48

Tabela B. 4. 6 - Volume de H₂O₂ = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	1050559	0,929	12,94
15	1055185	0,933	12,99
30	1146287	1,014	14,12
45	1112437	0,984	13,70
60	1095315	0,969	13,49
75	1078397	0,954	13,28
90	1036032	0,916	12,76
105	1094378	0,968	13,48
120	1070656	0,947	13,18
Controlo	1130731		13,92

Tabela B. 4. 7 - Volume de H₂O₂ = 5mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	1034957	0,990	12,74
15	1036233	0,991	12,76
30	987710	0,945	12,16
45	968960	0,927	11,93
60	906850	0,867	11,16
75	943474	0,902	11,62
90	957661	0,916	11,79
105	939224	0,898	11,56
120	902857	0,863	11,11
Controle	1045592		12,87

Tabela B. 4. 8 - Volume de H₂O₂ = 10mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	827596	0,732	10,19
15	844544	0,747	10,40
30	826278	0,731	10,17
45	848425	0,750	10,44
60	807843	0,714	9,94
75	801703	0,709	9,87
90	827277	0,732	10,18
105	777440	0,688	9,57
120	759662	0,672	9,35
Controle	1130731		13,92

Tabela B. 4. 9 - Volume de H₂O₂ = 15mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	705884	0,624	8,69
15	686336	0,607	8,44
30	701230	0,620	8,63
45	725982	0,642	8,93
60	688187	0,609	8,47
75	736617	0,651	9,06
90	716017	0,633	8,81
105	704735	0,623	8,67
120	709599	0,628	8,73
Controle	1130731		13,92

Tabela B. 4. 10 - Volume de H₂O₂ = 20mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	645309	0,571	7,94
15	625164	0,553	7,69
30	602202	0,533	7,41
45	671027	0,593	8,26
60	617492	0,546	7,60
75	613291	0,542	7,54
90	601368	0,532	7,40
105	646319	0,572	7,95
120	580063	0,513	7,13
Controle	1130731		13,92

Tabela B. 4. 11 - Volume de H₂O₂ = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	1089038	0,949	13,41
15	1056412	0,921	13,01
30	964631	0,841	11,88
45	1094112	0,953	13,47
60	1083086	0,944	13,34
75	1115664	0,972	13,74
90	1144323	0,997	14,09
105	1094543	0,954	13,48
120	1092062	0,952	13,45
Controle	1147577		14,13

Tabela B. 4. 12 - Volume de H₂O₂ = 5mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	1007084	0,912	12,40
15	1015587	0,920	12,50
30	962540	0,872	11,85
45	952601	0,863	11,73
60	878846	0,796	10,82
75	951631	0,862	11,72
90	953002	0,863	11,73
105	941483	0,853	11,59
120	868589	0,787	10,69
Controle	1104059		13,60

Tabela B. 4. 13 - Volume de H₂O₂ = 10mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	822328	0,745	10,12
15	810980	0,735	9,98
30	831167	0,753	10,23
45	743001	0,673	9,14
60	792509	0,718	9,75
75	817140	0,740	10,06
90	788072	0,714	9,70
105	789584	0,715	9,72
120	748392	0,678	9,21
Controle	1104059		13,60

Tabela B. 4. 14 - Volume de H₂O₂ = 15mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	730528	0,627	8,99
15	700032	0,601	8,61
30	712877	0,612	8,77
45	687902	0,591	8,46
60	703868	0,604	8,66
75	708702	0,608	8,72
90	699805	0,601	8,61
105	681049	0,585	8,38
120	666564	0,572	8,20
Controle	1164733		14,34

Tabela B. 4. 15 - Volume de H₂O₂ = 20mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Concentração (ppm)
1	632417	0,543	7,78
15	614566	0,528	7,56
30	594020	0,510	7,31
45	609015	0,523	7,49
60	612966	0,526	7,54
75	597768	0,513	7,35
90	632202	0,543	7,78
105	616874	0,530	7,59
120	606160	0,520	7,46
Controle	1164733		14,34

B.5 Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a persulfato de sódio 1M

Tabela B. 5. 1 - Volume de Na₂S₂O₈ = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	1174336	0,893	7,18	14,46
15	1230875	0,936	2,70	15,16
30	1231640	0,936	2,64	15,17
45	1164398	0,885	7,96	14,34
60	1220880	0,928	3,49	15,04
75	1148234	0,873	9,24	14,14
90	1096908	0,834	13,31	13,51
105	1182398	0,899	6,54	14,56
120	1180152	0,897	6,72	14,53
Controlo	1315560			16,20

Tabela B. 5. 2 - Volume de Na₂S₂O₈ = 5mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	1098927	0,856	0,00	13,53
15	1049529	0,818	1,91	12,92
30	1026808	0,800	4,04	12,64
45	976104	0,760	8,79	12,02
60	944217	0,736	11,77	11,62
75	875817	0,682	18,17	10,78
90	828336	0,645	22,62	10,20
105	796508	0,621	25,60	9,80
120	754242	0,588	29,55	9,28
Controlo	1283642			15,81

Tabela B. 5. 3 - Volume de Na₂S₂O₈ = 10mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	951388	0,730	0,00	11,71
15	889659	0,682	4,54	10,95
30	825172	0,633	11,47	10,16
45	738981	0,567	20,73	9,09
60	720045	0,552	22,77	8,86
75	646958	0,496	30,63	7,96
90	597289	0,458	35,97	7,35
105	599008	0,459	35,78	7,37
120	538268	0,413	42,31	6,62
Controle	1303943			16,06

Tabela B. 5. 4 - Volume de Na₂S₂O₈ = 15mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	863019	0,624	0,20	10,62
15	783572	0,567	9,40	9,64
30	673844	0,487	22,12	8,29
45	582470	0,421	32,70	7,16
60	489906	0,354	43,43	6,02
75	396387	0,287	54,26	4,87
90	306317	0,222	64,70	3,76
105	240069	0,174	72,38	2,94
120	169657	0,123	80,53	2,07
Controle	1382583			17,03

Tabela B. 5. 5 - Volume de Na₂S₂O₈ = 20mL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	748437	0,541	2,66	9,21
15	629557	0,455	18,15	7,74
30	492416	0,356	36,03	6,05
45	345611	0,250	55,17	4,24
60	272557	0,197	64,69	3,34
75	174863	0,126	77,42	2,14
90	110495	0,080	85,81	1,34
105	55393	0,040	92,99	0,66
120	23631	0,017	97,13	0,27
Controle	1382583			17,03

Tabela B. 5. 6 - Volume de Na₂S₂O₈ = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	1297412	0,923	7,71	15,98
15	1284244	0,914	8,65	15,82
30	1298974	0,924	7,60	16,00
45	1270545	0,904	9,62	15,65
60	1232154	0,876	12,35	15,18
75	1202356	0,855	14,47	14,81
90	1179516	0,839	16,10	14,53
105	1185559	0,843	15,67	14,60
120	1208432	0,860	14,04	14,88
Controle	1405791			17,32

Tabela B. 5. 7 - Volume de Na₂S₂O₈ = 5mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	1145407	0,809	2,92	14,11
15	1107921	0,783	6,10	13,64
30	1036137	0,732	12,20	12,76
45	981210	0,693	16,86	12,08
60	885375	0,626	24,99	10,90
75	832295	0,588	29,50	10,24
90	763148	0,539	35,37	9,39
105	712457	0,503	39,67	8,77
120	657599	0,465	44,32	8,09
Controle	1415460			17,44

Tabela B. 5. 8 - Volume de Na₂S₂O₈ = 10mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	906334	0,703	1,60	11,16
15	761665	0,591	17,33	9,37
30	706079	0,548	23,38	8,69
45	632067	0,490	31,43	7,77
60	553933	0,430	39,93	6,81
75	518519	0,402	43,78	6,37
90	439128	0,341	52,42	5,40
105	342937	0,266	62,88	4,21
120	265935	0,206	71,25	3,26
Controle	1288778			15,87

Tabela B. 5. 9 - Volume de Na₂S₂O₈ = 15mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	841500	0,653	0,00	10,36
15	740663	0,575	8,13	9,11
30	612300	0,475	24,09	7,53
45	513671	0,399	36,35	6,31
60	421982	0,327	47,75	5,18
75	345488	0,268	57,26	4,24
90	265411	0,206	67,21	3,25
105	194111	0,151	76,07	2,37
120	139858	0,109	82,82	1,70
Controle	1288778			15,87

Tabela B. 5. 10 - Volume de Na₂S₂O₈ = 20mL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	742403	0,595	0,00	9,14
15	656751	0,527	5,31	8,08
30	591840	0,475	14,69	7,28
45	534516	0,429	22,97	6,57
60	435298	0,349	37,32	5,35
75	355314	0,285	48,88	4,36
90	275916	0,221	60,35	3,38
105	199540	0,160	71,39	2,44
120	121051	0,097	82,74	1,47
Controle	1246911			15,36

Tabela B. 5. 11 - Volume de Na₂S₂O₈ = 1mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	1253066	0,932	3,12	15,43
15	1280331	0,952	1,00	15,77
30	1282747	0,954	0,82	15,80
45	1214695	0,903	6,09	14,96
60	1206732	0,897	6,70	14,86
75	1192571	0,887	7,80	14,69
90	1186204	0,882	8,29	14,61
105	1185966	0,882	8,31	14,61
120	1144785	0,851	11,50	14,10
Controle	1344970			16,57

Tabela B. 5. 12 - Volume de Na₂S₂O₈ = 5mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	1120448	0,833	0,06	13,80
15	1068283	0,794	4,72	13,15
30	968748	0,720	13,61	11,93
45	896777	0,667	20,04	11,04
60	855137	0,636	23,76	10,53
75	824678	0,613	26,48	10,15
90	743461	0,553	33,73	9,15
105	692319	0,515	38,30	8,52
120	640876	0,476	42,90	7,88
Controle	1344970			16,57

Tabela B. 5. 13 - Volume de Na₂S₂O₈ = 10mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	904489	0,693	3,03	11,13
15	911312	0,698	2,30	11,22
30	812924	0,623	12,86	10,01
45	756228	0,579	18,95	9,31
60	666253	0,510	28,62	8,20
75	603841	0,463	35,32	7,43
90	494097	0,379	47,11	6,07
105	438678	0,336	53,06	5,39
120	333950	0,256	64,31	4,10
Controle	1305122			16,08

Tabela B. 5. 14 - Volume de Na₂S₂O₈ = 15mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	858239	0,643	0,00	10,56
15	728275	0,545	12,82	8,96
30	611924	0,458	26,78	7,53
45	546902	0,410	34,58	6,72
60	450117	0,337	46,20	5,53
75	353217	0,265	57,82	4,34
90	272660	0,204	67,49	3,34
105	198001	0,148	76,44	2,42
120	136192	0,102	83,86	1,66
Controle	1335291			16,45

Tabela B. 5. 15 - Volume de Na₂S₂O₈ = 20mL, para pH de solução de paracetamol = 10

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	759745	0,569	0,00	9,35
15	606084	0,454	18,42	7,45
30	493611	0,370	33,60	6,07
45	387643	0,290	47,90	4,76
60	276133	0,207	62,95	3,39
75	170767	0,128	77,17	2,09
90	119050	0,089	84,15	1,45
105	54274	0,041	92,90	0,65
120	12850	0,010	98,49	0,14
Controle	1335291			16,45

B.6 Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo ao reagente de fenton

Tabela B. 6. 1 - Volume de Fe²⁺ = 20μL e H₂O₂ = 20μL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	425331	0,377	62,33	5,23
5	42859	0,038	96,20	0,51
10	2714	0,002	99,76	0,01
15	131	0,0001	99,99	0,00
20	0	0,000	100,00	0,00
25	0	0,000	100,00	0,00
30	0	0,000	100,00	0,00
Controle	1129232			13,91

Tabela B. 6. 2 - Volume de Fe²⁺ = 10μL e H₂O₂ = 10μL, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	901981	0,799	20,12	11,10
5	493177	0,437	56,33	6,06
10	262352	0,232	76,77	3,22
15	135816	0,120	87,97	1,65
20	79050	0,070	93,00	0,95
25	42972	0,038	96,19	0,51
30	28956	0,026	97,44	0,34
Controle	1129232			13,91

Tabela B. 6. 3 - Volume de Fe^{2+} = 15 μ L e H_2O_2 = 15 μ L, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	622867	0,552	44,84	7,66
5	114198	0,101	89,89	1,39
10	20633	0,018	98,17	0,23
15	3844	0,003	99,66	0,03
20	814	0,001	99,93	0,00
25	0	0,000	100,00	0,00
30	0	0,000	100,00	0,00
Controlo	1129232			13,91

Tabela B. 6. 4 - Volume de Fe^{2+} = 10 μ L e H_2O_2 = 15 μ L, para pH de solução de paracetamol = 3

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	837733	0,742	25,81	10,31
5	337316	0,299	70,13	4,14
10	129733	0,115	88,51	1,58
15	52105	0,046	95,39	0,62
20	22619	0,020	98,00	0,26
25	10953	0,010	99,03	0,11
30	5082	0,005	99,55	0,04
Controlo	1129232			13,91

Tabela B. 6. 5 - Volume de Fe^{2+} = 20 μ L e H_2O_2 = 20 μ L, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	612067	0,529	47,06	7,53
5	54604	0,047	95,28	0,65
10	10939	0,009	99,05	0,11
15	4172	0,004	99,64	0,03
20	2022	0,002	99,83	0,00
25	796	0,001	99,93	0,00
30	1613	0,001	99,86	0,00
Controlo	1156063			14,24

Tabela B. 6. 6 - Volume de Fe²⁺ = 15µL e H₂O₂ = 15µL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	772150	0,668	33,21	9,50
5	234279	0,203	79,73	2,87
10	86509	0,075	92,52	1,05
15	37000	0,032	96,80	0,44
20	17969	0,016	98,45	0,20
25	10093	0,009	99,13	0,10
30	6003	0,005	99,48	0,05
Controle	1169487			14,40

Tabela B. 6. 7 - Volume de Fe²⁺ = 10µL e H₂O₂ = 10µL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	896115	0,788	21,23	11,03
15	245531	0,216	78,42	3,01
30	76687	0,067	93,26	0,93
Controle	1137686			14,01

Tabela B. 6. 8 - Volume de Fe²⁺ = 10µL e H₂O₂ = 15µL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	775710	0,641	35,90	9,55
15	88596	0,073	92,68	1,07
30	18055	0,015	98,51	0,20
Controle	1210231			14,91

Tabela B. 6. 9 - Volume de Fe²⁺ = 10µL e H₂O₂ = 20µL, para pH de solução de paracetamol = 7

Tempo (min)	Área	Área/Área controle	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
1	869560	0,719	28,15	10,70
15	282043	0,233	76,70	3,46
30	91517	0,076	92,44	1,11
Controle	1210231			14,91

B.7 Resultados experimentais para otimização do volume de extrato a utilizar no tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo às nZVI

Tabela B. 7. 1 - Resultados experimentais para 2mL de extrato, proporção 1:10 de Fe³⁺/extrato

Tempo (dias)	Área			Concentração (ppm)
	25 mL paracetamol 10ppm + 2mL água	25 mL paracetamol 10ppm + 2mL extrato	25 mL paracetamol 10ppm + 2mL extrato + 0,4mL Fe(III)	25 mL paracetamol 10ppm + 2mL extrato + 0,4mL Fe(III)
0	1243656	1275677	1233885	15,20
1	1131175	1314809	1180594	14,54
2	1020647	1278986	1181191	14,55
3	1064169	1210397	1203506	14,82
6	1179329	1125793	1145002	14,10
7	1093896	985558	1105025	13,61
8	1080238	918660	1065638	13,12
9	1007139	831118	1069840	13,17
10	1183874	735028	977400	12,03
13	1149419	512629	756621	9,31
14	1162526	420441	717935	8,83
15	1137214	349636	610905	7,51
17	1024356	226061	423417	5,20
20	1063185	91636	250324	3,07
21	1119926	76886	199201	2,44
24	1045761	23208	70958	0,85
27	1171221	12384	7870	0,08

Tabela B. 7. 2 - Resultados experimentais para 5mL de extrato, proporção 1:10 de Fe³⁺/extrato

Tempo (dias)	Área			Concentração (ppm)
	25 mL paracetamol 10ppm + 5mL água	25 mL paracetamol 10ppm + 5mL extrato	25 mL paracetamol 10ppm + 5mL extrato + 1mL Fe(III)	25 mL paracetamol 10ppm + 5mL extrato + 1mL Fe(III)
0	1184721	1440171	1089553	13,42
1	1104027	1408440	1043008	12,84
2	1075936	1406913	1030046	12,68
3	1071975	1331019	1022130	12,59
6	1099693	1241295	1088046	13,40
7	1129372	1128980	1067401	13,14
8	1079739	895992	1040235	12,81
9	1148139	901143	975653	12,01
10	1149446	798974	1010265	12,44
13	1148178	394435	1006913	12,40
14	1114387	306072	1000092	12,31
15	1167789	173332	981571	12,09
17	1166956	86824	983201	12,11
20	1169872	58147	769762	9,47
21	1096287	39591	715289	8,80
24	1150478	16608	549052	6,75
27	1132920	10487	341699	4,19

Tabela B. 7. 3 - Resultados experimentais para 15mL de extrato, proporção 1:10 de Fe³⁺/extrato

Tempo (dias)	Área			Concentração (ppm)
	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL água	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato + 3mL Fe(III)	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato + 3mL Fe(III)
0	782529	1388753	757762	9,32
1	835309	1454423	822046	10,12
2	854452	1435730	827451	10,18
3	838327	864678	831622	10,24
4	851030	600354	826036	10,17
7	855043	54368	829764	10,21
8	840573	35777	756139	9,30
9	843588	14320	756172	9,31
11	843958	0	776379	9,55
14	827269	0	727460	8,95
15	799573	0	811244	9,98
18	844988	0	761311	9,37
21	863059	0	737264	9,07

Tabela B. 7. 4 - Resultados experimentais para 2mL de extrato, proporção 1:25 de Fe³⁺/extrato

Tempo (dias)	Área			Concentração (ppm)
	25 mL paracetamol 10ppm + 2mL água	25 mL paracetamol 10ppm + 2mL extrato	25 mL paracetamol 10ppm + 2mL extrato + 0,4mL Fe(III)	25 mL paracetamol 10ppm + 2mL extrato + 0,1mL Fe(III)
0	989544	1034886	1123948	13,84
1	1147362	1183185	1172241	14,44
3	825296	872894	905414	11,15
6	1099365	1069620	1087920	13,40

Tabela B. 7. 5 - Resultados experimentais para 5mL de extrato, proporção 1:25 de Fe³⁺/extrato

Tempo (dias)	Área			Concentração (ppm)
	25 mL paracetamol 10ppm + 5mL água	25 mL paracetamol 10ppm + 5mL extrato	25 mL paracetamol 10ppm + 5mL extrato + 1mL Fe(III)	25 mL paracetamol 10ppm + 5mL extrato + 0,25mL Fe(III)
0	926730	1147986	1151035	14,17
1	1020028	1180018	1163925	14,33
3	993036	1198660	1103761	13,59
6	991331	1097166	1093994	13,47

Tabela B. 7. 6 - Resultados experimentais para 15mL de extrato, proporção 1:25 de Fe³⁺/extrato

Tempo (dias)	Área			Concentração (ppm)
	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL água	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato + 3mL Fe(III)	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato + 0,75mL Fe(III)
0	741718	1228684	1020922	12,57
1	789702	1270960	1045247	12,87
3	762342	1288652	1063139	13,09
6	762610	1576225	1033431	12,72

B.8 Resultados experimentais para remediação do solo recorrendo a permanganato de potássio 0,01M

Tabela B. 8. 1 - Remediação de solo recorrendo a diferentes volumes de KMnO_4 , ao fim de 60min

Volume de oxidante (mL)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
0,2	503053	0,532	46,78	6,18
1	0	0,000	100,00	0,00
2	0	0,000	100,00	0,00
Controlo	945235			11,64

B.9 Resultados experimentais para remediação do solo recorrendo a Persulfato de potássio 2M

Tabela B. 9. 1 - Remediação de solo recorrendo a diferentes volumes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ao fim de 180min

Volume de oxidante (mL)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
5	72839	0,096	90,38	0,88
7,5	24191	0,032	96,80	0,28
10	2478	0,003	99,67	0,01
15	0	0,000	100,00	0,00
Controlo	756951			9,31

Tabela B. 9. 2 - Remediação de solo recorrendo a diferentes volumes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ao fim de 240min

Volume de oxidante (mL)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
5	42969	0,054	94,61	0,51
7,5	20445	0,026	97,44	0,23
Controlo	797393			9,81

Tabela B. 9. 3 - Remediação de solo recorrendo a diferentes volumes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ao fim de 480min

Volume de oxidante (mL)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
5	18032	0,034	96,60	0,20
7,5	14573	0,027	97,26	0,16
Controlo	531096			6,53

B.10 Resultados experimentais para remediação do solo recorrendo ao reagente de Fenton

Tabela B. 10. 1 - Remediação de solo recorrendo a diferentes proporções e volumes de reagente de fenton, ao fim de 60min

Volume de oxidante (μL)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
15+15	938688	1,089	0,00	11,56
75+75	752642	0,873	12,71	9,26
150+150	0	0,000	100,00	0,00
Controlo	862209			10,61

Tabela B. 10. 2 - Remediação de solo recorrendo a diferentes proporções e volumes de reagente de fenton, ao fim de 120min

Volume de oxidante (μL)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
15+15	909409	1,055	0,00	11,20
75+75	890159	1,032	0,00	10,96
Controlo	789767			9,72

Tabela B. 10. 3 - Remediação de solo recorrendo a diferentes proporções e volumes de reagente de fenton, ao fim de 240min

Volume de oxidante (μL)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
15+15	944642	1,096	0,00	11,63
75+75	904475	1,049	0,00	11,13
Controlo	812175			10,00

B.11 Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a 1g de ferro granulado

Tabela B. 11. 1 - Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol, recorrendo a 1g de ferro granulado

Tempo (dias)	Área	% de degradação	Concentração (ppm)
0	1155360	0,00	14,23
2	247010	78,10	3,03
5	178747	84,16	2,18
6	198886	82,37	2,43
9	165411	85,34	2,02
12	154738	86,28	1,89
Controlo	1128147		13,89

B.12 Resultados experimentais para tratamento de água contaminada com paracetamol recorrendo a nZVI sintetizadas a partir de extrato de chá preto

Tabela B. 12. 1 - Resultados experimentais para tratamento de 25mL de água contaminada com paracetamol, recorrendo a nZVI sintetizadas a partir de extrato de chá preto

Tempo (dias)	Área		Concentração (ppm)		% de degradação
	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato chá preto	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato chá preto + 1,5mL Fe(III)	25 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato + 1,5mL Fe(III)		
0	852789	763408	9,39		10,48
1	848760	785076	9,66		7,50
4	838705	789243	9,71		5,90
7	841400	735724	9,05		12,56

Tabela B. 12. 2 - Resultados experimentais para tratamento de 10mL de água contaminada com paracetamol, recorrendo a nZVI sintetizadas a partir de extrato de chá preto

Tempo (dias)	Área		Concentração (ppm)
	10 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato chá preto	10 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato chá preto + 1,5mL Fe(III)	10 mL paracetamol 10ppm + 15mL extrato + 1,5mL Fe(III)
0	366434	440424	5,41
1	387115	421018	5,17
2	445725	470454	5,78
4	561180	475680	5,85
7	560362	507671	6,24

B.13 Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + nZVI

Tabela B. 13. 0.1 - Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + nZVI, recorrendo a extrato de amoreira

Tempo (min)	Área		
	25mL paracetamol + 10µL Fe(II) + 15µL H ₂ O ₂	25mL paracetamol + 10µL Fe(II) + 300µL extrato	25mL paracetamol + 10µL Fe(II) + 300µL extrato + 15µL H ₂ O ₂
10	383372	1386299	1390856
30	90306	1394816	1355317
45	19878	1403740	1349191
60	N/A	1377074	N/A
24h	N/A	1504199	N/A
96h	N/A	1554914	N/A
Controlo	1267780		

Tabela B. 13. 0.2 - Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + nZVI, recorrendo a extrato de chá preto

Tempo (min)	Área		
	25mL paracetamol + 10µL Fe(II) + 15µL H ₂ O ₂	25mL paracetamol + 10µL Fe(II) + 300µL extrato	25mL paracetamol + 10µL Fe(II) + 300µL extrato + 15µL H ₂ O ₂
10	714386	1251592	724721
30	327385	1265324	463689
45	128547	1255998	318897
60	N/A	1319366	N/A
24h	N/A	1360960	N/A
Controlo	1174303		

B.14 Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + biodegradação

Tabela B. 14. 1 - Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + biodegradação, recorrendo apenas ao reagente de fenton

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
30	944164	0,799	20,09	11,62
60	870706	0,737	26,31	10,72
90	759213	0,643	35,75	9,34
120	679430	0,575	42,50	8,36
150	590982	0,500	49,98	7,27
210	345994	0,293	70,72	4,25
240	333686	0,282	71,76	4,09
270	304226	0,257	74,25	3,73
300	289390	0,245	75,51	3,55
360	247373	0,209	79,06	3,03
390	306161	0,259	74,09	3,76
420	280930	0,238	76,22	3,44
1815	260262	0,220	77,97	3,19
6000	244967	0,207	79,27	3,00
11760	241100	0,204	79,60	2,95
17520	248468	0,210	78,97	3,04
26100	250738	0,212	78,78	3,07
29160	213580	0,181	81,92	2,61
31920	225142	0,191	80,95	2,76
37920	213617	0,181	81,92	2,61
41880	209621	0,177	82,26	2,56
Controlo	1181602			14,55

Tabela B. 14. 2 - Resultados experimentais dos testes conjuntos de reagente de fenton + biodegradação, recorrendo ao reagente de fenton + extrato chá preto

Tempo (min)	Área	Área/Área controlo	Grau de degradação (%)	Concentração (ppm)
30	836913	0,708	29,17	10,30
60	622896	0,527	47,28	7,66
90	558585	0,473	52,73	6,87
120	437130	0,370	63,01	5,37
150	337242	0,285	71,46	4,14
210	261626	0,221	77,86	3,21
240	226550	0,192	80,83	2,77
270	195138	0,165	83,49	2,39
300	189266	0,160	83,98	2,31
360	174823	0,148	85,20	2,14
390	166043	0,141	85,95	2,03
420	154314	0,131	86,94	1,88
1815	152340	0,129	87,11	1,86
6000	145716	0,123	87,67	1,78
11760	132075	0,112	88,82	1,61
17520	131104	0,111	88,90	1,60
26100	116853	0,099	90,11	1,42
29160	116761	0,099	90,12	1,42
31920	122206	0,103	89,66	1,49
37920	112576	0,095	90,47	1,37
41880	109431	0,093	90,74	1,33
Controlo	1181602			14,55