



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CARLOS PEDRO GONÇALVES DO NASCIMENTO**

**ESTUDO DA FERRITA  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA  
DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B**

**FORTALEZA**

**2018**

CARLOS PEDRO GONÇALVES DO NASCIMENTO

ESTUDO DA FERRITA  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA  
DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- N194e Nascimento, Carlos Pedro Gonçalves do.  
Estudo da ferrita CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como catalisador heterogêneo na degradação de rodamina B / Carlos Pedro Gonçalves do Nascimento. – 2018.  
63 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.
1. catálise heterogênea. 2. degradação de rodamina B. 3. ferrita. 4. reação tipo-Fenton. I. Título.  
CDD 540
-

CARLOS PEDRO GONÇALVES DO NASCIMENTO

ESTUDO DA FERRITA  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA  
DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 27/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Elisane Longhinotti (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Dávila de Souza Zampieri  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

À minha família.

A todos que acreditaram e me apoiaram.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero render minha mais sincera gratidão a Deus, pois sem seu consentimento e sem sua ajuda jamais teria chegado até aqui.

À minha família. Meus pais, Pedro e Gerardina, pelo apoio incondicional e, principalmente, por terem me criado no caminho correto. Às minhas irmãs, Eulina e Jaqueline, por fazerem parte da minha vida.

À minha orientadora, profa. Elisane Longhinotti, pela pessoa extraordinária que é, sem jamais perder sua simplicidade. Como excelente profissional, por ter aceito tão grande desafio em me orientar, me encorajando sempre e contribuindo com sua vasta experiência, pela constante disponibilidade em me atender e, sobretudo, por acreditar em mim.

À igreja a qual pertenço, verdadeira família na fé, no ensino e, principalmente, nas intercessões ao meu favor e no carinho para comigo. Em especial, aos integrantes da banda musical, com quem partilho da alegria e da satisfação que é adorar a Deus.

À minha namorada, Flaviana Medeiros, por me apoiar diariamente, pelo carinho e pela compreensão nos momentos em que precisei dividir minha atenção.

À família LABMA, por me acolher tão bem e proporcionar momentos ímpares quando reunida, em especial, ao Ícaro Oliveira, pela enorme contribuição neste trabalho.

Aos laboratórios que me deram suporte: GELCORR, GQMat, LEQA, LabPOA, LAT e ao LEVM (Departamento de Física/UFC).

À banca examinadora deste exame, profa. Dávila de Souza Zampieri e prof. Pierre Basílio Almeida Fechine, pela prontidão em atender ao meu convite.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de realizar este trabalho.

A todos, minha mais sincera gratidão!

“A fé em Deus é o ‘catalisador’ que nos faz vencer a ‘energia de ativação’ que existe entre nós e as nossas conquistas.”

(Elaborada pelo autor)

## RESUMO

O processo de Fenton, um dos principais processos oxidativos avançados (POA's), tem sido amplamente utilizado na degradação e mineralização de contaminantes orgânicos em águas, uma vez que consiste em um processo simples, de custo relativamente baixo, fácil operação (pressão atmosférica e temperatura ambiente) e alta velocidade de oxidação. O processo de Fenton heterogêneo, no entanto, tem sido mais estudado ultimamente por apresentar vantagens como a remoção do catalisador do meio após o processo, bem como a capacidade de reutilização em outros ciclos catalíticos. A ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  foi utilizada nesse trabalho como um catalisador heterogêneo do tipo-Fenton para promover a degradação de rodamina B (RB), um importante corante de xanteno catiônico, amplamente empregado na indústria têxtil e que tem se tornado um poluente comum, sendo relatado que sua descarga no meio ambiente causa toxicidade crônica tanto nos seres humanos como em animais. O sistema catalítico foi constituído pela solução do corante,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  como catalisador heterogêneo,  $\text{H}_2\text{O}_2$  como gerador de radicais  $\text{HO}^\bullet$  (quando ativado pelos íons metálicos presentes na ferrita) e hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_2$ ) para acelerar o ciclo redox desses metais. Os resultados mostraram que a degradação de rodamina B nesse sistema alcançou uma eficiência  $> 99\%$  após 20 min de reação. Em função de suas propriedades magnéticas,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  foi facilmente removido do sistema após as reações e reutilizado por mais quatro ciclos sem apresentar perda significativa da atividade catalítica.

**Palavras-chave:** Catálise heterogênea. Degradação de rodamina B. Ferrita. Reação tipo-Fenton.



## ABSTRACT

The Fenton process, one of the main advanced oxidative processes (AOP's), has been widely used in the degradation and mineralization of organic contaminants in waters, since it consists of a simple process, with relatively low cost, easy operation (atmospheric pressure and temperature environment) and high oxidation rate. The heterogeneous Fenton process, however, has been further studied lately as it presents advantages such as the removal of the catalyst from the medium after the process, as well as the reusability in other catalytic cycles. The  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ferrite was used as a heterogeneous Fenton-like catalyst to promote the degradation of rhodamine B (RB), an important cationic xanthene dye, widely used in the textile industry and has become a common pollutant, its release into the environment causes chronic toxicity in both humans and animals. The catalytic system was constituted by dye solution,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as a heterogeneous catalyst,  $\text{H}_2\text{O}_2$  as a generator of  $\text{HO}^\bullet$  radicals (when activated by the metal ions present in the ferrite) and hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_2$ ) to accelerate the redox cycle of these metals. The results showed that the degradation of rhodamine B in this system reached an efficiency  $> 99\%$  after 20 min of reaction. Due to its magnetic properties,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  was easily removed from the system after the reactions and reused for another four cycles without significant loss of catalytic activity.

**Keywords:** Heterogeneous catalysis. Degradation of rhodamine B. Ferrite. Fenton-like reaction.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Estrutura química da rodamina B .....	17
Figura 2	– Esquema geral da síntese à caracterização da ferrita $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	25
Figura 3	– Esquema geral da metodologia dos experimentos catalíticos .....	25
Figura 4	– Curva de calibração para rodamina B em solução aquosa a 25 °C, para absorbâncias lidas a 554 nm .....	26
Figura 5	– Difrátograma de raios X da ferrita $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ sintetizada .....	30
Figura 6	– Degradação de rodamina B 5 mg L <sup>-1</sup> com $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mmol L <sup>-1</sup> ; $\text{N}_2\text{H}_4$ 4,2 mmol L <sup>-1</sup> e 5 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a diferentes pH após 30 minutos .....	31
Figura 7	– Decaimento da concentração de rodamina B com o tempo de reação em diferentes valores de pH .....	32
Figura 8	– Degradação de rodamina B 5 mg L <sup>-1</sup> com $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mmol L <sup>-1</sup> ; $\text{N}_2\text{H}_4$ 4,2 mmol L <sup>-1</sup> e diferentes massas de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a pH 4,0±0,05 e 25±2 °C, após 30 minutos de reação .....	32
Figura 9	– Decaimento da concentração de rodamina B com o tempo de reação para diferentes massas de catalisador, a pH 4,0±0,05 e 25±2 °C .....	33
Figura 10	– Degradação de rodamina B 5 mg L <sup>-1</sup> com $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mmol L <sup>-1</sup> ; 5 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ e diferentes concentrações de $\text{N}_2\text{H}_4$ a pH 4,0±0,05 e 25±2 °C .....	34
Figura 11	– Degradação de rodamina B 5 mg L <sup>-1</sup> com $\text{N}_2\text{H}_4$ 1,7 mmol L <sup>-1</sup> ; 5 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ e diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ a pH 4,0±0,05 e 25±2 °C, após 30 minutos de reação .....	34
Figura 12	– Decaimento da concentração de rodamina B com o tempo de reação para as diferentes concentrações iniciais de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	35
Figura 13	– Decaimento da concentração de rodamina B em função do tempo de reação em diferentes sistemas com $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mmol L <sup>-1</sup> ; $\text{N}_2\text{H}_4$ 1,7 mmol L <sup>-1</sup> e 5 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a pH 4,0±0,05 e 25±2 °C .....	36

Figura 14	– Esquema das prováveis reações de formação de radicais na superfície do catalisador heterogêneo a partir da ativação do $\text{H}_2\text{O}_2$ por Fe e Cu na presença e na ausência de $\text{N}_2\text{H}_4$ .....	37
Figura 15	– Espectro UV-Vis para a rodamina B nos diferentes tempos de reação no sistema RB/ $\text{N}_2\text{H}_4$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	38
Figura 16	– Decaimento da concentração de rodamina B com o tempo de reação para RB/ $\text{N}_2\text{H}_4$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Condições: $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mmol $\text{L}^{-1}$ ; $\text{N}_2\text{H}_4$ 1,7 mmol $\text{L}^{-1}$ e 5 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a pH $4,0\pm 0,05$ e $25\pm 2$ °C .....	39
Figura 17	– Decaimento da concentração de rodamina B 5 mg $\text{L}^{-1}$ com o tempo de reação para o sistema RB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , utilizando $\text{N}_2\text{H}_4$ e AA, sob as condições reacionais otimizadas: $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mmol $\text{L}^{-1}$ ; $\text{N}_2\text{H}_4$ 1,7 mmol $\text{L}^{-1}$ (a pH $4,0\pm 0,05$ ); AA 0,83 mmol $\text{L}^{-1}$ (a pH $3,5\pm 0,05$ ) e 5 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a $25\pm 2$ °C .....	41
Figura 18	– Decaimento da concentração de rodamina B 5 mg $\text{L}^{-1}$ em função do tempo de reação, na presença de agentes sequestrantes de radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Condições: $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mmol $\text{L}^{-1}$ ; $\text{N}_2\text{H}_4$ 1,7 mmol $\text{L}^{-1}$ ; 5 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; BQ 3,3 mmol $\text{L}^{-1}$ e isopropanol 0,4 mol $\text{L}^{-1}$ a pH $4,0 \pm 0,05$ e 25 °C.....	43
Figura 19	– Degradação de rodamina B 5 mg $\text{L}^{-1}$ , reutilizando a ferrita em mais quatro ciclos catalíticos. Condições reacionais: $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mmol $\text{L}^{-1}$ ; $\text{N}_2\text{H}_4$ 1,7 mmol $\text{L}^{-1}$ e 5 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a pH $4,0\pm 0,05$ , após 20 minutos de reação .....	44
Figura 20	– Decaimento da concentração de rodamina B com o tempo, reutilizando a ferrita em mais quatro ciclos catalíticos. Condições: $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mmol $\text{L}^{-1}$ ; $\text{N}_2\text{H}_4$ 1,7 mmol $\text{L}^{-1}$ e 5 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a pH $4,0\pm 0,05$ .....	45
Figura 21	– Difratoograma da ferrita $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ após o primeiro ciclo catalítico .....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos POA's convencionais .....	18
Tabela 2 – Parâmetros operacionais ICP OES .....	23
Tabela 3 – Resultados das análises de nitrato, nitrito, COT e lixiviação .....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido ascórbico
BQ	<i>p</i> -benzoquinona
COT	Carbono Orgânico Total
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
POA's	Processos Oxidativos Avançados
RB	Rodamina B

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>1.1</b>	<b>Efluentes têxteis</b> .....	16
<b>1.2</b>	<b>Processos Oxidativos Avançados</b> .....	17
<b>1.2.1</b>	<b><i>Processos de Fenton e tipo-Fenton</i></b> .....	19
<b>1.2.2</b>	<b><i>Processos de Fenton heterogêneos</i></b> .....	20
<b>1.2.2.1</b>	<b><i>Ferritas (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) como catalisadores heterogêneos do tipo-Fenton</i></b> .....	20
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	22
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	22
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	22
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	23
<b>3.1</b>	<b>Reagentes e soluções</b> .....	23
<b>3.2</b>	<b>Instrumentação</b> .....	23
<b>3.3</b>	<b>Síntese e caracterização da ferrita CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> .....	24
<b>3.4</b>	<b>Experimentos catalíticos</b> .....	25
<b>3.4.1</b>	<b><i>Metodologia</i></b> .....	25
<b>3.4.2</b>	<b><i>Otimização das condições do sistema reacional</i></b> .....	26
<b>3.4.3</b>	<b><i>Estudo da degradação de rodamina B</i></b> .....	27
<b>3.4.4</b>	<b><i>Estudo da atuação das espécies reativas de oxigênio (ERO) na degradação de RB</i></b> .....	27
<b>3.4.5</b>	<b><i>Estudo da capacidade de reutilização de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i></b> .....	28
<b>3.5</b>	<b>Estudo da estabilidade de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> .....	28
<b>3.6</b>	<b>Determinação de nitrato e nitrito</b> .....	28
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
<b>4.1</b>	<b>Caracterização da ferrita CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> .....	30
<b>4.2</b>	<b>Experimentos catalíticos</b> .....	30
<b>4.2.1</b>	<b><i>Otimização das condições reacionais</i></b> .....	30
<b>4.2.1.1</b>	<b><i>Otimização do pH reacional</i></b> .....	31
<b>4.2.1.2</b>	<b><i>Otimização da massa do catalisador (ferrita)</i></b> .....	32
<b>4.2.1.3</b>	<b><i>Otimização da concentração de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i></b> .....	33
<b>4.2.1.4</b>	<b><i>Otimização da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i></b> .....	34

4.2.2	<i>Estudo da degradação de rodamina B no sistema RB/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</i>	36
4.2.3	<i>Hidrazina vs ácido ascórbico como agentes redutores no sistema catalítico....</i>	40
4.2.4	<i>Atuação das espécies reativas de oxigênio na degradação de rodamina B .....</i>	42
4.2.5	<i>Estudo da capacidade de reutilização de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</i>	44
5	<b>CONCLUSÃO .....</b>	47
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	48

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Efluentes têxteis

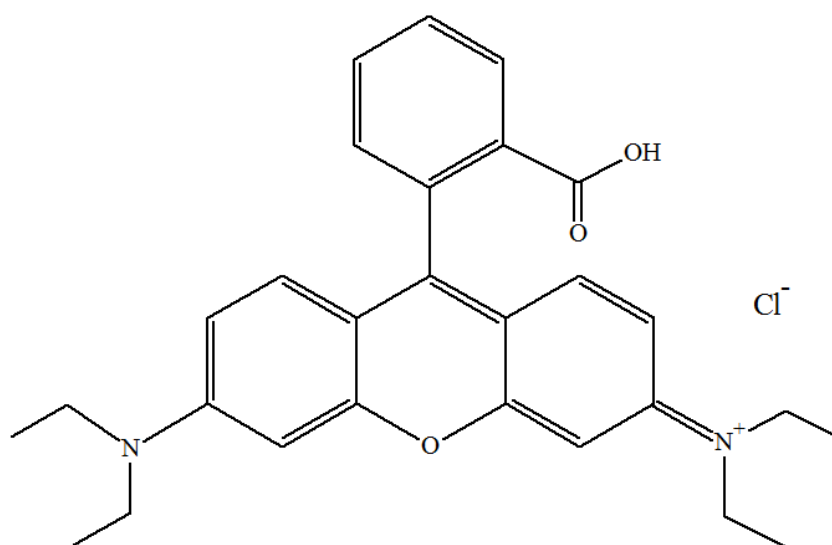
Uma das grandes preocupações que tem acompanhado o desenvolvimento industrial das últimas décadas diz respeito ao lançamento indiscriminado de produtos orgânicos resistentes à degradação em ambientes aquáticos, entre estes, os efluentes têxteis (CEN; NAN, 2018; KAUR; USHWAHA; SANGAL, 2018; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018; XIE *et al.*, 2018; DIAO *et al.*, 2017; GONG *et al.*, 2017; TEHRANI-BAGHA; GHARAGOZLOU; EMAMI, 2016; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). As indústrias têxteis constituem-se umas das principais fontes de poluição das águas, uma vez que de 10 a 15% dos corantes utilizados na indústria têxtil são descartados nos efluentes como resíduos (KHATRI, *et al.*, 2018; HAI; YAMAMOTO; FUKUSHI, 2007; HUSAIN, 2006). Devido à toxicidade, geralmente associada a muitos destes compostos, e sua difícil biodegradabilidade em condições naturais e de tratamento de esgoto, seu acúmulo e descarte inapropriados podem afetar tanto ecossistemas como seres humanos, pois são considerados potencialmente irritantes para o meio ambiente, além de conferirem uma cor indesejável às águas (JAIN *et al.*, 2018; MALIK *et al.*, 2018; RYBCZYŃSKA-TKACZYK *et al.*, 2018; JAAFARZADEH, *et al.*, 2018; DIAO *et al.*, 2017; NATARAJAN *et al.*, 2011; KHATAEE; VATANPOUR; GHADIM, 2009). Os corantes orgânicos são, entre outros contaminantes, um dos produtos químicos mais utilizados e descartados em indústrias têxteis, de cosméticos, de papel e de couro (HE *et al.*, 2018; NEELAVANNAN; REVATHI; BASHA, 2007; RAGHU; BASHA, 2007; XIAN *et al.*, 2013; GONG *et al.*, 2009; HAQ *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Dentre os compostos mencionados, destaca-se para este trabalho a rodamina B (nomenclatura IUPAC: [9-(2-carboxifenil)-6-(dietilamino)xanten-3-ilidieno]dietilamônio cloreto]), um importante corante de xanteno catiônico (Figura 1), amplamente empregado na indústria têxtil, de papel e de couro, e que tem se tornado um poluente comum (DIAO *et al.*, 2017; LIN, K-Y.; LIN, J-T, 2017; WANG, X. *et al.*, 2014; SANTHI; PRASAD; MANONMANI, 2014; CUIPING *et al.*, 2012; XUE; HANNA; DENG, 2009). É relatado que sua descarga no meio ambiente, principalmente em corpos d'água, causa toxicidade crônica tanto nos seres humanos como em animais, além de afetar os ecossistemas aquáticos por interferir na penetração da luz (DIAO *et al.*, 2017; NIDHEESH; RAJAN, 2016; SACHDEVA; KUMAR, 2009; JAIN *et al.*, 2007; COMBES; HAVELAND-SMITH, 1982; YAN; BAI, 2013;



TSAI *et al.*, 2001). Sua alta estabilidade e estrutura complexa tornam difícil sua degradação biológica e fotodegradação (XUE; HANNA; DENG, 2009; YAN; BAI, 2013). Dessa forma, o tratamento de águas residuais contendo compostos como esse, requer tecnologias que sejam eficientes para sua degradação e mineralização (MALIK *et al.*, 2018; GONG *et al.*, 2017; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

**Figura 1** – Estrutura química da rodamina B.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

## 1.2 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm sido amplamente estudados, para o tratamento de efluentes aquosos, devido à sua capacidade de oxidar uma variedade de contaminantes orgânicos recalcitrantes, frente aos processos convencionais de tratamento. Outras vantagens que esses processos apresentam são a mineralização completa de alguns compostos, a geração de subprodutos inócuos e o baixo consumo de energia, em comparação com outros métodos (OLVERA-VARGAS *et al.*, 2018; POZA-NOGUEIRAS *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2017; PAUL *et al.*, 2013; DE LA CRUZ *et al.*, 2012; GUO; ZHANG; WANG, 2014; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; PALOMINOS *et al.*, 2008; URIBE *et al.*, 2015). Os POA's constituem um grupo de técnicas caracterizadas pela geração de radicais HO<sup>•</sup>, altamente reativos e não seletivos, que possuem vida curta e elevado potencial redox ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ) (CHENG *et al.*, 2016; RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.*, 2017; TEHRANI-BAGHA; GHARAGOZLOU; EMAMI, 2016; MUNOZ *et al.*, 2015; HOU *et al.*, 2011; MIRZAEI *et al.*,

2017; LI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2015; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DE LUNA *et al.*, 2013; PERA-TITUS *et al.*, 2004). Os radicais HO<sup>•</sup> são considerados o segundo oxidante mais forte (precedido apenas pelo flúor, E<sup>0</sup> = 3,03 V) e atacam grande parte das moléculas orgânicas apresentando constantes de reação geralmente na ordem de 10<sup>6</sup>–10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (HOU *et al.*, 2018; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; MUNOZ *et al.*, 2015; HOIGNÉ, 1997; ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os POA's podem ser classificados conforme sua fase reativa (homogêneos ou heterogêneos) ou ainda de acordo com os métodos de geração dos radicais HO<sup>•</sup>. A Tabela 1 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014) apresenta a classificação dos POA's convencionais baseada na fonte empregada para a geração desses radicais para os processos homogêneos e heterogêneos.

**Tabela 1** – Classificação dos POA's convencionais.

Classificação quanto à fase reativa	Exemplos
<b>Homogêneos</b>	<p><b>Processos baseados em Fenton:</b></p> <p>Fenton: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup></p> <p>Tipo-Fenton: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>3+</sup>/m<sup>n+</sup></p> <p>Sono-Fenton: ultrassom/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup></p> <p>Foto-Fenton: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup></p> <p>Eletro-Fenton</p> <p>Sono-eletro-Fenton</p> <p>Foto-eletro-Fenton</p> <p>Sono-foto-Fenton</p> <p><b>Processos baseados em O<sub>3</sub>:</b></p> <p>O<sub>3</sub></p> <p>O<sub>3</sub> + UV</p> <p>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></p> <p>O<sub>3</sub> + UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></p>
<b>Heterogêneos</b>	<p>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/m<sup>n+</sup>-sólido</p> <p>TiO<sub>2</sub>/ZnO/CdS +UV</p> <p>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>0</sup>/Fe (ferro zero-valente)</p> <p>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + ferro zero-valente imobilizado</p>

Fonte: BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014.

### 1.2.1 Processos de Fenton e tipo-Fenton

Dentre as técnicas mencionadas, os processos de Fenton têm despertado a atenção nas últimas décadas devido às vantagens como custo relativamente baixo, fácil operação (pressão atmosférica e temperatura ambiente), ausência de reagentes tóxicos, alta velocidade de oxidação e, conseqüentemente, alta eficiência (LIU *et al.*, 2016; MUNOZ *et al.*, 2015; VELICHKOVA *et al.*, 2013; ZHANG, A. *et al.*, 2012; MASOMBOON; RATANATAMSKUL; LU, 2009). O processo convencional de Fenton baseia-se na geração de radicais HO<sup>•</sup> pela decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por íons Fe<sup>2+</sup>, que atuam como catalisadores homogêneos (MIRZAEI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2016; KAVITHA; PALANIVELU, 2004; FENTON, 1894).

Essa reação foi descoberta por H. F. H. Fenton, que observou a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de traços de sais ferrosos e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; FENTON, 1894).

Na presença de compostos orgânicos, os radicais HO<sup>•</sup> reagem, seja por abstração de hidrogênio a partir de átomos de carbono alifáticos (Reação 1), por adição eletrofílica a duplas ligações ou anéis aromáticos (Reação 2), ou por reações de transferência de elétrons (Reação 3) (MALATO *et al.*, 2009; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).



Entretanto, esse processo apresenta algumas desvantagens no que diz respeito à alta concentração de íons ferro (Fe<sup>n+</sup>) requeridos para a remoção efetiva de contaminantes (50-80 ppm), o que é consideravelmente maior que a concentração tolerável nos efluentes de tratamento de água (MIRZAEI *et al.*, 2017; GUO; XIE; CHEN, 2015; CUIPING *et al.*, 2012). Além disso, o processo clássico de Fenton exige condições ácidas (pH < 3) de modo a evitar a hidrólise de íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, além da não reutilização do catalisador e do inconveniente de produzir grandes quantidades de lodo de ferro, o que leva à necessidade de tratamento desse resíduo ao final do processo (GONG *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2016; HOU *et al.*, 2016a; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DEVI *et al.*, 2013; ZHANG, A. *et al.*, 2012; MUTHUVEL; SWAMINATHAN, 2007).

Levando-se em consideração esses inconvenientes, a busca por catalisadores heterogêneos que substituam os do processo de Fenton convencional tem se intensificado nos últimos anos. No entanto, para que possam ser utilizados de maneira eficaz, estes devem apresentar estabilidade no meio reacional, boa atividade catalítica e baixo teor de lixiviação (CHENG *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2017; MIRZAEI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2016; BARRAULT *et al.*, 2000). Vários trabalhos na literatura têm demonstrado que catalisadores heterogêneos usados na reação do tipo-Fenton apresentam algumas vantagens em relação à reação de Fenton clássica, como uma faixa de pH operacional mais ampla, a ausência da formação de lodo de ferro no final do processo, bem como a facilidade de separação e reutilização do catalisador em outros ciclos catalíticos (MIRZAEI *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2017; HOU *et al.*, 2016a; LIN; ZHAO; DONG, 2015).

Quando as reações envolvidas nesses processos catalíticos são baseadas na reação de Fenton convencional, o processo é conhecido e relatado como do tipo-Fenton (LI *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2012; ZHANG, A. *et al.*, 2012; ZHANG, L. *et al.*, 2012).

### ***1.2.2 Processos de Fenton Heterogêneos***

Uma grande variedade de materiais tem sido estudada nos últimos anos, visando encontrar alternativas viáveis e eficientes que possam apresentar vantagens em comparação ao processo de Fenton convencional (GUO *et al.*, 2018; MIRZAEI, *et al.*, 2017; ARZATE-SALGADO, 2015). Nesses processos, conhecidos como processos de Fenton heterogêneos, é relatado que os radicais são gerados pela decomposição do  $H_2O_2$  na superfície do material utilizado como catalisador (LIN; ZHAO; DONG, 2015).

Dentre esses materiais, destacam-se as ferritas ( $MFe_2O_4$ , sendo  $M = Cu, Ni, Co, Zn, Mn$ , entre outros metais).

#### ***1.2.2.1 Ferritas ( $MFe_2O_4$ ) como catalisadores heterogêneos do tipo-Fenton***

Os catalisadores heterogêneos que possuem propriedades magnéticas apresentam vantagem em relação aos demais, por possibilitar uma fácil e rápida separação auxiliada simplesmente pela aplicação de um campo magnético (MIRZAEI *et al.*, 2017; MUNOZ *et al.*, 2015; FLORES *et al.*, 2014). É relatado que os óxidos mistos de Cu e Fe (ferritas) apresentam maior reatividade e estabilidade quando comparados com óxidos monometálicos (FENG *et al.*,

2016, 2017; ZHANG; ZHU; CROUÉ, 2013). Dentre esses óxidos mistos, a ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) tem sido relatada por apresentar uma boa atividade na degradação de diversos contaminantes (HAMDAN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2016; TEHRANI-BAGHA; GHARAGOZLOU; EMAMI, 2016; FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2014).

Nessa perspectiva, considerando que a rodamina B apresenta uma resistência consideravelmente alta à degradação oxidativa (WANG, X. *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2012; XUE; HANNA; DENG, 2009), e que os trabalhos referentes à sua degradação por  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  relatam o uso de micro ondas ou fotocatálise (YAN; BAI, 2013; FLORES *et al.*, 2014), optou-se por estudar a eficiência dessa ferrita como catalisador heterogêneo do tipo-Fenton apenas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  como fonte de radicais  $\text{HO}^\bullet$ , na presença de um agente redutor para favorecer o ciclo redox dos íons metálicos presentes no catalisador, dentre estes, o ácido ascórbico (AA) e a hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

- Estudar a eficiência da ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  como catalisador heterogêneo na degradação de rodamina B via reação do tipo-Fenton.

### 2.2 Objetivos específicos

- Investigar a participação dos radicais  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  na degradação de rodamina B;
- Investigar o uso de agentes redutores na reativação do catalisador, tais como a hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) e o ácido ascórbico (AA);
- Otimizar os parâmetros operacionais que possam influenciar na eficiência do sistema catalítico, tais como concentração dos reagentes, pH, tempo reacional, etc;
- Verificar a capacidade de reuso do catalisador em outros ciclos catalíticos;
- Avaliar a estabilidade do catalisador frente à lixiviação dos seus metais em solução;
- Determinar os teores de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , prováveis subprodutos da reação;
- Determinar o teor de mineralização do corante por análise de Carbono Orgânico Total.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e soluções

Foram utilizados rodamina B (Sigma-Aldrich,  $\geq 95\%$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Sigma-Aldrich, 35% em água), hidrato de hidrazina (80% em água, Merck Schuchardt OHG), ácido ascórbico (Vetec, 99%), *p*-benzoquinona (Vetec, 95%), isopropanol (Synth), HCl (Synth, 36,5–38%), NaOH (Synth, 97%),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 98%) e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Dinâmica, 99%). Todos os experimentos foram realizados com água deionizada purificada em sistema Milli-Q (Millipore).

#### 3.2 Instrumentação

As medidas de absorção eletrônica na região do UV-Vis foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-vis (Varian Cary 1E).

A determinação dos teores de Cu e Fe lixiviados em solução foi realizada por meio de um Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) 4300 DV (Perkin Elmer), localizado no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI/UFC). Os parâmetros operacionais estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** – Parâmetros operacionais ICP OES

Câmara de Nebulização	Duplo passo
Nebulizador	Fluxo cruzado
Injetor de Alumina (mm I.D)	2,4
Gerador de Frequência (MHz)	40
Potência de radio-frequência (W)	1100
Taxa de fluxo do plasma de argônio ( $\text{L min}^{-1}$ )	15
Taxa de fluxo de argônio de nebulização ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,8
Taxa de fluxo de argônio auxiliar ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,5
Taxa de fluxo da amostra ( $\text{L min}^{-1}$ )	1,4
<b>Comprimento de onda analítico</b>	
Cu	324,752 nm
Fe	259,939 nm

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

O sistema de agitação utilizado em todos os experimentos foi um agitador orbital (Banho Dubnoff, Nova Ética), com banho termostatizado.

As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram feitas utilizando um analisador COT-L (Shimadzu), controlado pelo *software* TOC Control-V Shimadzu<sup>®</sup>, com gás de arraste oxigênio (O<sub>2</sub>) com grau de pureza analítica (> 99,5%) (White Martins) e os dados foram analisados através do *software* TOC Control-V Shimadzu, localizado no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará (DQAFQ/UFC).

Todas as pesagens foram realizadas utilizando-se uma balança analítica modelo TB-215D (Denver Instrument) com precisão de  $\pm 0,01$  mg.

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro modelo FiveEasy F20 (Mettler Toledo) equipado com um eletrodo de vidro combinado (sensor LE).

### 3.3 Síntese e caracterização da ferrita CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

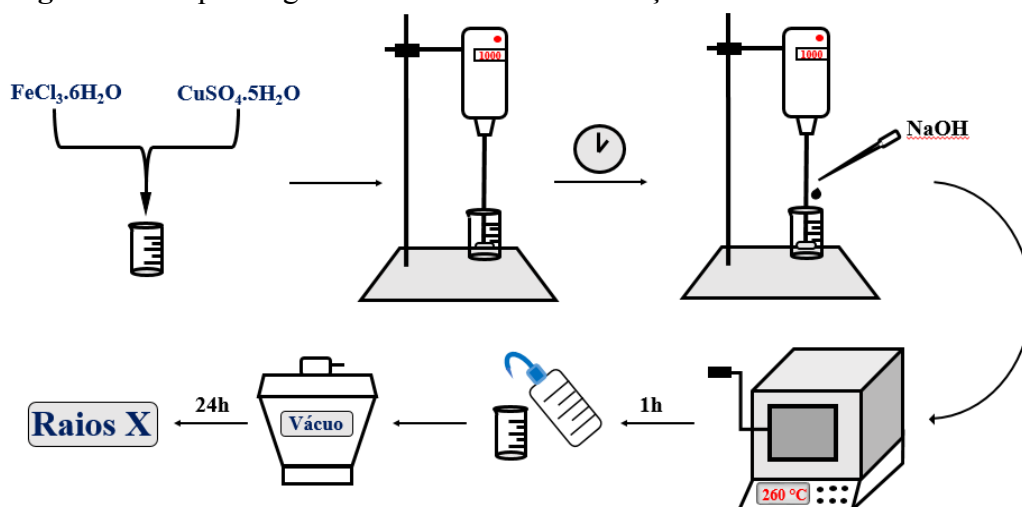
A ferrita CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi sintetizada pelo método hidrotermal (Adaptado de FREIRE *et al.*, 2013). Inicialmente, foram preparados 40 mL de uma solução de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O na proporção estequiométrica 2:1 de Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> e, com o auxílio de um agitador mecânico, a solução foi posta sob agitação. Em seguida, a essa solução contendo os precursores metálicos adicionou-se NaOH 3,75 mol L<sup>-1</sup> sob agitação vigorosa. A solução, contendo o precipitado formado, foi transferida para uma autoclave de Teflon revestida com uma camisa de aço inoxidável e levada a um forno mufla (EDG 3P-S), a uma temperatura de 260 °C durante 1h. Após esse tempo, o sistema foi resfriado até à temperatura ambiente e o precipitado formado foi separado por decantação magnética, lavado repetidas vezes com água ultrapura e seco a vácuo à temperatura ambiente por 24h.

A ferrita CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizada foi caracterizada por Difração de raios X. Para isso, foi utilizado um difratômetro de raios X de pó Xpert Pro MPD, usando tubo de CuK $\alpha$  ( $k = 1,54059$  Å), com voltagem de 40 kV e 30 mA. As medidas foram coletadas na faixa de 15–70°  $\theta$ , com velocidade de 1° min<sup>-1</sup>. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Um esquema geral da sequência metodológica da síntese à caracterização da ferrita CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é mostrado na Figura 2:



**Figura 2** – Esquema geral da síntese à caracterização da ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .



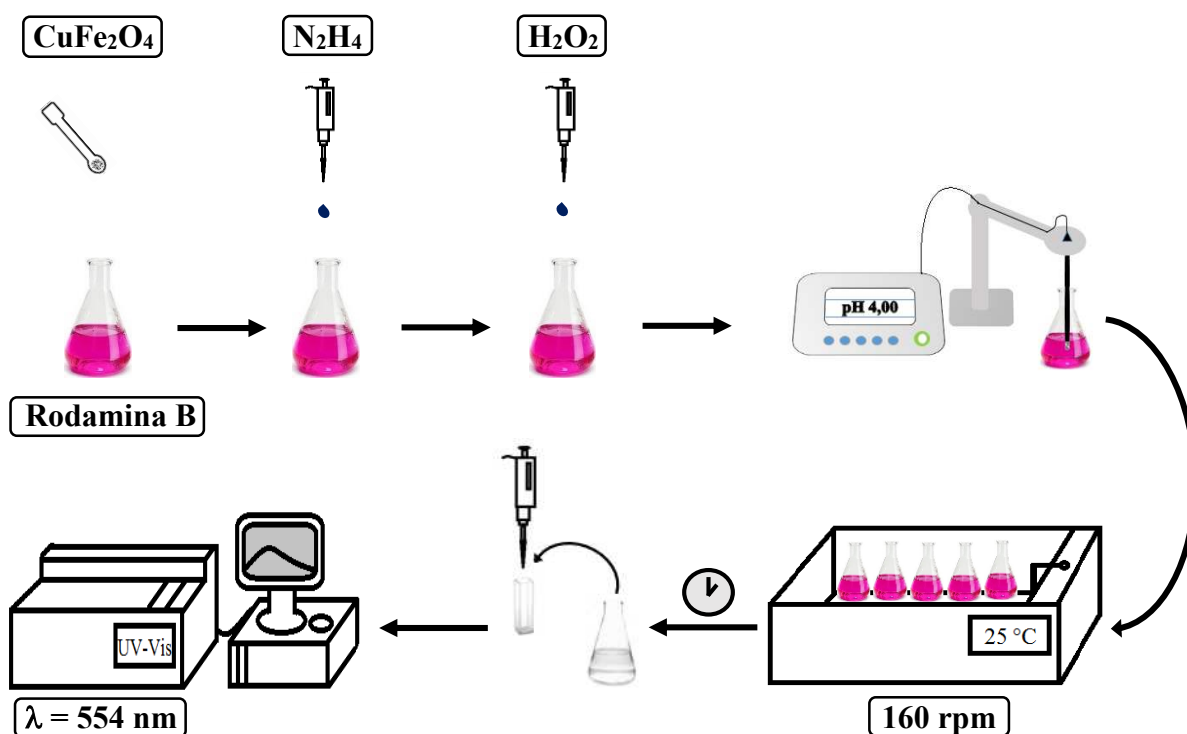
Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

### 3.4 Experimentos catalíticos

#### 3.4.1 Metodologia

Um esquema geral da sequência metodológica adotada para todos os experimentos catalíticos é apresentado na Figura 3.

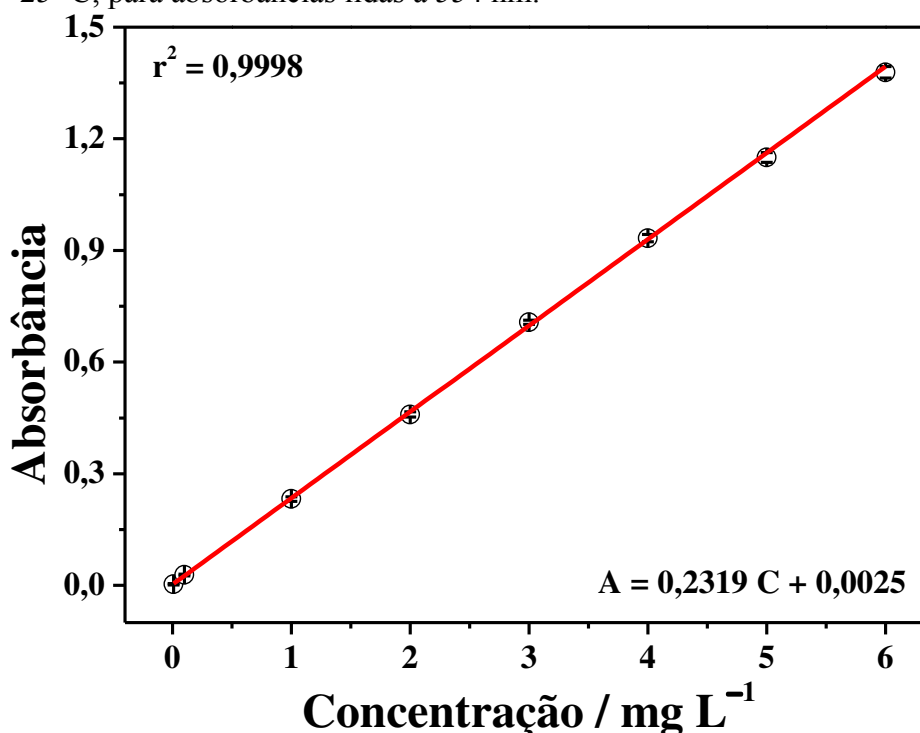
**Figura 3** – Esquema geral da metodologia dos experimentos catalíticos.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Para os cálculos da concentração de rodamina B foram utilizados os dados obtidos pela curva de calibração externa do corante (Figura 3). Para tanto, foram preparadas soluções nas concentrações 0,01; 0,1; 1; 2; 3; 4; 5 e 6 mg L<sup>-1</sup>, que foram posteriormente analisadas por espectrofotometria na região do UV-Vis, no comprimento de onda de máxima absorvidade molar do corante, 554 nm. A concentração de corante remanescente na solução, em cada análise, foi determinada através da curva de calibração apresentada na Figura 4.

**Figura 4** – Curva de calibração para rodamina B em solução aquosa a 25 °C, para absorbâncias lidas a 554 nm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

### 3.4.2 Otimização das condições do sistema reacional

Visando uma condição ótima para o sistema reacional, de modo a obter a máxima degradação do corante aliada ao menor consumo de reagentes, foram otimizados os seguintes parâmetros reacionais: pH inicial do sistema, massa do catalisador, além das concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

O pH inicial do sistema foi estudado na faixa de 2 a 7, mantendo fixas as concentrações de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 4,2 mmol L<sup>-1</sup> e 5,0 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, bem como a massa do catalisador em 5 mg.

Para o estudo da massa do catalisador, as concentrações de  $\text{N}_2\text{H}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram mantidas em  $4,2 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente, variando-se a massa de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  em 2, 5 e 10 mg.

No estudo da concentração de  $\text{N}_2\text{H}_4$ , a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi mantida em  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  e a massa do catalisador em 5 mg. Já as concentrações de  $\text{N}_2\text{H}_4$  nos diferentes sistemas foram: 0; 0,17; 1,7; 4,2; 1,7; 4,2; 8,5 e  $17 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Para o estudo da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a concentração de  $\text{N}_2\text{H}_4$  e a massa do catalisador foram fixadas em  $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$  (concentração de  $\text{N}_2\text{H}_4$  já otimizada) e 5 mg ( $0,17 \text{ mg L}^{-1}$ ), respectivamente. Em seguida, adicionou-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  a diferentes sistemas, de forma a obter as seguintes concentrações no sistema reacional: 0; 0,8; 2; 5; 10 e  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Todos os ensaios foram realizados como descrito na *Seção 3.4.1* e

### **3.4.3 Estudo da degradação de rodamina B**

Com o intuito de avaliar o efeito do  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sobre a degradação de rodamina B, foram realizados experimentos com todas as combinações possíveis dos reagentes utilizados, ou seja, foram realizados experimentos isolados com: RB (somente rodamina B); RB/ $\text{N}_2\text{H}_4$ ; RB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ; RB/ $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (este sistema foi considerado como teste em branco); RB/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; RB/ $\text{N}_2\text{H}_4/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; RB/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; e RB/ $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Todos os ensaios partiram de 30 mL de uma solução de rodamina B  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . A massa de catalisador, bem como as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{N}_2\text{H}_4$  utilizadas foram 5 mg,  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente (condições otimizadas na *Seção 3.4.2*). O pH inicial de todos os sistemas foi ajustado para  $4,0 \pm 0,05$  a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **3.4.4 Estudo da atuação das espécies reativas de oxigênio (ERO) na degradação de RB**

Para avaliar as possíveis espécies radicalares ( $\text{HO}^\bullet$  e/ou  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ ) responsáveis pela degradação do corante, foram utilizados reagentes que atuam como sequestrantes dessas espécies, sendo o isopropanol utilizado como sequestrante para radicais  $\text{HO}^\bullet$  (LI *et al.*, 2018; HOU *et al.*, 2016a; HOU *et al.*, 2016b; CHEN *et al.*, 2005) e *p*-benzoquinona (BQ) utilizada como sequestrante de radicais  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (YANG *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2018; ZHANG, Y. *et al.*, 2017; SHINGER *et al.*, 2015; GAN; LI, 2013; ZHANG, L. *et al.*, 2012; STYLIDI; KONDARIDES; VERYKIOS, 2004). Para esses experimentos, foram adicionados a três

diferentes sistemas 30 mL de rodamina B 5 mg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mol L<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1,7 mmol L<sup>-1</sup> e 5 mg de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A um desses sistemas, foi adicionado isopropanol na concentração 0,4 mol L<sup>-1</sup> e, a um segundo, BQ na concentração 3,3 mmol L<sup>-1</sup>. Ao terceiro não foi adicionado inibidor algum. Os ensaios foram realizados conforme descrito na *Seção 3.4.1*.

### **3.4.5 Estudo da capacidade de reutilização de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

A capacidade de reutilização de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi avaliada por meio da sua eficiência na degradação de rodamina B por mais quatro ciclos catalíticos (todos realizados como descrito na *Seção 3.4.1* e sob as mesmas condições do primeiro ciclo). Assim, após os ensaios do primeiro ciclo, o catalisador foi recuperado do sistema reacional com o auxílio de um ímã e, em seguida, lavado com água ultrapura. Após secagem à temperatura ambiente, utilizou-se a mesma massa do catalisador recuperado (5 mg) em um segundo ciclo catalítico, bem como as mesmas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. O mesmo procedimento foi realizado para o terceiro, quarto e quinto ciclo.

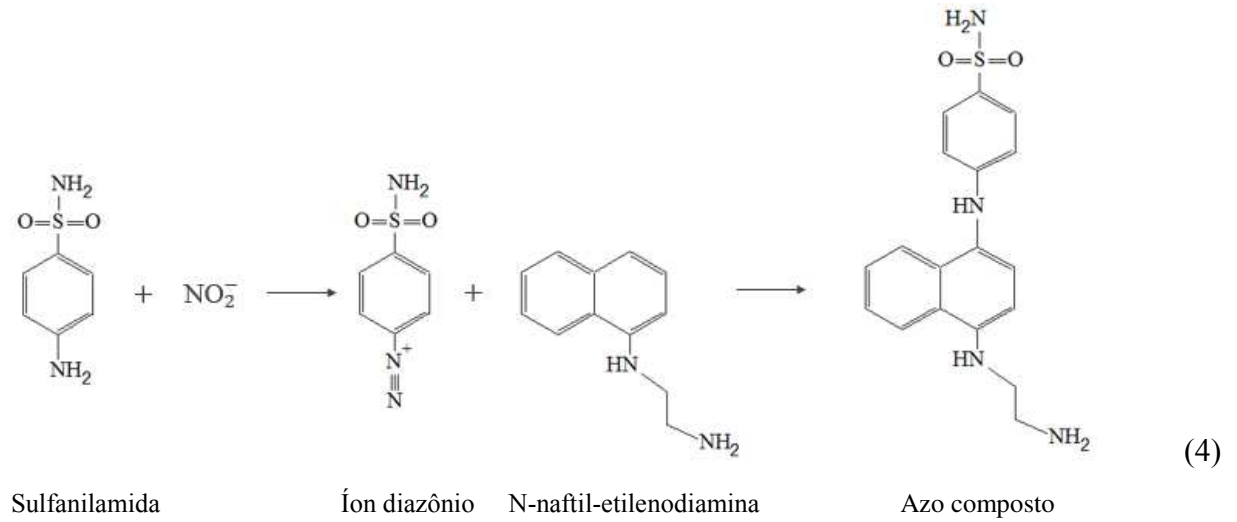
### **3.5 Estudo da estabilidade de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

A fim de verificar a estabilidade da ferrita CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> frente à lixiviação dos seus metais, os teores de Cu e Fe em solução foram determinados após 20 minutos de reação. Para isso, a amostra reacional foi filtrada e, em seguida, a solução foi analisada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). A análise foi realizada em duplicata.

### **3.6 Determinação de nitrato e nitrito**

Considerando NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> como possíveis subprodutos da degradação de rodamina B, análises dessas espécies foram realizadas, conforme *Standard methods for the examination of water and wastewater, 18 th ed.* O método para determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> é indireto e consiste, basicamente, em passar a solução contendo a amostra por uma coluna redutora de Cd, constituída por Cd cuperizado, empacotado em uma bureta. O Cd atua como um agente redutor, reduzindo o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presente na amostra a NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que é determinado pela diazotização da sulfanilamida com N-naftil-etilenodiamina [NED], de acordo com a Reação 4, para formar um

azo composto colorido que é mensurado por colorimetria, a 543 nm em um espectrofotômetro. O teor de  $\text{NO}_3^-$  é determinado subtraindo o valor encontrado pelo teor encontrado sem passar a amostra pela coluna de Cd, que é o valor de  $\text{NO}_2^-$ .

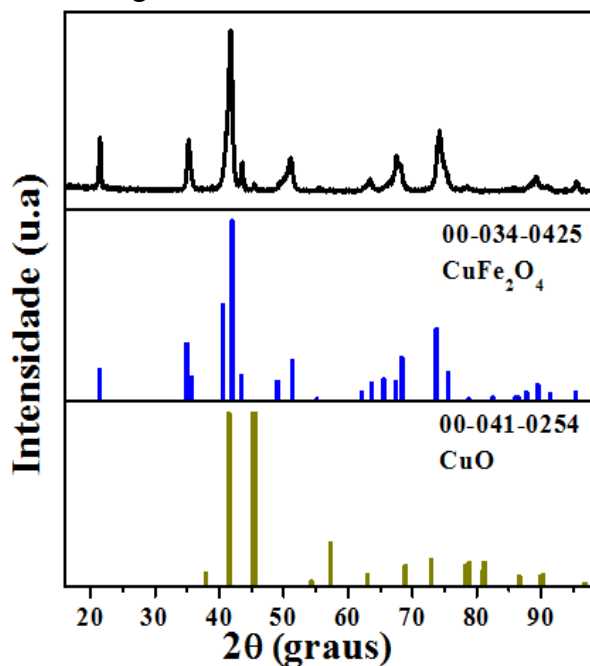


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da ferrita $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

A Figura 5 apresenta o difratograma de raios X da ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sintetizada. De acordo com a figura, os picos observados no difratograma em  $21,5^\circ$ ;  $35,2^\circ$ ;  $41,9^\circ$ ;  $43,5^\circ$ ;  $51^\circ$ ;  $63^\circ$ ;  $67,9^\circ$ ;  $74^\circ$ ;  $89^\circ$  e  $95,5^\circ$  são consoantes com o padrão de difração para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Já o pico observado em  $45,6^\circ$  coincide com um dos picos de maior intensidade relativa no padrão de difração para  $\text{CuO}$ . Assim, a concordância entre esses padrões e o difratograma da amostra sugere que além da fase ferrita, o catalisador também apresentou  $\text{CuO}$  em sua composição.

**Figura 5** – Difratograma de raios X da ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sintetizada.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

### 4.2 Experimentos catalíticos

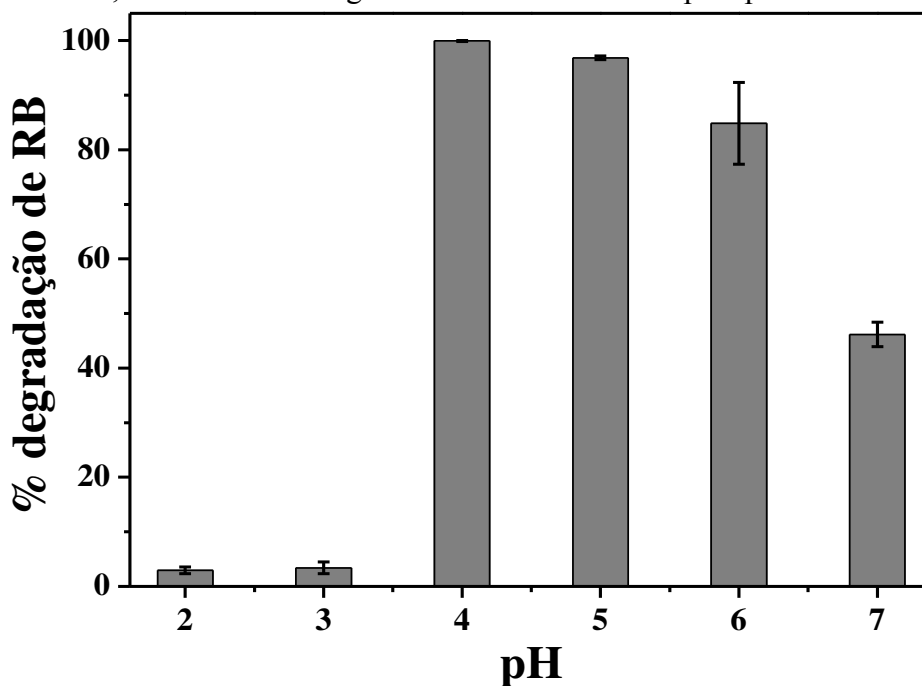
#### 4.2.1 Otimização das condições reacionais

Serão apresentados, inicialmente, somente os resultados do processo de otimização das condições reacionais para a degradação do corante rodamina B e, na sequência, os resultados de degradação com todas as condições otimizadas, em que serão feitas as discussões pertinentes ao sistema como um todo. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

#### 4.2.1.1 Otimização do pH reacional

A Figura 6 apresenta o resultado do estudo do efeito do pH sobre a degradação de rodamina B, no sistema RB/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Figura 6** – Degradação de rodamina B 5 mg L<sup>-1</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup>; N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 4,2 mmol L<sup>-1</sup> e 5 mg de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a diferentes pH após 30 minutos.



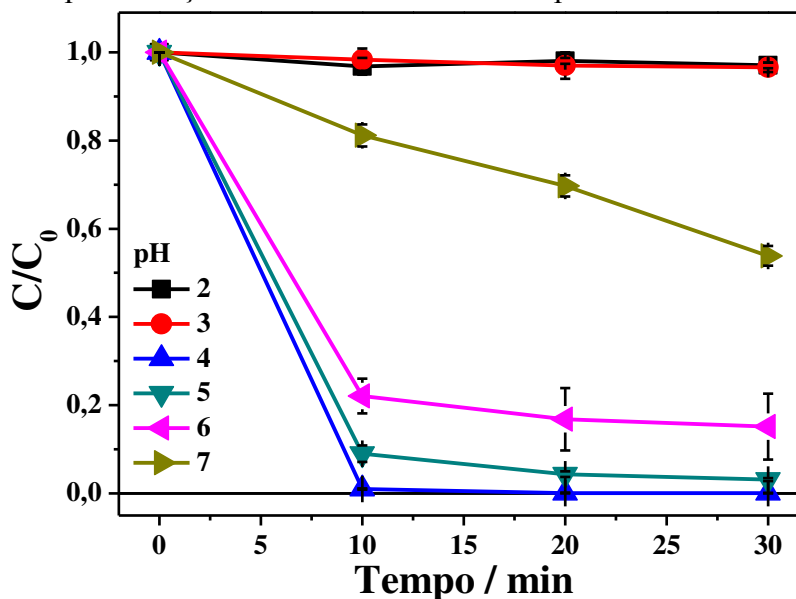
Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

É possível observar que quando o pH inicial do sistema é 4,0 a taxa de degradação de rodamina B chega a mais de 99% após 30 min de reação. Entretanto, para valores de pH acima de 4,0 a eficiência do sistema diminui até cerca de 55% em pH 7,0. Em valores de pH mais ácidos a degradação não ultrapassa 5%.

Estes resultados corroboram com estudos que reportam o importante papel do pH na oxidação de compostos orgânicos nos processos Fenton e tipo-Fenton (ZHANG, A. *et al.* 2012; ZHOU *et al.* 2008). É reportado ainda que essas reações geralmente apresentam maior eficiência na faixa ácida de pH 2–4 (PAIVA *et al.*, 2018; SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018; RANJIT; PALANIVELU; LEE, 2008; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

A Figura 7 mostra o decaimento da concentração de rodamina B com o tempo de reação para os diferentes valores de pH estudados. Observa-se que em 10 minutos a degradação do corante já atinge mais de 99%, praticamente, a pH 4,0. Este foi, portanto, o pH inicial para os demais testes.

**Figura 7** – Decaimento da concentração de rodamina B com o tempo de reação em diferentes valores de pH.

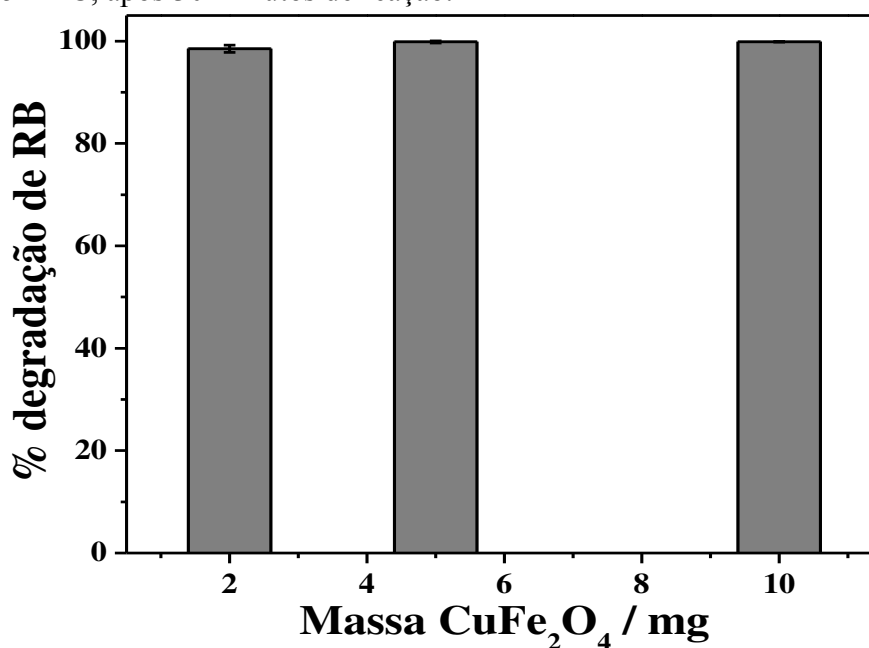


Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

#### 4.2.1.2 Otimização da massa do catalisador (ferrita)

A Figura 8 apresenta os resultados para o estudo da variação da massa da ferrita utilizada como catalisador da reação de degradação da rodamina B.

**Figura 8** – Degradação de rodamina B  $5 \text{ mg L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$   $4,2 \text{ mmol L}^{-1}$  e diferentes massas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,05$  e  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , após 30 minutos de reação.



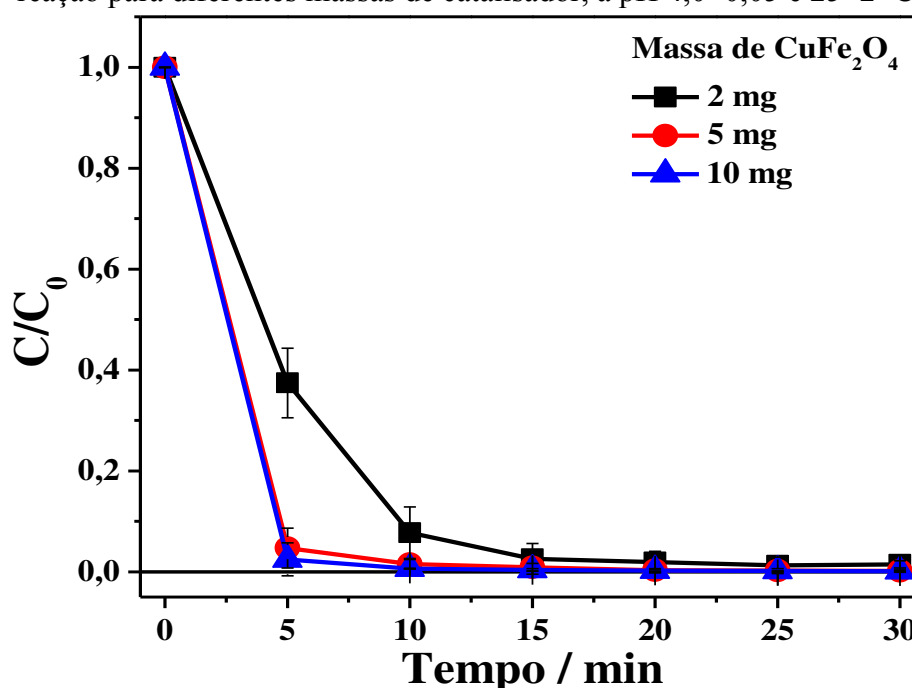
Fonte: Elaborada pelo autor (2018).



Conforme pode ser observado na Figura 7, com 2 mg de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  o sistema já atinge uma eficiência  $> 99\%$  após 30 min, chegando à máxima eficiência para 5 e 10 mg.

Entretanto, ao observar o decaimento da concentração de rodamina B com o tempo de reação, na Figura 9, é possível ver que nos cinco primeiros minutos de reação o sistema com 2 mg atinge apenas cerca de 65% de eficiência, enquanto 5 e 10 mg já chegam atingem mais de 99%. Dessa forma, a massa adotada para os demais testes foi 5 mg, uma vez que apresenta uma eficiência idêntica a 10 mg, dentro do erro experimental.

**Figura 9** – Decaimento da concentração de rodamina B com o tempo de reação para diferentes massas de catalisador, a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,05$  e  $25 \pm 2$  °C.



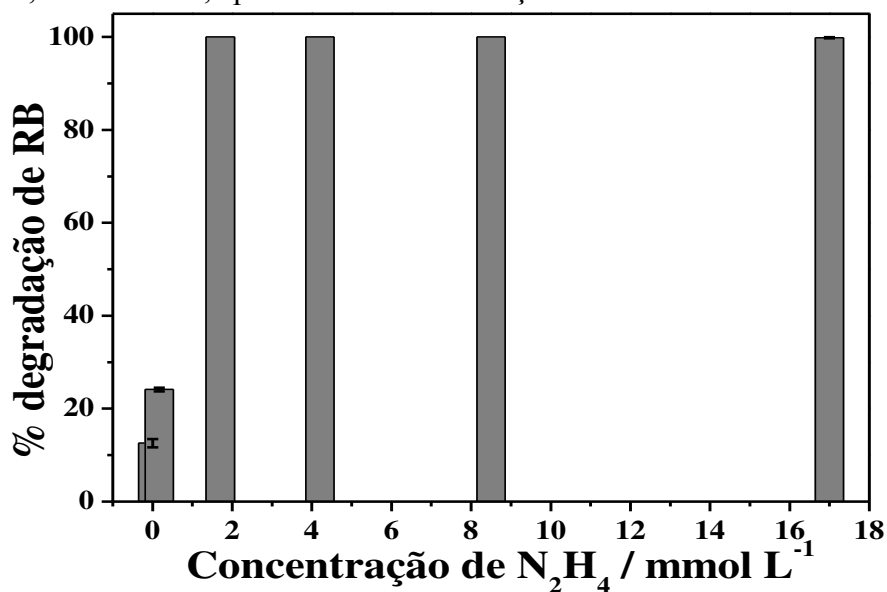
Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

#### 4.2.1.3 Otimização da concentração de $\text{N}_2\text{H}_4$

Nesse estudo, variou-se a concentração de  $\text{N}_2\text{H}_4$  de 0 a  $17 \text{ mmol L}^{-1}$ . A Figura 10 apresenta a taxa de degradação de rodamina B em função da concentração inicial de  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

Os resultados evidenciam o importante papel da hidrazina na eficiência do sistema catalítico. Observa-se que na ausência de  $\text{N}_2\text{H}_4$ , a porcentagem de degradação alcança pouco mais de 10% após 30 minutos de reação. Um aumento da eficiência do processo de degradação é observado, entretanto, com o aumento da concentração inicial de  $\text{N}_2\text{H}_4$  até  $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ , quando o sistema alcança mais de 99% de degradação, permanecendo nesse patamar para todas as concentrações mais elevadas.

**Figura 10** – Degradação de rodamina B  $5 \text{ mg L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $5 \text{ mg}$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e diferentes concentrações de  $\text{N}_2\text{H}_4$  a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,05$  e  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , após 30 minutos de reação.

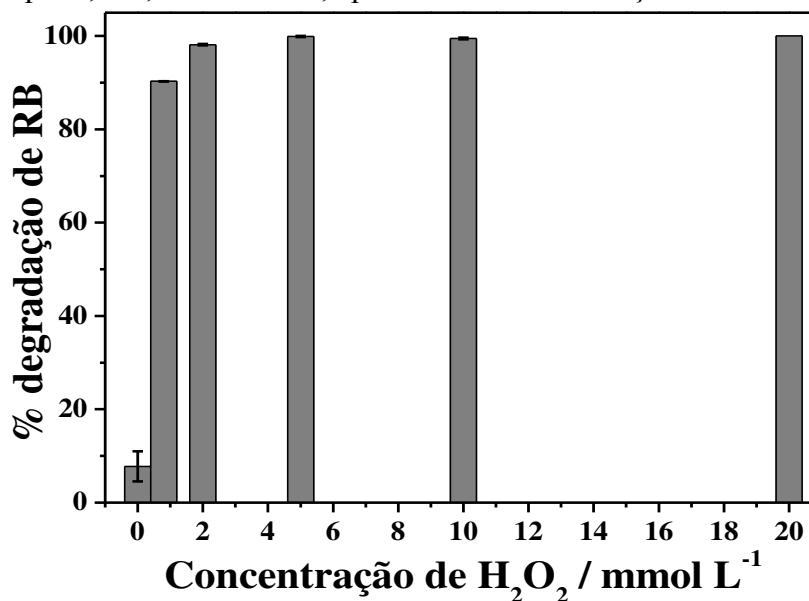


Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

#### 4.2.1.4 Otimização da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$

Para esse estudo, variou-se a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0 a  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ . A Figura 11 apresenta a degradação de rodamina B para as diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Figura 11** – Degradação de rodamina B  $5 \text{ mg L}^{-1}$  com  $\text{N}_2\text{H}_4$   $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $5 \text{ mg}$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,05$  e  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , após 30 minutos de reação.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

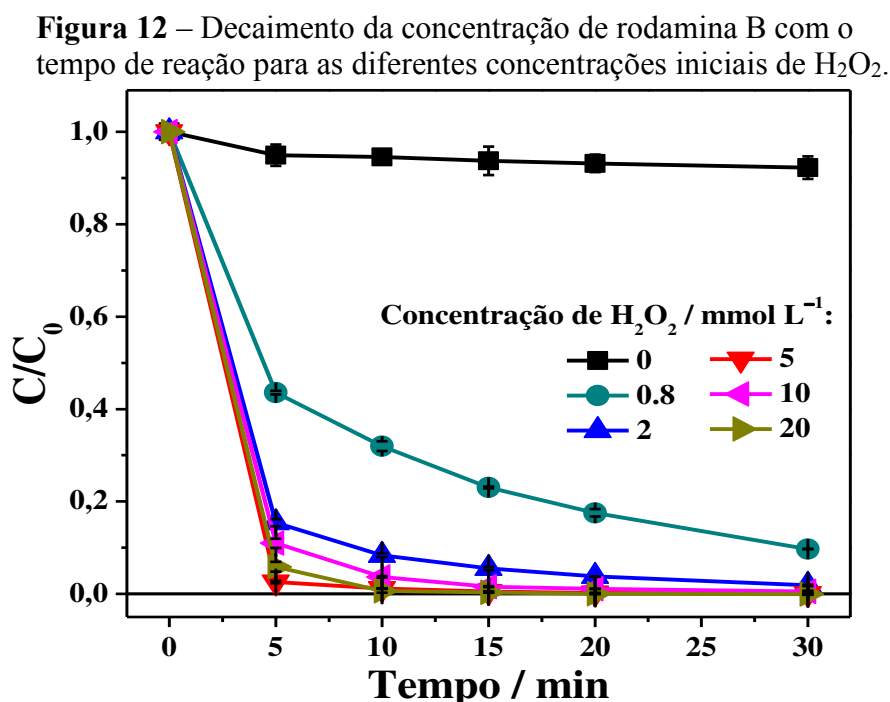
Observa-se, pela Figura 11, que na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a degradação do corante é inferior a 10%, e que com o aumento da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a degradação de rodamina B também aumenta, chegando a mais de 99% após 30 min de reação, quando a concentração inicial é  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , e mantendo a eficiência para concentrações mais altas.

A literatura reporta que em concentrações muito altas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode haver reações paralelas entre os radicais gerados (Reações 5–7). Estas reações diminuem a eficiência do sistema catalítico, uma vez que esses radicais se recombinam ao invés de atacarem as moléculas do composto orgânico a ser degradado (DEVI *et al.*, 2013; MALATO *et al.*, 2009; NICHELA *et al.*, 2013; BAUTISTA *et al.*, 2008; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; GUO; ZHANG; WANG, 2014).



No entanto, nas concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estudadas neste trabalho, esse efeito inibidor em altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não foi observado.

A Figura 12 apresenta o decaimento da concentração de rodamina B em função do tempo de reação para todas as concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estudadas.



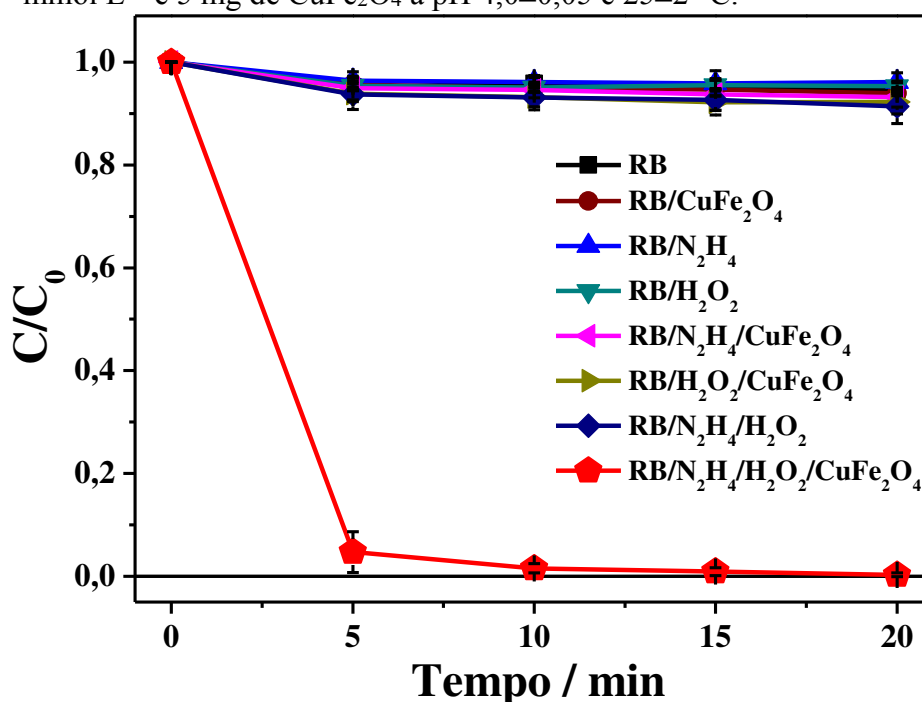
Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

É possível observar que para  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  a eficiência já é próxima de 100% logo nos 5 minutos iniciais. Dessa forma,  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  foi a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adotada para os demais testes catalíticos.

#### 4.2.2 Estudo da degradação de rodamina B no sistema $\text{RB}/\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$

A atividade catalítica da ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  no sistema  $\text{RB}/\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$  foi avaliada por intermédio do decaimento da concentração de rodamina B em função do tempo de reação em todas as combinações possíveis dos reagentes. Os resultados são apresentados na Figura 13.

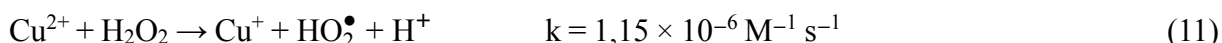
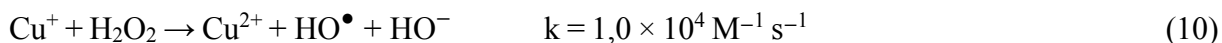
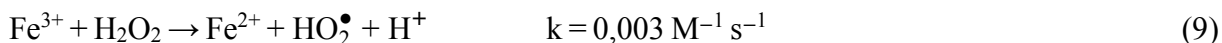
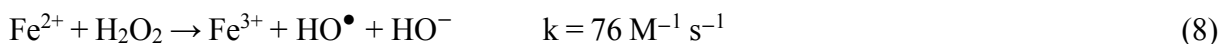
**Figura 13** – Decaimento da concentração de rodamina B em função do tempo de reação em diferentes sistemas com  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$   $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $5 \text{ mg}$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,05$  e  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .



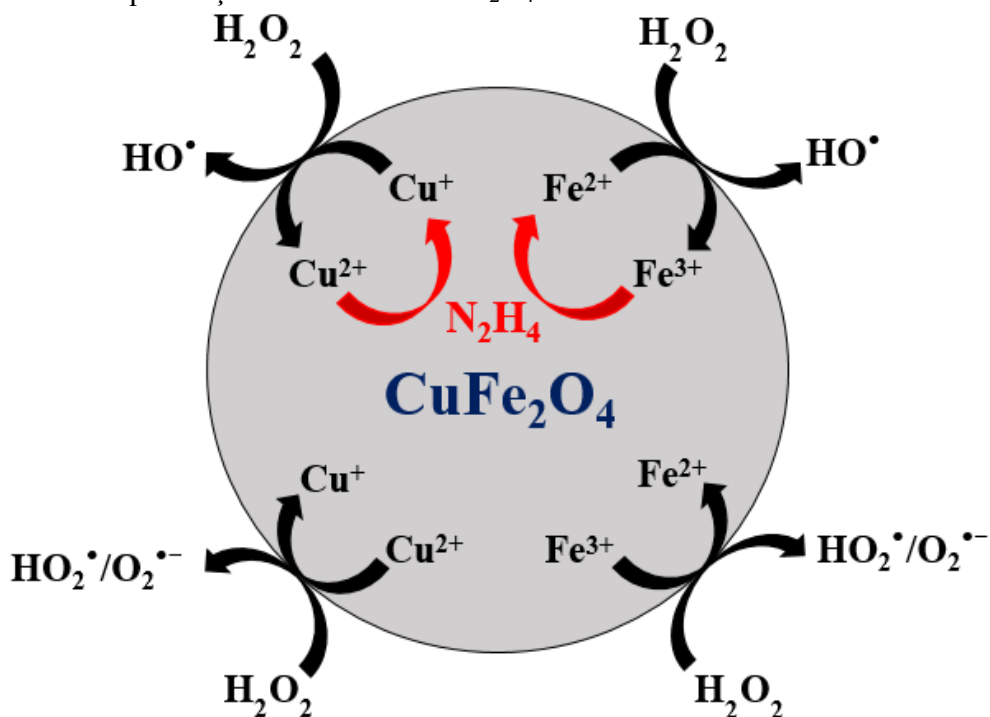
Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Observa-se que em 20 minutos o sistema alcançou uma taxa de degradação de rodamina B  $> 99\%$ . A considerável atividade desse sistema catalítico pode ser atribuída à geração de radicais, provenientes da ativação do peróxido de hidrogênio pelos metais Fe e Cu presentes na ferrita, de acordo com as Reações 8–11 (ANOTAI; WASUKRAN; BOONRATTANAKIJ; 2018; QIN *et al.*, 2018; ZHANG, X. *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2014; DOS SANTOS *et al.*, 2016; FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2016; GAN; LI, 2013; LIU *et al.*,

2012; MASOMBOON; RATANATAMSKUL; LU, 2009; BAUTISTA *et al.*, 2008; MA *et al.*, 2005; BRILLAS *et al.*, 2004; LIN; LO, 1997). A Figura 14 apresenta um esquema ilustrando como esses radicais podem ser gerados a partir dessas reações na superfície do catalisador.



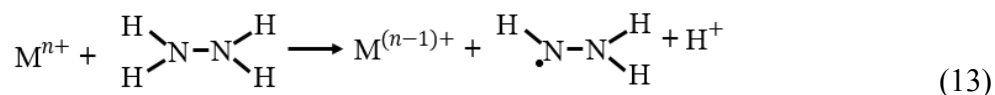
**Figura 14** – Esquema das prováveis reações de formação de radicais na superfície do catalisador heterogêneo a partir da ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por Fe e Cu na presença e na ausência de  $\text{N}_2\text{H}_4$ .



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Na presença de  $\text{N}_2\text{H}_4$ , no entanto, pressupõe-se que as Reações 8 e 10 sejam muito mais favorecidas em detrimento das Reações 9 e 11, uma vez que  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são reduzidos a  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente.

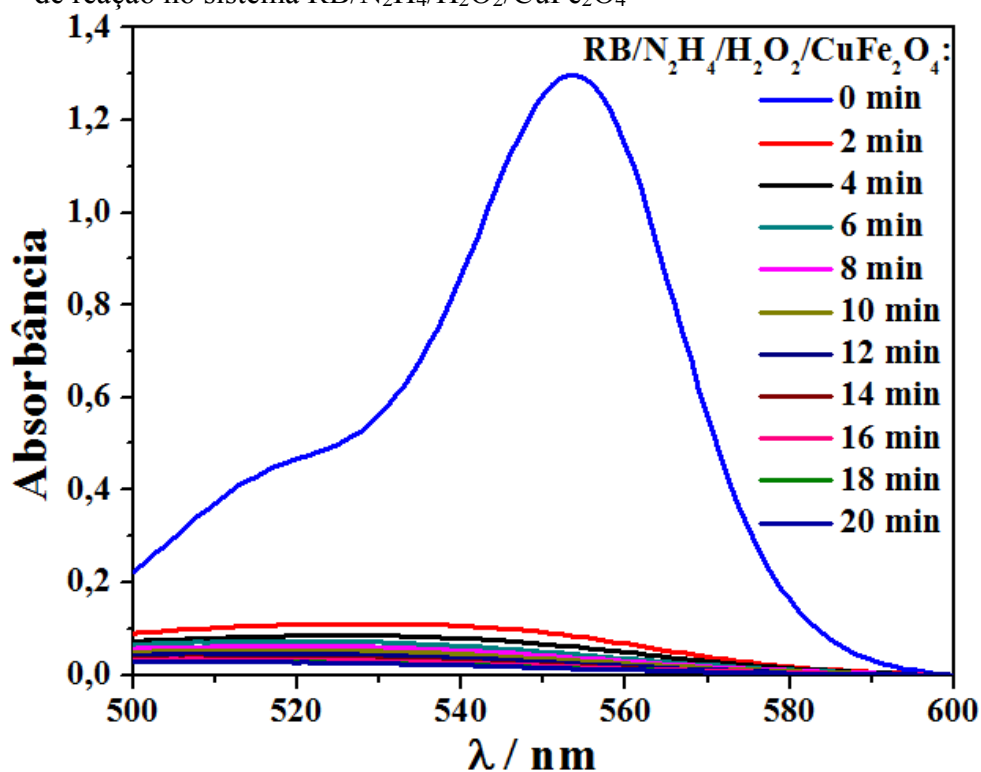
A literatura reporta a oxidação de  $\text{N}_2\text{H}_4$  e seus derivados catalisada por diferentes metais ( $\text{M}^{n+} = \text{Cu}^{2+}; \text{Fe}^{3+}; \text{Mn}^{3+}$ ), de acordo com a Reação 13 (KALYANARAMAN; SINHA, 1985; MISRA; FRIDOVICH, 1976):



Nessa perspectiva, somente o sistema contendo a ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  como catalisador,  $\text{H}_2\text{O}_2$  como fonte de radicais  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{N}_2\text{H}_4$  como agente redutor foi capaz de apresentar uma atividade catalítica considerável na degradação de rodamina B após 20 minutos de reação. Em todos os demais sistemas, observa-se que a taxa de degradação de rodamina B não ultrapassa 10%, conforme a Figura 13.

A Figura 15 apresenta os espectros de UV-Vis referentes à degradação da rodamina B para intervalos de tempos curtos, onde observa-se o decaimento da absorbância máxima do corante no sistema  $\text{RB}/\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$  quase que completamente nos dois primeiros minutos de reação.

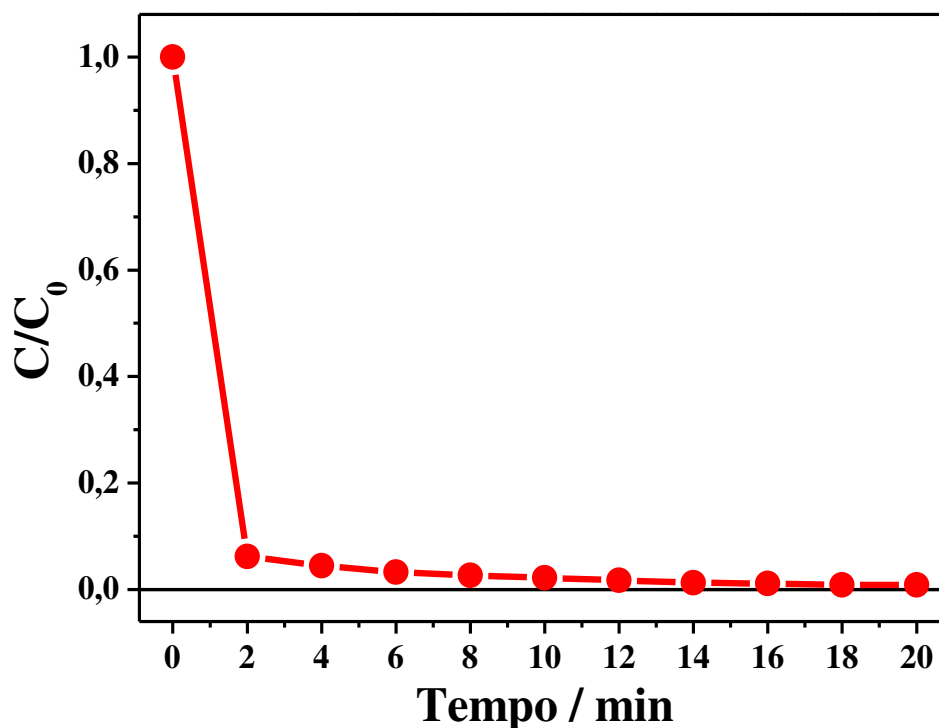
**Figura 15** – Espectro UV-Vis para a rodamina B nos diferentes tempos de reação no sistema  $\text{RB}/\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Essa alta eficiência também pode ser verificada em intervalos de tempo menores por meio do decaimento da concentração de rodamina B em função do tempo de reação, conforme mostra a Figura 16.

**Figura 16** – Decaimento da concentração de rodamina B com o tempo de reação para RB/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Condições: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup>; N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1,7 mmol L<sup>-1</sup> e 5 mg de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a pH 4,0±0,05 e 25±2 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Os dados apresentados até aqui expressam a taxa de degradação do contaminante orgânico estudado neste trabalho, ou seja, o decaimento da concentração do corante em função do tempo de reação, mas nada informam se este é completamente mineralizado ao final da reação. Dessa forma, para verificar o teor de mineralização do corante, que consiste na conversão de carbono orgânico em inorgânico, foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT) após 20 minutos de reação. Foram feitas ainda análises de nitrato e nitrito, possíveis produtos de degradação de rodamina B. Os resultados dessas análises, bem como o teor de Cu e Fe lixiviados em solução após a reação estão compilados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Resultados das análises de nitrato, nitrito, COT e lixiviação

Teor de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,76 mg L <sup>-1</sup>
Teor de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	< LD
Teor de Cu lixiviado	1,5 mg L <sup>-1</sup>
Teor de Fe lixiviado	Não encontrado
COT	0,6 mg L <sup>-1</sup>

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

De acordo com os dados mostrados na Tabela 3, o teor de COT determinado em solução após a reação e a completa degradação de rodamina B foi de aproximadamente  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse teor é equivalente a 17% do teor inicial ( $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que corresponde a cerca de 83% de mineralização, ou seja, de conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico. Esse resultado é considerado importante, uma vez que sugere que um alto percentual de moléculas do poluente foram convertidas em moléculas mais simples, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , por exemplo, que são consideradas inócuas.

As análises de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  foram realizadas após o final da reação e a completa degradação de rodamina B, em conformidade com o método descrito na Seção 3.6. Como mostrado na Tabela 3, o teor de  $\text{NO}_3^-$  encontrado no sistema foi de  $0,76 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que o teor de  $\text{NO}_2^-$  ficou abaixo do limite de detecção do método. Como o nitrato é a forma mais oxidada de nitrogênio, o valor encontrado é bastante coerente com a porcentagem de mineralização do corante observada por intermédio da análise de COT (~83%), constituindo-se como um bom indicativo da mineralização do corante.

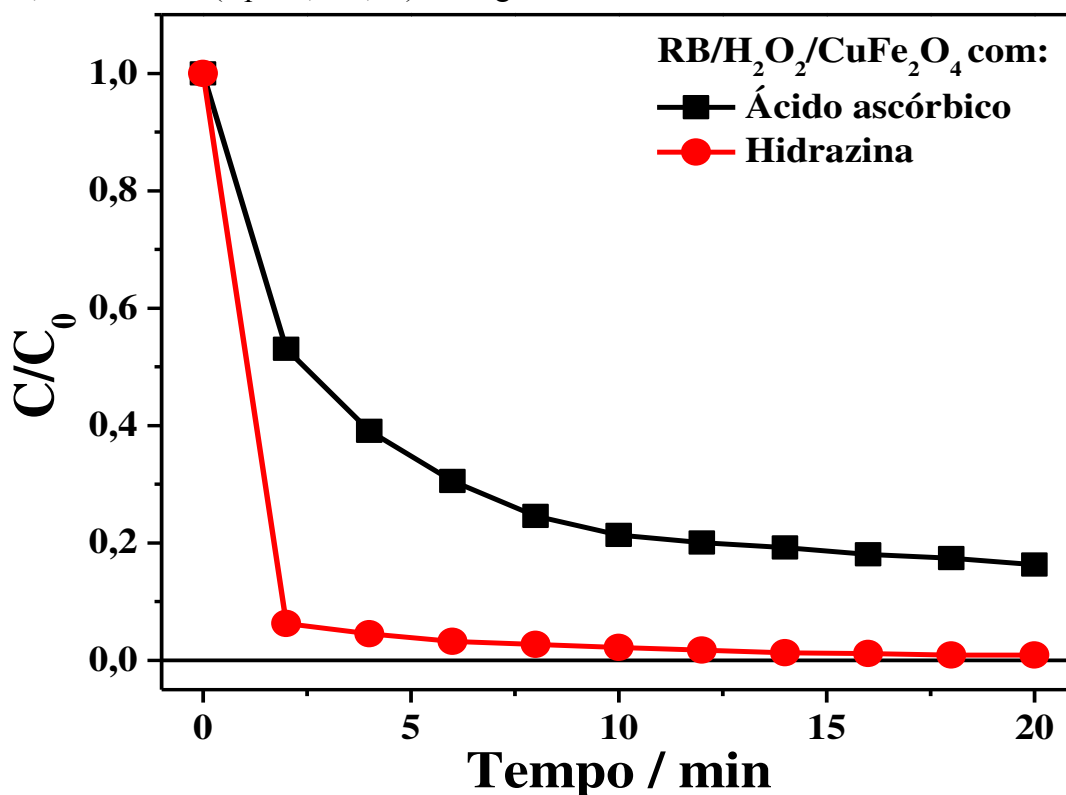
O teor de Cu lixiviado em solução após 20 minutos de reação foi de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que o teor de Fe ficou abaixo do limite de detecção do equipamento ( $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ ). Essa quantidade de Cu lixiviado corresponde a apenas 3,4% em massa de todo Cu presente nos 5 mg de ferrita adicionados no início da reação, o que representa uma boa estabilidade do catalisador no meio reacional.

#### ***4.2.3 Hidrazina vs ácido ascórbico como agentes redutores no sistema catalítico***

Vale ressaltar que, anteriormente aos estudos realizados com  $\text{N}_2\text{H}_4$ , ácido ascórbico (AA) também foi estudado como agente redutor no mesmo sistema catalítico. A Figura 17 apresenta o decaimento da concentração de rodamina B em função do tempo de reação utilizando AA, com todas as condições reacionais otimizadas previamente (AA  $0,83 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; 5 mg de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e pH  $3,5 \pm 0,05$ ), em comparação com os resultados utilizando  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Como pode ser observado, a eficiência do sistema catalítico utilizando  $\text{N}_2\text{H}_4$  como agente redutor é significativamente superior ao do sistema utilizando AA, sobretudo nos cinco primeiros minutos de reação, quando atinge, praticamente, o dobro da eficiência do sistema contendo AA. Mais estudos, no entanto, são necessários para justificar a melhor eficiência da  $\text{N}_2\text{H}_4$  observada nesse sistema comparada ao AA. Além disso, o mecanismo da ação de ambos nesse sistema catalítico também precisa ser melhor elucidado.



**Figura 17** – Decaimento da concentração de rodamina B  $5 \text{ mg L}^{-1}$  com o tempo de reação para o sistema RB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , utilizando  $\text{N}_2\text{H}_4$  e AA, sob as condições reacionais otimizadas:  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$   $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$  (a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,05$ ); AA  $0,83 \text{ mmol L}^{-1}$  (a  $\text{pH } 3,5 \pm 0,05$ ) e  $5 \text{ mg}$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

A literatura reporta que em  $\text{pH } 3,0$  o AA se apresenta parcialmente na forma de ânion ascorbato ( $\text{HA}^-$ ), podendo reagir com os radicais  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{HO}_2^\bullet$  e com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de acordo com as Reações 14–16 (BOLOBAJEV; TRAPIDO; GOI, 2015; NAPPI; VASS, 2000).



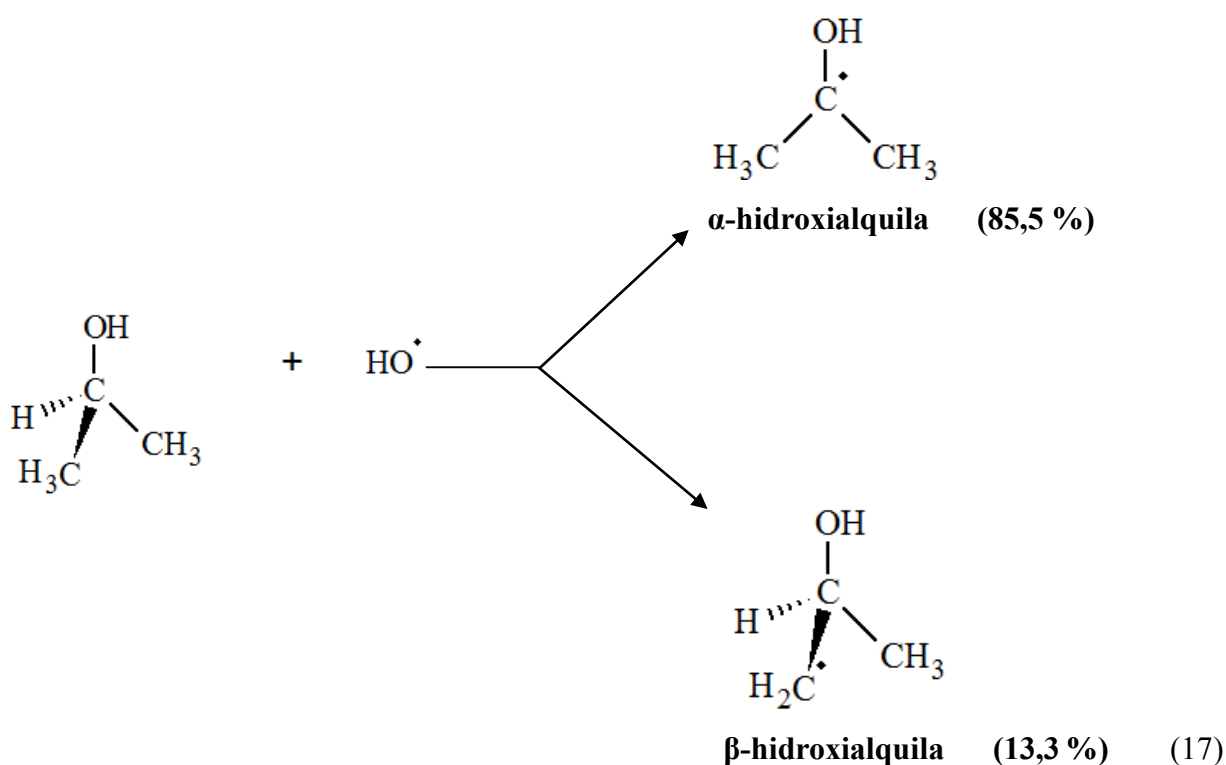
Dessa forma, o AA não só estaria promovendo o ciclo redox dos metais presentes no catalisador como estaria comprometido com reações paralelas, o que levaria a uma diminuição da eficiência do sistema catalítico estudado.

Para a  $\text{N}_2\text{H}_4$ , no entanto, não foram encontrados relatos de que reações semelhantes a essas possam ocorrer.

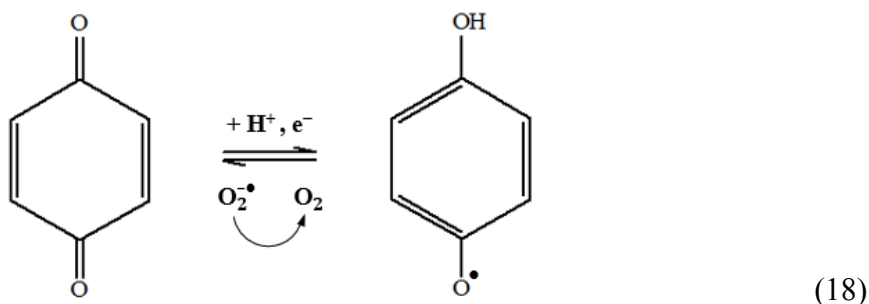
#### 4.2.4 Atuação das espécies reativas de oxigênio na degradação de rodamina B

Para verificar o papel das radicais na degradação de rodamina B no sistema estudado, foram adicionados ao sistema RB/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> isopropanol, sequestrante de radicais HO<sup>•</sup>, e BQ, sequestrante de radicais O<sub>2</sub><sup>•-</sup>.

Os radicais HO<sup>•</sup> reagem com isopropanol a uma taxa de  $2,2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  produzindo os radicais  $\alpha$ -hidroxialquila e  $\beta$ -hidroxialquila, conforme a Reação 17 (FARHATAZIZ; ROSS, 1977; MASARWA *et al.*, 1988; BUXTON *et al.*, 1988).



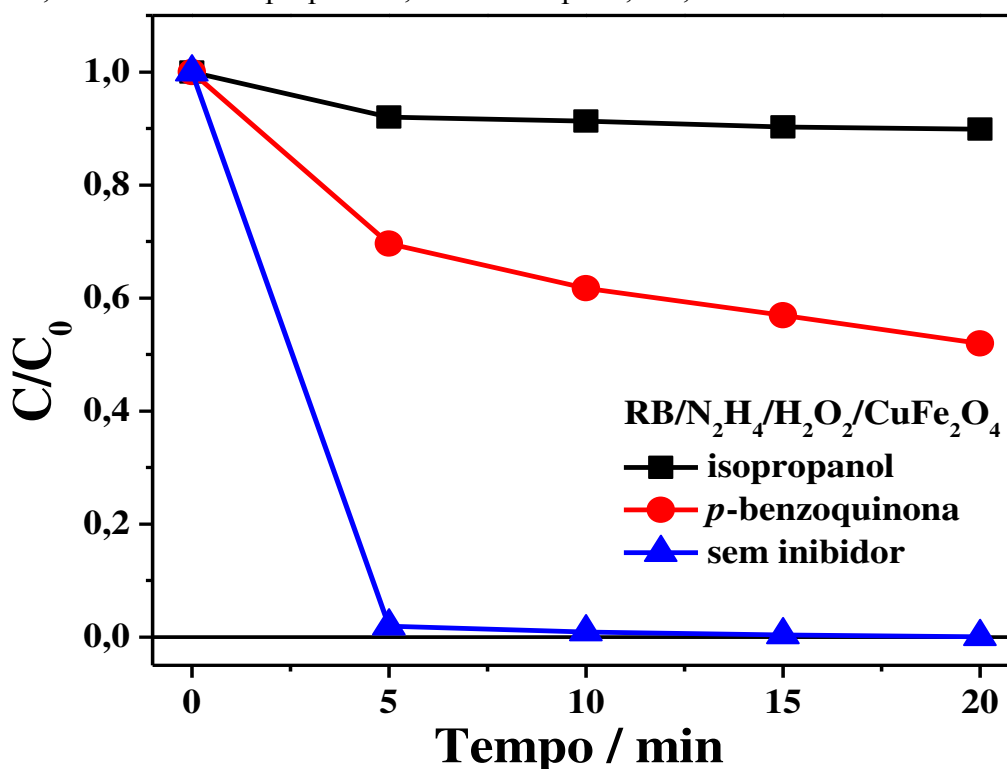
Por sua vez, os radicais O<sub>2</sub><sup>•-</sup> são capturados pela BQ, a uma taxa de  $9,6 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para formar o radical semiquinona (BANDARA; KIWI, 1999; LEE; RODGE, 1987; PALOMINOS *et al.*, 2008), de acordo com a Reação 18 (PÉREZ, 2014):



Conforme pode ser observado na Figura 18, em 20 minutos de reação, a adição de isopropanol inibiu a degradação de rodamina B em cerca de 90%, o que sugere que os radicais  $\text{HO}^\bullet$  são as principais ERO responsáveis pela degradação do corante no sistema estudado.

A adição de *p*-benzoquinona também provocou uma redução na taxa de degradação do corante, porém, de forma um pouco menos acentuada, cerca de 50%, sendo que há uma tendência à degradação mesmo após 20 min de reação. Com isso, pode-se sugerir que a degradação depende, majoritariamente, da ação dos radicais  $\text{HO}^\bullet$  do que dos radicais  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .

**Figura 18** – Decaimento da concentração de rodamina B  $5 \text{ mg L}^{-1}$  em função do tempo de reação, na presença de agentes sequestrantes de radicais  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Condições:  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$   $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $5 \text{ mg}$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; BQ  $3,3 \text{ mmol L}^{-1}$  e isopropanol  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,05$  e  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

A literatura reporta outros trabalhos em que os radicais  $\text{HO}^\bullet$  mostraram-se os principais responsáveis pela degradação do poluente orgânico. Hou *et al.* (2016a; 2016b), estudando a degradação de alacloro e rodamina B, respectivamente, utilizando isopropanol como agente sequestrante de radicais  $\text{HO}^\bullet$ , e observaram que praticamente não houve degradação em ambos os sistemas após 1h de reação. Vale ressaltar que em ambos os trabalhos os pesquisadores utilizaram ácido ascórbico, ao qual foi atribuído o papel de reduzir  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ,

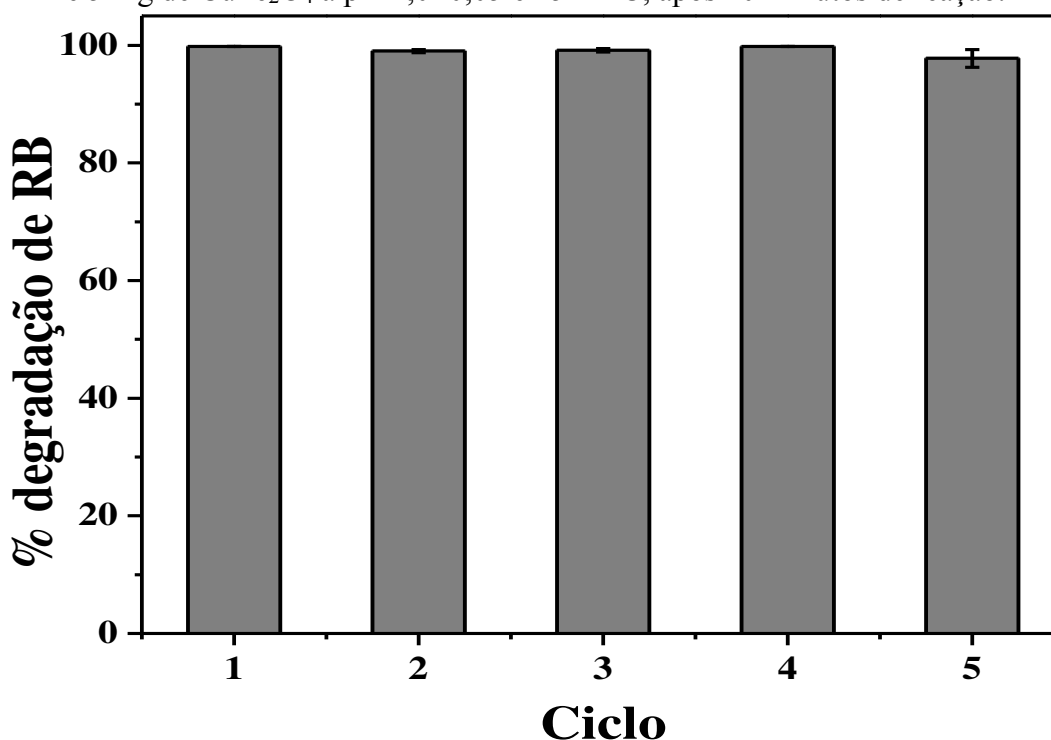
o que pode ter favorecido a geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$ , majoritariamente, em detrimento a outros radicais.

No presente trabalho, no entanto, a  $\text{N}_2\text{H}_4$  exerceu esse papel no sistema reacional, promovendo a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Considerando as Reações 7–10 e suas respectivas constantes, a drástica inibição da degradação de rodamina B com a adição de isopropanol reforça a ação majoritária dos radicais  $\text{HO}^\bullet$  no sistema  $\text{RB}/\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

#### 4.2.5 Estudo da capacidade de reutilização de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Testes catalíticos foram realizados visando a reutilização do catalisador  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  por mais quatro ciclos, sob as mesmas condições do primeiro (Figura 19).

**Figura 19** – Degradação de rodamina B  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , reutilizando a ferrita em mais quatro ciclos catalíticos. Condições reacionais:  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$   $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $5 \text{ mg}$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,05$  e  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , após 20 minutos de reação.



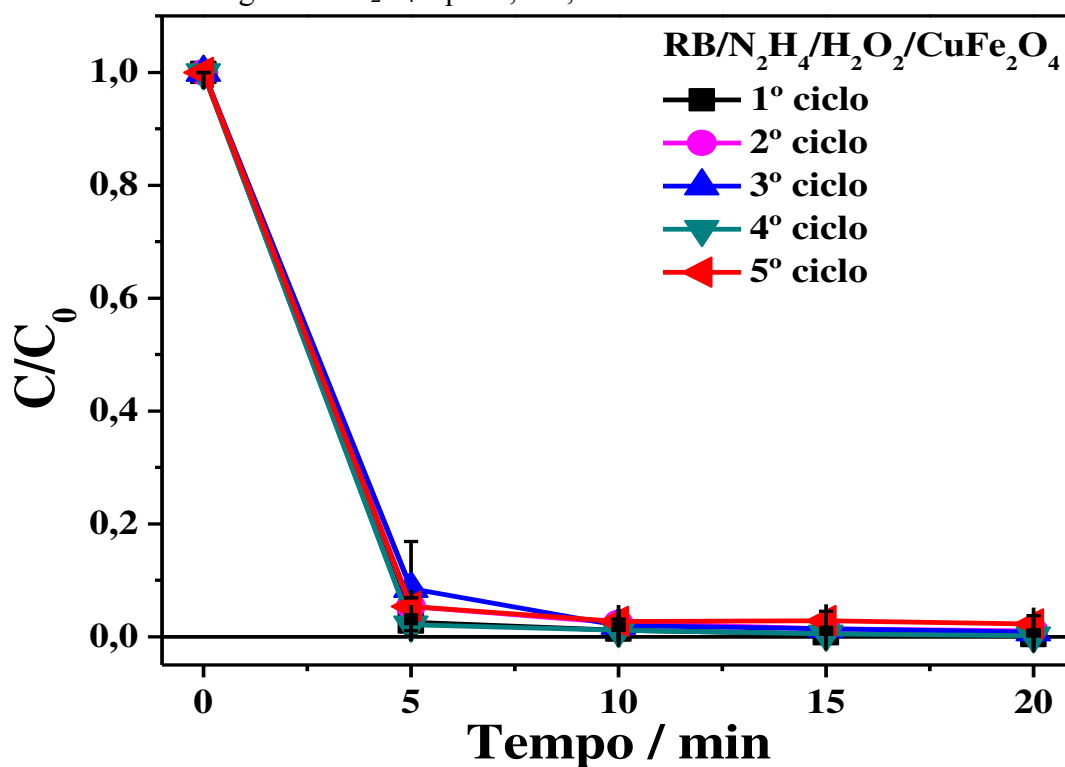
Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Como observado na Figura 19, mesmo sendo utilizada por mais quatro vezes, a ferrita não apresentou perda significativa da sua atividade catalítica, uma vez que a taxa de degradação nos quatro ciclos foi de 100%, praticamente, após 20 min. Isso configura uma grande vantagem em termos de aplicação prática, sobretudo sob o ponto de vista econômico,

uma vez que a sua reutilização por vários ciclos sem perda considerável de sua atividade minimiza custos, e diminui o acúmulo de resíduos no meio ambiente, como o “lodo” de Fe gerado nos processos de Fenton homogêneos.

A Figura 20 apresenta o decaimento da concentração de rodamina B em função do tempo de reação nos cinco ciclos catalíticos realizados. Nela é possível observar que apenas nos cinco minutos iniciais o sistema apresentou uma leve queda na eficiência do primeiro para o quinto ciclo, mantendo, porém, a mesma eficiência após 10 minutos.

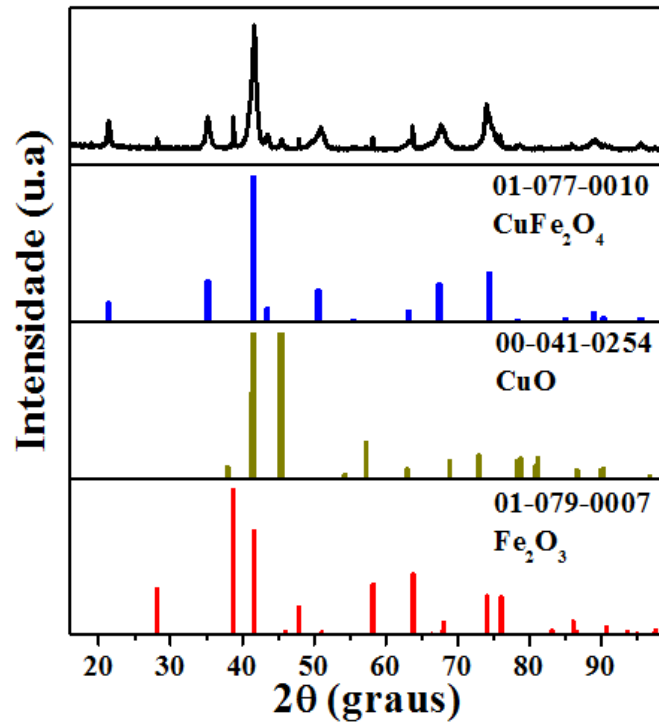
**Figura 20** – Decaimento da concentração de rodamina B com o tempo, reutilizando a ferrita em mais quatro ciclos catalíticos. Condições:  $\text{H}_2\text{O}_2$  5  $\text{mmol L}^{-1}$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$  1,7  $\text{mmol L}^{-1}$  e 5 mg de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,05$  e  $25 \pm 2$  °C.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Após o primeiro ciclo catalítico, a ferrita utilizada foi caracterizada novamente. A Figura 21 apresenta o difratograma de raios X da ferrita após o primeiro ciclo, na qual é possível observar o surgimento de outros picos que não são observados no difratograma logo após a síntese, sugerindo que além das fases  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO}$  já existentes (Figura 5), houve o surgimento de uma nova fase. Esses picos observados no difratograma após o primeiro ciclo em torno de 28, 38 e 48° são consoantes com o padrão de difração da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e dão indícios de que essa fase foi formada.

**Figura 21** – Difratoograma da ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  após o primeiro ciclo catalítico.



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Este resultado, sugere que com um número maior de ciclos catalíticos o material perca a suas características iniciais, restando apenas uma mistura de óxidos de ferro e cobre, ou desestruturando completamente a ferrita. No entanto, este é um ponto que deverá ser melhor investigado em trabalhos futuros.

## 5 CONCLUSÃO

Através dos testes catalíticos realizados, foi possível observar que a ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  apresentou alta atividade catalítica sobre a degradação de rodamina B, e que sua eficiência foi consideravelmente maior utilizando  $\text{N}_2\text{H}_4$  como agente redutor dos seus metais do que com AA.

Por meio da adição de agentes sequestrantes de radicais foi possível verificar que o  $\text{HO}^\bullet$  é a principal espécie reativa responsável pela degradação do corante no sistema estudado.

A ferrita apresentou um teor de Cu lixiviado em solução de aproximadamente 3,4% do Cu presente na ferrita antes da reação, não apresentando quantidades detectáveis de Fe.

Através da análise de Carbono Orgânico Total foi possível verificar o teor de mineralização da rodamina B no sistema estudado, que atingiu cerca de 83%, o que significa que grande parte de todo carbono orgânico presente no corante antes da reação foi convertido em carbono inorgânico.

A ferrita apresentou uma boa capacidade de reutilização, uma vez que, mesmo após 5 ciclos, manteve sua eficiência catalítica no mesmo sistema, o que representa uma vantagem significativa nos âmbitos econômico e sustentável.

Nessa perspectiva, a ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  pode ser aplicada no tratamento de efluentes contendo rodamina B, à temperatura ambiente, mesmo sem o auxílio de fontes de radiação, que encarecem o processo, podendo ainda reutilizá-la por vários ciclos catalíticos.

## REFERÊNCIAS

- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.
- ANOTAI, J.; WASUKRAN, N.; BOONRATTANAKIJ, N. Heterogeneous fluidized-bed Fenton process: Factors affecting iron removal and tertiary treatment application. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 247–254, 2018.
- ARZATE-SALGADO, S-Y.; MORALES-PÉREZ, A-A.; SOLÍS-LÓPEZ, M.; RAMÍREZ-ZAMORA, R-M. Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac. **Catalysis Today**, v. 266, 126–135, 2015.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.
- BANDARA, J.; KIWI, J. Fast kinetic spectroscopy, decoloration and production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> induced by visible light in oxygenated solutions of the azo dye Orange II. **New Journal of Chemistry**, v. 23, p. 717–724, 1999.
- BARRAULT, J.; ABDELLAOUI, M.; BOUCHOULE, C.; PAPAYANNAKOS, N.; TATIBOUËT, J. M.; MAJESTÉ, A.; LOULOU DI, A.; GANGAS, N. H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, p. L225–L230, 2000.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Review – An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 1323–1338, 2008.
- BOLOBAJEV, J.; TRAPIDO, M.; GOI, A. Improvement in iron activation ability ofalachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 566–574, 2015.



BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; CAMPS, S.; ARIAS, C.; CABOT, P-L.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M. Catalytic effect of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. **New Journal of Chemistry**, v. 28, p. 314–322, 2004.

BUXTON, G. V.; GREENSCOTK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$ ) in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513–886, 1988.

CEN, H.; NAN, Z. Monodisperse Zn-doped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formation and photo-Fenton activity for degradation of rhodamine B in water. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 1–7, 2018.

CHEN, Y.; LI, J.; WEI, J.; KAWAN, A.; WANG, L.; ZHANG, X. Vitamin C modulates *Microcystis aeruginosa* death and toxin release by induced Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 888–895, 2017.

CHEN, Y.; YANG, S.; WANG, K.; LOU, L. Role of primary active species and  $\text{TiO}_2$  surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 172, p. 47–54, 2005.

CHENG, M.; LAI, C.; LIU, Y.; ZENG, G.; HUANG, D.; ZHANG, C.; QIN, L.; HU, L.; ZHOU, C.; XIONG, W. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 368, p. 80–92, 2018.

CHENG, M. ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

COMBES, R. D.; HAVELAND-SMITH, R.B. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. **Mutation Research**, v.

98, p. 101-248, 1982.

CUIPING, B.; WENQI, G.; DEXIN, F.; MO, X.; QI, Z.; SHAOHUA, C.; ZHONGXUE, G.; YANSHUI, Z. Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 306–313, 2012.

DE LA CRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; PULGARÍN, C.; DE ALENCASTRO, L.F. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, p. 1947–1957, 2012.

DE LUNA, M. D. G.; BRIONES, R. M.; SU, C-C.; LU, M-C. Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. **Chemosphere**, v. 90, p. 1444–1448, 2013.

DEVI, L. G.; MUNIKRISHNAPPA, C.; NAGARAJ, B.; RAJASHEKHAR, K. E. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 374–375, p. 125–131, 2013.

DIAO, Z-H.; LIU, J-J.; HU, Y-X.; KONG, L-J.; JIANG, D.; XU, X-R. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 374–383, 2017.

DOS SANTOS, P. L.; GUIMARÃES, I. R.; MESQUITA, A. M.; GUERREIRO, M. C. Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 194–202, 2016.

FARHATAZIZ; ROSS, A. B. Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. III. **Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions**. National Standards Reference Data System; U.S. National Bureau of Standards: Washington, v. 59, p. 1–122, 1977.

FENG, Y.; LIAO, C.; SHIH, K. Copper-promoted circumneutral activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoparticles: Mechanism, stoichiometric efficiency, and pathway of degrading sulfanilamide. **Chemosphere**, v. 154, 573–582, 2016.

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

FLORES, A.; NESPRIAS, K.; VITALE, P.; LAVAT, A.; EYLER, N.; CAÑIZO, A.; TASCA, J. Heterogeneous Photocatalytic Discoloration/Degradation of Rhodamine B with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Spinel Copper Ferrite Magnetic Nanoparticles. **Australian Journal of Chemistry**, v. 67, p. 609–614, 2014.

FONTECHA-CÁMARA, M. A.; MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; ÁLVAREZ, M. A. Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 207–215, 2016.

FREIRE, R. M.; RIBEIRO, T. S.; VASCONCELOS, I. F.; DENARDIN, J. C.; BARROS, E. B.; MELE, G.; CARBONE, L.; MAZZETTO, S. E.; FECHINE, P. B. A. MZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Mn) cubic superparamagnetic nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15:1616, p. 1–12, 2013.

GAN, P. P.; LI, S. F. Y. Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 351–363, 2013.

GONG, C.; CHEN, F.; YANG, Q.; LUO, K.; YAO, F.; WANG, S.; WANG, X.; WUA, J.; LI, X.; WANG, D.; ZENG, G. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered doubled hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 222–232, 2017.

GONG, J-L.; WANG, B.; ZENG, G-M.; YANG, C-P.; NIU, C-G.; NIU, Q-Y.; ZHOU, W-J.; LIANG, Yi. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164,

1517–1522, 2009.

GUO, R.; XIE, X.; CHEN, J. The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system. **Environmental Technology**, v. 36, p. 844–851, 2015.

GUO, S.; YANG, Z.; WEN, Z.; FIDA, H.; ZHANG, G.; CHEN, J. Reutilization of iron sludge as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B: Role of sulfur and mesoporous structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 441–448, 2018.

GUO, S.; YUAN, N.; ZHANG, G.; YU, J. C. Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 238, p. 62–68, 2017.

GUO, S.; ZHANG, G.; WANG, J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 1–8, 2014.

HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; FUKUSHI, K. Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, 315–377, 2007.

HAMDAN, N.; HAIJA, M. A.; BANAT, F.; ESKHAN, A. Heterogeneous catalytic degradation of phenol by a Fenton-type reaction using copper ferrites (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). **Desalination and Water Treatment**, v. 69, p. 268–283, 2017.

HAQ, I.; KUMAR, S.; KUMARI, V.; SINGH, S. K.; RAJ, A. Evaluation of bioremediation potentiality of ligninolytic *Serratia liquefaciens* for detoxification of pulp and paper mill effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 305, 190–199, 2016.

HE, K.; CHEN, G. ZENG, G.; CHEN, A.; HUANG, Z.; SHI, J.; HUANG, T. PENG, M.; HU, L. Three-dimensional graphene supported catalysts for organic dyes degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 228, 19–28, 2018.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 10–26, 2010.

HOIGNÉ, J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. **Water Science & Technology**, v. 35, n. 4, 1–8, 1997.

HOU, M-F.; LIAO, L.; ZHANG, W-D.; TANG, X-Y.; WAN, H-F.; YIN, G-C. Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemosphere**, v. 83, p. 1279–1283, 2011.

HOU, X.; HUANG, X.; AI, Z.; ZHAO, J.; ZHANG, L. (a) Ascorbic acid/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A highly efficient combined Fenton reagent to remove organic contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 170–178, 2016.

HOU, X.; SHEN, W.; HUANG, X.; AI, Z.; ZHANG, L. (b) Ascorbic acid enhanced activation of oxygen by ferrous iron: A case of aerobic degradation of rhodamine B. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 67–74, 2016.

HOU, X.; HUANG, X.; LI, M.; ZHANG, Y.; YUAN, S.; AI, Z.; ZHAO, J.; ZHANG, L. Fenton oxidation of organic contaminants with aquifer sediment activated by ascorbic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 255–262, 2018.

HUANG, R.; FANG, Z.; YAN, X.; CHENG, W. Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles under neutral condition. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 242–249, 2012.

HUSAIN, Q. Potential Applications of the Oxidoreductive Enzymes in the Decolorization and Detoxification of Textile and Other Synthetic Dyes from Polluted Water: A Review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 26, 201–221, 2006.

JAAFARZADEH, N.; TAKDASTAN, A.; GHANBARI, F.; AHMADI, M.; BARZEGAR, G.; JORFI, S. The performance study on ultrasonic/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for degradation of azo dye and

real textile wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 462–470, 2018.

JAIN, B.; SINGH, A. K.; KIM, H.; LICHTFOUSE, E.; SHARMA, V. K. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes.

**Environmental Chemistry Letters**, v. 16, p. 947–967, 2018.

JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S.; MITTAL, A. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 956–964, 2007.

KALYANARAMAN, B.; SINHA, K. Free Radical-Mediated Activation of Hydrazine Derivatives. **Environmental Health Perspectives**, v. 64, 179–184, 1985.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189–207, 2018.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 207, p. 690–698, 2018.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235–1243, 2004.

KHATAEE, A. R.; VATANPOUR, V.; GHADIM, A. R. A. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, 1225–1233, 2009.

KHATRI, J.; NIDHEESH, P. V.; SINGH, T. S. A.; KUMAR, M. S. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, 67–73, 2018.

- LEE, P. C. C.; RODGE, M. A. J. Laser flash photokinetic studies of rose bengal sensitized photodynamic interactions of nucleotides and DNA. **Photochemistry and Photobiology**, v. 45, v. 1, p. 79–86, 1987.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671–698, 1993.
- LI, G.; QIU, S.; MA, F.; JI, Y.; JIANG, X. Degradation of RhB by a sono-Fenton-like process with an iron-foam in the presence of oxalic acid. **Analytical Methods**, v. 10, p. 3976–3986, 2018.
- LI, J.; REN, Y.; JI, F.; LAI, B. Heterogeneous catalytic oxidation for the degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by persulfate activated with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 324, p. 63–73, 2017.
- LI, X.; HUANG, Y.; LI, C.; SHEN, J.; DENG, Y. Degradation of pCNB by Fenton like process using  $\alpha$ -FeOOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 28–36, 2015.
- LIN, K-Y. A.; LIN, J-T. Ferrocene-functionalized graphitic carbon nitride as an enhanced heterogeneous catalyst of Fenton reaction for degradation of Rhodamine B under visible light irradiation. **Chemosphere**, v. 182, p. 54–64, 2017.
- LIN, S. H.; LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing Wastewater. **Water Research**, v. 3, n. 8, p. 2050–2056, 1997.
- LIN, Z-R.; ZHAO, L.; DONG, Y-H. Quantitative characterization of hydroxyl radical generation in a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. **Chemosphere**, v. 141, p. 7–12, 2015.
- LIU, S-Q.; FENG, L-R.; XU, N.; CHEN, Z-G.; WANG, X-M. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, 432–439, 2012.
- LIU, Y.; ZHANG, G.; FANG, S.; CHONG, S.; ZHU, J. Degradation of aniline by

heterogeneous Fenton's reaction using a Ni-Fe oxalate complex catalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 367–373, 2016.

MA, J.; SONG, W.; CHEN, C.; MA, W.; ZHAO, J.; TANG, Y. Fenton Degradation of Organic Compounds Promoted by Dyes under Visible Irradiation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 5810–5815, 2005.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1–59, 2009.

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

MASARWA, M.; COHEN, H.; MEYERSTEIN, D.; HICKMAN, D. L.; ESPENSON J. H.; BAKAC, A. Reactions of Low-Valent Transition-Metal Complexes with Hydrogen Peroxide. Are They "Fenton-like" or Not? 1. The Case of  $\text{Cu}_{\text{aq}}^+$  and  $\text{Cr}_{\text{aq}}^{2+}$ . **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, p. 4293–4297, 1988.

MASOMBOON, N.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M.C. Chemical Oxidation of 2,6-Dimethylaniline in the Fenton Process. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 8629–8634, 2009.

MIRZAEI, A; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.

MISRA, H. P.; FRIDOVICH, I. The Oxidation of Phenylhydrazine: Superoxide and Mechanism. **Biochemistry**, v. 15, n. 3, 681–687, 1976.

MUNOZ, M.; DE PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A. RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review.



**Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 249–265, 2015.

MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 981–986, 2007.

NAPPI, A. J.; VASS, E. Hydroxyl Radical Production by Ascorbate and Hydrogen Peroxide. **Neurotoxicity Research**, v. 2, p. 343–355, 2000.

NATARAJAN, T. S.; THOMAS, M.; NATARAJAN, K.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, p. 126–134, 2011.

NEELAVANNAN, M.G.; REVATHI, M.; BASHA, C. A. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, 371–378, 2007.

NICHELA, D. A.; BERKOVIC, A. M.; COSTANTE, M. R.; JULIARENA, M. P.; EINSCHLAG, F. S. G. Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1148–1157, 2013.

NIDHEESH, P. V.; RAJAN, R. Removal of rhodamine B from a water medium using hydroxyl and sulphate radicals generated by iron loaded activated carbon. **RSC Advances**, v. 6, p. 5330–5340, 2016.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018.

OLIVEIRA, L. C. A.; COURA, C. V. Z.; GUIMARÃES, I. R.; GONÇALVES, M. Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, 1094–1099, 2011.

OLVERA-VARGAS, H.; ROUCH, J-C.; COETSIER, C.; CRETIN, M.; CAUSSERAND, C. Dynamic cross-flow electro-Fenton process coupled to anodic oxidation for wastewater treatment: Application to the degradation of acetaminophen. **Separation and Purification Technology**, v. 203, 143–151, 2018.

PAIVA, V. A. B.; PANIAGUA, C. E. S.; RICARDO, I A.; GONÇALVES, B. R.; MARTINS, S. P.; DANIEL, D.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1086–1092, 2018.

PALOMINOS, R.; FREER, J.; MONDACA, M. A.; MANSILLA, H.D. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 193, p. 139–145, 2008.

PAUL, M. M. S.; ARAVIND, U. K.; PRAMOD, G.; ARAVINDAKUMAR, C.T. Oxidative degradation of fensulfothion by hydroxyl radical in aqueous medium. **Chemosphere**, v. 91, p. 295–301, 2013.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, 219–256, 2004.

PÉREZ, A. N. **Síntese de 2,5-Bis-(Alquilamino)-1,4-Benzoquinonas e Avaliação das Atividades Inseticida e Fitotóxica**. Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, MG, 2014.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.

POZA-NOGUEIRAS, V.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review. **Chemosphere**, v. 201, p. 399–416, 2018.

QIN, Q.; LIU, Y.; LI, X.; SUN, T.; XU, Y. Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of methylene blue by reduced  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . **RSC Advances**, v. 8, p. 1071–1077, 2018.

RAGHU, S.; BASHA, C. A. Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, 324–330, 2007.

RANJIT, P. J. D.; PALANIVELU, K.; LEE, C.-S. Degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 25(1), p. 112–117, 2008.

RYBCZYŃSKA-TKACZYK, K.; ŚWIĘCIŁO, A.; KORNIŁŁOWICZ-KOWALSKA, T.; SZYCHOWSKI, K. A. Comparative study of eco- and cytotoxicity during biotransformation of anthraquinone dye Alizarin Blue Black B in optimized cultures of microscopic fungi. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 776–787, 2018.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

SACHDEVA, S.; KUMAR, A. Preparation of nanoporous composite carbon membrane for separation of rhodamine B dye. **Journal of Membrane Science**, v. 329, p. 2–10, 2009.

SANTHI, T.; PRASAD, A. L.; MANONMANI, S. A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, 494–503, 2014.

SHINGER, M. I.; IDRIS, A. M.; QIN, D. D.; BABALLA, H.; SHAN, D.; LU, X. Simulated Sunlight Induced the Degradation of Rhodamine B Over Graphene Oxide-Based  $\text{Ag}_3\text{PO}_4@ \text{AgCl}$ . **International Journal of Materials Science and Applications**, v. 4, v. 4, p. 246–255, 2015.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 56–76, 2018.

Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association – APHA*, 18 th ed., 1992.

STYLIDI, M.; KONDAKIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 189–201, 2004.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; GHARAGOZLOU, M.; EMAMI, F. Catalytic wet peroxide oxidation of a reactive dye by magnetic copper ferrite nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1530–1536, 2016.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y. LIN, M. C.; CHIEN, S. F.; SUN, H. F.; HSIEH, M. F. Adsorption of dyes activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl<sub>2</sub> activation. **Chemosphere**, v. 45, 51–58, 2001.

URIBE, I. O.; MOSQUERA-CORRAL, A.; RODICIO, J. L.; ESPLUGAS, S. Advanced Technologies for Water Treatment and Reuse. **AIChE Journal**, v. 61, n. 10, 3146–3158, 2015.

VELICHKOVA, F.; JULCOUR-LEBIGUE, C.; KOUMANOVA, B.; DELMAS, H. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1214–1222, 2013.

WANG, L.; HU, G.; WANG, Z.; WANG, B.; SONG, Y.; TANG, H. Highly efficient and selective degradation of methylene blue from mixed aqueous solution by using monodisperse CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, p. 73327–73332, 2015.

WANG, X.; PAN, Y.; ZHU, Z.; WU, J. Efficient degradation of rhodamine B using Fe-based

metallic glass catalyst by Fenton-like process. **Chemosphere**, v. 117, p. 638–643, 2014.

WANG, Y.; ZHAO, H.; LI, M.; FAN, J.; ZHAO, G. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 534–545, 2014.

WANG, Y.; ZHAO, H.; ZHAO, G. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 396–406, 2015.

XIAN, Y.; WU, Y.; GUO, X.; LU, Y.; LUO, H.; LUO, D.; CHEN, Y. Simultaneous determination of 11 restricted dyes in cosmetics by ultra high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 5, 1965–1974, 2013.

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

XUE, X.; HANNA, K.; DENG, N. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 407–414, 2009.

YAN, P.; BAI, D. Rapid Mineralization of Rhodamine B Wastewater by Microwave Synergistic Fenton-like Oxidation Process. **Advanced Materials Research**, v. 807–809, p. 1384–1387, 2013.

YAN, J.; TANG, H.; LIN, Z.; ANJUM, M. N.; ZHU, L. Efficient degradation of organic pollutants with ferrous hydroxide colloids as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 87, p. 111–117, 2012.

YANG, S.; WU, P.; YANG, Q.; ZHU, N.; LU, G.; DANG, Z. Regeneration of iron-montmorillonite adsorbent as an efficient heterogeneous Fenton catalytic for degradation of Bisphenol A: Structure, performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 737–747, 2017.

YANG, Y.; DENG, Q.; YAN, WEI.; JING, C.; ZHANG, Y. Comparative study of glyphosate removal on goethite and magnetite: Adsorption and photo-degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 581–589, 2018.

YUAN, X.; PHAM, A. N.; XING, G.; ROSE, A. L.; WAITE, T. D. Effects of pH, Chloride, and Bicarbonate on Cu(I) Oxidation Kinetics at Circumneutral pH. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 1527–1535, 2012.

ZHANG, A.; WANG, N.; ZHOU, J.; JIANG, P.; LIU, G. Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of *p*-nitrophenol in water using acid-activated fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201–202, p. 68–73, 2012.

ZHANG, L.; NIE, Y.; HU, C.; QU, J. Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO<sub>3</sub> perovskite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 418–424, 2012.

ZHANG, T.; ZHU, H.; CROUÉ, J-P. Production of Sulfate Radical from Peroxymonosulfate Induced by a Magnetically Separable CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel in Water: Efficiency, Stability, and Mechanism. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 2784–2791, 2013.

ZHANG, X.; DING, Y.; TANG, H.; HAN, X.; ZHU, L.; WANG, N. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO<sub>2</sub> microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 251–262, 2014.

ZHANG, X.; GU, X.; LU, S.; BRUSSEAU, M. L.; XU, M.; FU, X.; QIU, Z.; SUI, Q. Application of ascorbic acid to enhance trichloroethene degradation by Fe(III)-activated calcium peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 325, p. 188–198, 2017.

ZHANG, Y.; FAN, J.; YANG, B.; MA, L. Synergistic effect of ferrous ion and copper oxide on the oxidative degradation of aqueous acetaminophen at acid conditions: A mechanism investigation. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 612–619, 2017.

ZHAO, L.; LIN, Z-R.; MA, X-H.; DPNG, Y-H. Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 343–351, 2018.

ZHOU, T.; LI, Y.; JI, J.; WONG, F.-S.; LU, X. Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 551–558, 2008.