



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

MARIA ANGELICA FREITAS MATOS

DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B: UMA AVALIAÇÃO DO EFEITO CATALÍTICO
DE ÍONS Fe E Cu SUPORTADOS EM SÍLICA

FORTALEZA

2018

MARIA ANGELICA FREITAS MATOS

DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B: UMA AVALIAÇÃO DO EFEITO CATALÍTICO DE
ÍONS Fe E Cu SUPORTADOS EM SÍLICA

Monografia apresentada ao Curso de Química do departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química.

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)

M382d Matos, Maria Angelica Freitas.
Degradação de Rodamina B : uma avaliação do efeito catalítico de íons Fe e Cu suportados em sílica / Maria Angelica Freitas Matos. – 2018.
44 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

1. Processo tipo Fenton. 2. Catalisadores bimetálicos. 3. Rodamina B. I. Título.

CDD 540

MARIA ANGELICA FREITAS MATOS

DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B: UMA AVALIAÇÃO DO EFEITO CATALÍTICO DE
ÍONS Fe E Cu SUPORTADOS EM SÍLICA

Monografia apresentada ao Curso de Química
do Centro de Ciências da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial à obtenção do
título de bacharel em Química.

Aprovada em: 10/12/2018.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Elisane Longhinotti (orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ma. Jessica Miranda Abreu Freire

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Anadir e Paulo Sérgio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e por ter permitido a realização desse trabalho.

À toda minha família pelo apoio. Aos meus pais Anadir de Freitas e Paulo Sérgio, pela dedicação na minha criação. Sou muito grata à minha mãe, que sempre fez de tudo por mim, me ensinou valores e me ajudou a me tornar a pessoa que eu sou hoje.

À Profa. Dra. Elisane Longhinotti, pela oportunidade, paciência e confiança depositada em toda a minha caminhada.

Ao Prof. Dr. Pierre Fachine por ter aceitado participar da banca examinadora e pelas contribuições dadas.

À Jéssica Miranda, pela disponibilidade em ajudar sempre e pela grande contribuição dada nesse trabalho.

Aos meus amigos do laboratório LABMA, especialmente ao Pedro Martins e ao Ícaro Moreira, pela amizade e pela valiosa ajuda dada no desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus amigos de toda hora, Matheus, Erivelton, Monica e Lidiane por todos os momentos maravilhosos que passamos juntos e em especial à minha superamiga Neilyane Fernandes, que sempre esteve ao meu lado e me ajudou em tudo.

Aos meus professores do ensino fundamental e médio por terem me incentivado na busca por conhecimento. Ao meu professor de Química do ensino médio Elpídio Neto que me apresentou a Química de um modo que me inspirou a escolher essa área surpreendente.

RESUMO

A poluição dos corpos hídricos causada pelo descarte indevido de efluentes industriais é um problema de interesse mundial. Tratamentos convencionais, como filtração e coagulação, não são capazes de tratar a água contaminada com poluentes não-biodegradáveis como são a maioria dos corantes. Os processos oxidativos avançados (POA's) são uma alternativa aos métodos convencionais de tratamento e têm se mostrado promissores na degradação de poluentes orgânicos. Dentre os POA's, destacam-se os processos de Fenton, que utilizam ferro como catalisador, e tipo Fenton que utilizam ferro e/ou um segundo metal para o processo catalítico. Devido à simplicidade, cinética rápida e baixo custo, os processos Fenton e tipo Fenton têm sido bastante utilizados na degradação de poluentes orgânicos. Assim, neste trabalho foram preparados catalisadores bimetálicos contendo diferentes teores de ferro e 1% m/m de cobre, tendo sílica como suporte. Esses materiais foram caracterizados por difração de raios X, espectrometria de absorção atômica, redução à temperatura programada e isothermas de adsorção/dessorção de N₂. A performance catalítica destes foi avaliada na degradação da Rodamina B, via processo tipo Fenton. Os resultados mostraram que a atividade catalítica depende das concentrações de ferro e que a adição de cobre resulta em uma maior eficiência catalítica. Em particular, o catalisador com o menor teor de ferro, apresentou melhor eficiência catalítica e foi capaz de promover 98% de degradação do corante, em pH 7, após 30 minutos de reação. Os resultados se mostram promissores, uma vez que, em geral os efluentes têxteis têm valores altos de pH. Além disso, o catalisador apresentou boa atividade catalítica, mesmo após cinco ciclos catalíticos.

Palavras-chave: Processo tipo Fenton. Catalisadores bimetálicos. Rodamina B.

ABSTRACT

Pollution of water bodies caused by disposal of industrial effluents is a problem of worldwide concern. Conventional water treatments such as filtration and coagulation are not able to treat water contaminated with non-biodegradable pollutants as are most dyes. Advanced oxidation processes (AOPs) are an alternative to conventional treatment methods and have shown to be promising in the degradation of organic pollutants. Among the OAPs are stand out Fenton process, using iron as catalyst, and Fenton-like process, using iron and/or a second metal in the catalytic process. Due to their simplicity, fast kinetics and low cost, these processes have been widely used to degrade organic pollutants. Thus, in this work, bimetallic catalysts were prepared containing different iron contents and 1% (w/w) of copper supported in silica. These materials were characterized by X-ray diffraction, atomic absorption spectrometry, temperature programmed reduction and N₂ adsorption–desorption isotherms. The catalytic performance of these materials was evaluated in the degradation of Rhodamine B, via Fenton-like process. The results showed that the catalytic activity depends on the concentrations of iron and that the addition of copper results in a higher catalytic efficiency. In particular, the catalyst with the lowest iron content showed better catalytic efficiency and was able to degrade 98% of the dye within 30 min at pH 7. The results are promising since textile effluents have high pH values in general. In addition, the catalyst showed good catalytic activity, even after five consecutive runs.

Keywords: Fenton-like process. Bimetallic catalysts. Rhodamine B.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Corantes	11
1.1.1	Rodamina B	13
1.2	Processos oxidativos avançados	13
1.2.1	Fotocatálise	14
1.2.2	Ozonização	15
1.2.3	Sonólise	15
1.2.4	Processo de Fenton	16
1.2.5	Processo de Fenton heterogêneo	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1	Reagentes	20
3.2	Síntese dos catalisadores	20
3.3	Caracterização dos catalisadores	21
3.4	Testes catalíticos	22
4	RESULTADOS	23
4.1	Difração de raios X	23
4.2	Isotermas de adsorção/dessorção de N₂	23
4.3	Espectrometria de absorção atômica	26
4.4	Redução à temperatura programada	26
4.5	Testes catalíticos	28
4.5.1	Efeito do teor de ferro	28
4.5.2	Efeito da adição de cobre	29
4.5.3	Efeito da variação do pH	30
4.5.4	Efeito da massa do catalisador	32
4.5.5	Efeito da concentração de hidrazina	33
4.5.6	Efeito da concentração de H₂O₂	34
4.5.7	Estudo de degradação da Rodamina B	36
4.5.8	Reutilização do catalisador	38

5	CONCLUSÃO	40
6	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

1.1 Corantes

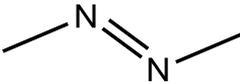
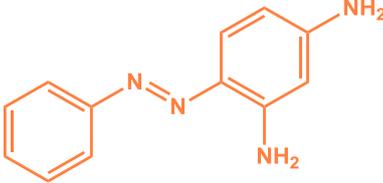
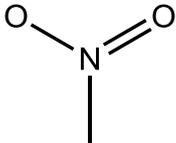
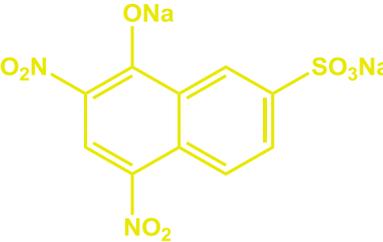
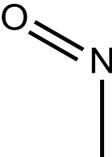
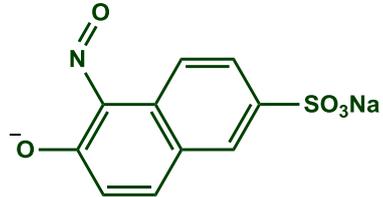
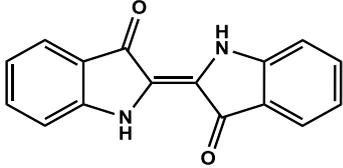
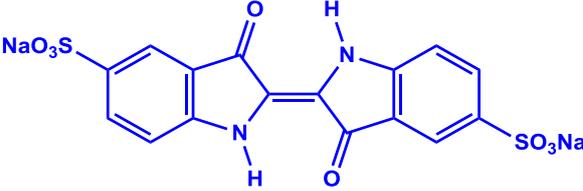
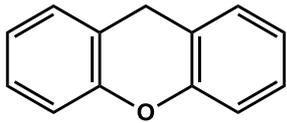
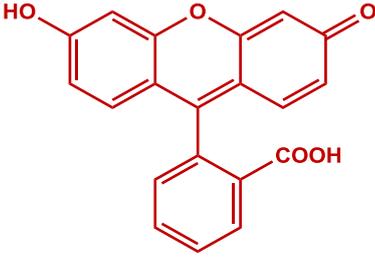
O rápido desenvolvimento das atividades humanas, principalmente da indústria química, gera uma grande preocupação ambiental no que diz respeito à contaminação dos corpos d'água. Em um cenário em que milhões de pessoas morrem anualmente por falta de água potável e saneamento básico, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de água mais eficientes, de baixo custo e de baixo impacto ambiental (MALATO *et al.*, 2009).

Dentre os potenciais contaminantes das águas estão os corantes, utilizados em larga escala pela indústria, e que chamam atenção devido a sua potencial toxicidade, baixa biodegradabilidade e grande volume de produção e descarte (KYUNG; LEE; CHOI, 2005). Estima-se que 700 000 toneladas de corantes são produzidas anualmente e que cerca de 1 000 toneladas/ano são descarregadas, através de efluentes têxteis, nos corpos hídricos (AJMAL *et al.*, 2014). Esses compostos são utilizados por inúmeras indústrias, sendo a têxtil a maior responsável pelo descarte de corantes potencialmente tóxicos no meio ambiente (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Como esses compostos absorvem e refletem a luz solar, a presença destes na água interfere no crescimento da biota aquática e dificulta a fotossíntese. Além disso, alguns desses compostos podem causar sérios danos à saúde humana, tais como, disfunção dos rins, do sistema reprodutivo, do fígado, do cérebro e do sistema nervoso central (KADIRVELU, 2003). Ainda, podem causar mutagênese, fraturas cromossômicas, carcinogênese e toxicidade respiratória (YAGUB *et al.*, 2014). Uma vez que alguns corantes são tóxicos, mesmo quando presentes na água em pequenas quantidades, é extremamente importante removê-los dos corpos hídricos a fim de prevenir seus impactos destrutivos ao meio ambiente e aos seres vivos (AYODHYA; VEERABHADRAM, 2018).

Corantes são substâncias aromáticas que conferem cor a plásticos, tecidos, cosméticos, papéis, fármacos, etc. Sua estrutura conjugada é responsável pela absorção da radiação eletromagnética e lhe confere estabilidade, tornando difícil sua degradação (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018). Os corantes possuem estruturas químicas diversificadas, sendo classificados de acordo com a cor, estrutura química e métodos de aplicação (AYODHYA; VEERABHADRAM, 2018). Eles também podem ser classificados de acordo com a carga adquirida em meio aquoso, sendo denominados como aniônicos, catiônicos ou não-iônicos (YAGUB *et al.*, 2014).

A classificação baseada na estrutura química de algumas classes de corantes está representada na Tabela 1.

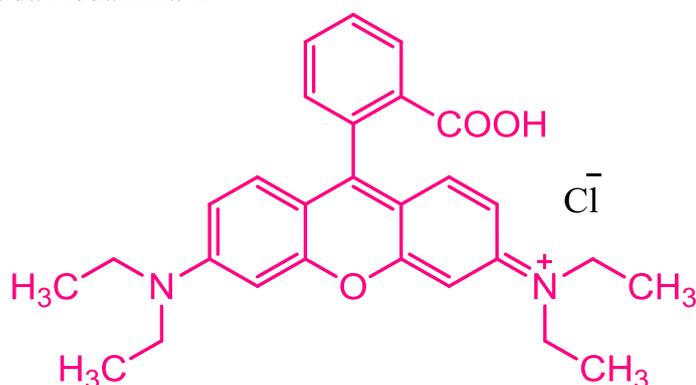
Tabela 1 – Classificação de corantes de acordo com a estrutura química

Classe	Grupo	Exemplo
Azo		 Crisoidina G
Nitro		 Amarelo naftol S
Nitroso		 Verde naftol B
Indigóide		 Índigo carmim
Xanteno		 Fluoresceína

1.1.1 Rodamina B

Nos estudos voltados para a degradação de corantes orgânicos, a rodamina B (9-(2-carboxifenil)-6-(dietilamino)xanteno-3-ilidieno]dietilamônio cloreto), Figura 1, se destaca como corante modelo devido a sua forte absorção na região do visível ($\epsilon = 106000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e a sua estabilidade em uma ampla faixa de pH (AI *et al.*, 2007). A rodamina B é um importante corante orgânico pertencente a classe dos xantenos, altamente solúvel em água e empregada em diversas indústrias como a indústria têxtil, de papel, plástico, tintas etc (HU *et al.*, 2013).

Figura 1 – Estrutura da Rodamina B



Fonte: A autora

Esse corante é carcinógeno e causa efeitos prejudiciais em contato com a pele e olhos (SINGH; PARVEEN; GUPTA, 2018). Também provoca estresse oxidativo ao ser ingerido e pode se acumular na mitocôndria, prejudicando a cadeia respiratória (SAFITRI; INDRAWAN; WINARSIH, 2015). A estrutura complexa e estabilidade da Rodamina B a torna resistente à degradação (HU *et al.*, 2013), sendo necessária a utilização de métodos de degradação eficientes como os processos oxidativos avançados.

1.2 Processos oxidativos avançados

Muitos métodos têm sido utilizados para remoção de corantes, tais como adsorção em carvão ativado (DE SOUZA *et al.*, 2018), adsorção em resinas de troca iônica (ZHU *et al.*, 2016), tratamentos biológicos (DELLAMATRICE *et al.*, 2017), coagulação (MORSHEDI *et al.*, 2013). No entanto, a maioria dessas técnicas não promovem a degradação do corante,

apenas diminuem a concentração destes no corpo hídrico, transferindo-os da fase aquosa para a fase sólida, causando dessa forma uma poluição secundária (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018). Na perspectiva de processos de degradação desses corantes, surgem os processos oxidativos avançados (POA's) como alternativa para o tratamento de águas e de efluentes, o que possibilita a completa degradação e mineralização da maioria dos compostos orgânicos (SUN *et al.*, 2009).

Os POA's são baseados na geração de radicais altamente reativos como hidroxil (OH^\bullet), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), peróxil (OOH^\bullet) e sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (HU *et al.*, 2013), como promotores do processo de degradação. O radical hidroxil é o mais importante, pois é um forte agente oxidante ($E^\circ_{\text{oxidação}} = + 2,8 \text{ V}$), capaz de degradar rapidamente e de forma não seletiva a maioria dos compostos orgânicos, convertendo-os em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (MALATO *et al.*, 2009; DU *et al.*, 2016). Alguns POA's incluem fotocatalise, processo de Fenton e tipo Fenton, ozonização e sonólise (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018), os quais serão abordados brevemente a seguir.

1.2.1 Fotocatálise

A fotocatalise é uma tecnologia eficiente na degradação de compostos orgânicos, uma vez que, pode levar à mineralização desses compostos. Esse método baseia-se na ativação de um semicondutor através da radiação eletromagnética. Quando o catalisador é exposto à radiação, elétrons da banda de valência são promovidos à banda de condução e, como resultado, é produzido um par elétron/vacância conforme a Equação 1.



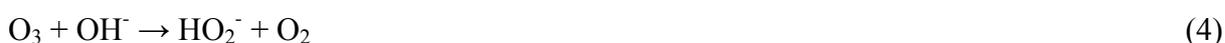
Essas entidades portadoras de carga podem migrar para a superfície do catalisador e reagir com espécies em solução. Na maioria dos casos, a vacância h^+_{bv} pode facilmente reagir com a água para produzir radicais hidroxil (Equação 2), enquanto que o elétron e^-_{bc} pode reagir com o O_2 para produzir os radicais superóxidos conforme Equação 3 (RAUF; ASHRAF, 2009).



O dióxido de titânio (TiO₂) é o fotocatalisador mais empregado, principalmente devido a sua alta eficiência em diversas reações. Ele tem sido aplicado na degradação de corantes (KHAN *et al.*, 2017), fármacos (LAI; LIN; LIN, 2015; RAYAROTH; ARAVIND; ARAVINDAKUMAR, 2018), fenol (YILLENG *et al.*, 2018), entre outros. No entanto, o TiO₂ é ineficiente no uso da energia solar, já que, apenas 5% da energia solar, referente à radiação ultravioleta, é absorvida por esse fotocatalisador. Além disso, o TiO₂ é difícil de ser separado do meio reacional, o que limita sua utilização em larga escala (CHONG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2008).

1.2.2 Ozonização

A ozonização é um processo oxidativo aplicado para descolorir efluentes e degradar compostos orgânicos, especialmente corantes. O ozônio pode reagir de forma direta, como O₃, e de forma indireta, em que ele se decompõe para formar os radicais hidroxil (EL HASSANI *et al.*, 2019).

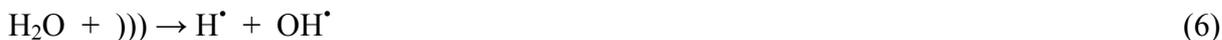


O curto tempo de meia vida do ozônio é uma desvantagem desse método, sendo necessária uma fonte contínua de ozônio. Ele tem sido integrado ao peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, tratamentos biológicos ou catalisadores, a fim de aumentar a eficiência de degradação e reduzir o tempo de operação e os custos (GHUGE; SAROHA, 2018). Apesar da alta eficiência de remoção de compostos orgânicos, vários estudos têm reportado baixo grau de mineralização. Wang *et al.* (2011), por exemplo, obtiveram 99,2% de degradação da tetraciclina em 25 min e menos de 20% de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) no mesmo período.

1.2.3 Sonólise

A sonólise se baseia na quebra de moléculas de água pela radiação ultrassônica, o que resulta na formação de OH[•] (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018), segundo a Equação 6. Ao incidir ondas ultrassônicas em um líquido, elas interagem com os gases dissolvidos e promovem a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas,

fenômeno chamado de cavitação acústica. A implosão das bolhas liberam grande quantidade de calor e pressão em pontos localizados do líquido, acarretando na quebra das moléculas de água e formação de radicais (SUSLICK *et al.*, 1999; TORRES-PALMA; SERNA-GALVIS, 2018).



Essa técnica exige grande quantidade de energia e resulta em baixa mineralização. Para superar esses problemas, pode-se associá-la com outros POA's, como a fotocatalise (MADHAVAN *et al.*, 2010) e a ozonização (SONG *et al.*, 2007).

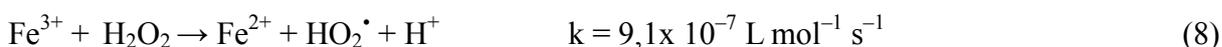
1.2.4 Processo de Fenton

O processo de Fenton é considerado o método mais eficaz, sendo energeticamente eficiente e economicamente viável, para o tratamento de compostos recalcitrantes (AMETA *et al.*, 2018). Ele foi reportado pela primeira vez em 1894 por Henry J. Fenton, que observou a oxidação do ácido tartárico na presença de H_2O_2 e íons Fe^{2+} (Fenton, 1894). Entretanto, esse processo só foi aplicado para remoção de poluentes orgânicos em 1964, e está sendo usado para esse fim até os dias atuais (MUNOZ *et al.*, 2015).

No processo de Fenton, os radicais hidroxil são produzidos pela decomposição do H_2O_2 catalisada por íons Fe^{2+} , em condições ácidas, de acordo com a reação abaixo:



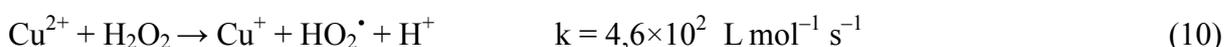
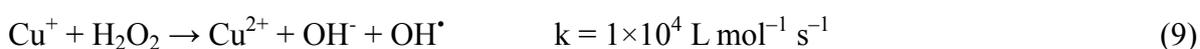
Os íons Fe^{3+} gerados podem reagir com o excesso de H_2O_2 para formar Fe^{2+} novamente e radicais HO_2^\bullet , que também reagem com compostos orgânicos, porém são espécies menos oxidantes que os radicais hidroxil (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



Essas são as reações comumente utilizadas para descrever o processo de Fenton, embora ele seja mais complexo e inclua outras reações (MUNOZ *et al.*, 2015).

Apesar de utilizar reagentes seguros, fáceis de manusear e estocar, o processo de Fenton homogêneo possui algumas desvantagens, já que requer condições ácidas (pH 3-4), necessita de adição contínua de Fe^{2+} , o que resulta na produção de grandes quantidades de lodo de ferro, além da dificuldade de separar o catalisador que permanece dissolvido na solução após tratamento (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DU *et al.*, 2016).

Quando a reação envolve uma espécie diferente do Fe^{2+} , ela é chamada de reação do tipo Fenton. O cobre tem recebido bastante atenção nesse tipo de reação, por ser abundante e ter um baixo custo. Em particular, a redução do Cu^{2+} pelo peróxido de hidrogênio é mais rápida que a redução do Fe^{3+} e o Cu^+ reage mais facilmente com o H_2O_2 do que o Fe^{2+} .



1.2.5 Processo de Fenton heterogêneo

Enquanto o processo de Fenton homogêneo ocorre em fase líquida, o processo de Fenton heterogêneo ocorre na superfície de um catalisador sólido e por isso propriedades como área superficial, volume de poros e tamanho de poros são bastante importantes (MIRZAEI *et al.*, 2017). O processo de Fenton heterogêneo é uma ótima alternativa ao processo de Fenton tradicional, pois pode ser usado numa faixa mais ampla de pH e permite a reutilização do catalisador em outros ciclos catalíticos, que é facilmente separado do meio reacional.

A utilização de catalisadores heterogêneos evita o uso de grandes quantidades de íons metálicos. No entanto, os catalisadores ainda possuem algumas deficiências como baixa atividade em pH neutro e baixa estabilidade devido a lixiviação de seus metais (LYU *et al.*, 2016). Assim, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e estáveis representa um grande desafio para o processo de Fenton heterogêneo.

Alguns estudos mostraram um aumento da atividade catalítica de catalisadores bimetalicos contendo ferro e cobre em relação a catalisadores contendo apenas um desses metais no processo de Fenton heterogêneo (HUANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2014). Vários suportes têm sido usados para sintetizar esses materiais bimetalicos tais como, zeólita, argila, materiais de carbono mesoporoso e sílica mesoporosa (WANG *et al.*, 2016a). Esse último apresenta algumas propriedades interessantes como alta área superficial e estreita distribuição do tamanho de poros quando um agente direcionador de poros é utilizado na

síntese, por exemplo, surfactante, polímeros ou biopolímeros como a quitosana. Além de agente direcionador de poros, a quitosana também é utilizada como agente direcionador da forma esférica, o que possibilita a obtenção de catalisadores esféricos, e portanto de fácil separação (DE SOUSA *et al.*, 2014).

A literatura tem reportado que a eficiência catalítica de catalisadores utilizados nos processos de Fenton melhora significativamente na presença de um agente redutor como hidroxilamina (CHEN *et al.*, 2011), ácido tioglicólico (SUBRAMANIAN; MADRAS, 2017), hidrazina (LI; RYKOV; WANG, 2016), entre outros, que visam favorecer o ciclo redox dos íons metálicos presentes no catalisador.

Nessa perspectiva, este trabalho se propôs a preparar catalisadores bimetálicos de ferro e cobre para aplicação na degradação do corante Rodamina B. Para isso, diferentes concentrações de ferro e 1% m/m de cobre foram suportados em esferas de sílica mesoporosa e a performance dos catalisadores obtidos foi avaliada na degradação do corante, utilizando hidrazina como agente redutor.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Avaliar o efeito catalítico de catalisadores bimetálicos de ferro e cobre suportados em sílica mesoporosa na degradação da Rodamina B.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar materiais esféricos de ferro e cobre suportados em sílica mesoporosa, contendo diferentes proporções de ferro e 1% m/m de cobre;
- Caracterizar os catalisadores obtidos por difração de raios X, espectrometria de absorção atômica, redução à temperatura programada e isotermas de adsorção/dessorção de N₂;
- Testar a eficiência dos materiais na oxidação catalítica da Rodamina B;
- Avaliar parâmetros reacionais importantes como as dosagens dos reagentes, pH e massa do catalisador;
- Avaliar a estabilidade do catalisador em mais de um ciclo catalítico;

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Foram utilizados Rodamina B (Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$), peróxido de hidrogênio (Vetec, 35%) e hidrato de hidrazina (Sigma-Aldrich, 51% em água) para os testes catalíticos, e quitosana (Polymar lote: 20070815), tetraetilortossilicato (TEOS) (Sigma-Aldrich, 98%), sílica (Aerossil), etanol (Vetec, $\geq 95\%$), ácido acético (Synth), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Reagen, 98%) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Reagen) para a síntese dos materiais. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

3.2 Síntese dos catalisadores

A Figura 2 mostra a rota sintética, em que foram sintetizados os catalisadores contendo apenas ferro e os contendo ferro e cobre. Inicialmente, prepararam-se as esferas de sílica contendo diferentes quantidades de ferro. Para tanto, dissolveram-se 0,6g de quitosana em 12 mL de água destilada e 20 mL de uma solução de ácido acético 5% v/v. A essa mistura foram adicionados 3,6 mL de TEOS, 80 mg de sílica (Aerosil) e 19 mL de etanol, permanecendo em agitação magnética por 4 h. Acrescentaram-se então diferentes volumes de uma solução de nitrato férrico a fim de obter concentrações distintas de ferro. A mistura resultante foi gotejada numa solução de hidróxido de amônio 30% v/v, para a obtenção das esferas. Os materiais esféricos obtidos foram secos à temperatura ambiente por 48 h e calcinados a 500 °C por 1 h. Esses catalisadores foram denominados SiFe_1 , SiFe_2 , SiFe_3 e SiFe_4 de acordo com o aumento da concentração de ferro. Uma parte dessas amostras foi incorporada com íons cobre 1% m/m pelo método da impregnação úmida, utilizando nitrato de cobre. As esferas impregnadas foram novamente calcinadas a 350 °C por 1 h. Esses materiais foram denominados SiFe_1Cu , SiFe_2Cu , SiFe_3Cu e SiFe_4Cu .

Figura 2 – Esquema geral de síntese dos catalisadores SiFe e SiFeCu



Fonte: A autora

3.3 Caracterização dos catalisadores

Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da Panalytical, usando uma fonte de radiação CoK α ($\lambda = 1.7889$, 40 kV e 40 mA) com intervalo angular 2θ de 10 a 90 °. O equipamento se encontra no Laboratório de Raios X (LRX) no Departamento de Física da UFC. As quantidades de ferro e cobre foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (EAA), utilizando um espectrômetro modelo GBC 933 *plus*, da Scientific Equipment. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Análise de Traços (LAT) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC.

A temperatura de redução dos óxidos foi obtida através de análises de redução à temperatura programada (RTP), de 30 °C a 990 °C, em um reator de quartzo, usando uma mistura de 5% v/v de H₂ em N₂, 10 mg do catalisador e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Antes das análises, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, usando nitrogênio para remover os traços de água. Um detector de condutividade térmica foi empregado para acompanhar o consumo de H₂. As análises foram realizadas no Langmuir – Laboratório de Adsorção e Catálise, do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC.

Os óxidos metálicos foram caracterizados por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, utilizando um analisador modelo Autosorb-1C da Quantachrome Instruments. O equipamento se encontra no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais (LCTM), do

Departamento de Física. Antes das medidas, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 200 °C durante 2 h, sendo os experimentos realizados à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K). As áreas superficiais foram calculadas de acordo com o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) e o volume e diâmetro dos poros foram obtidos de acordo com o método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.4 Testes catalíticos

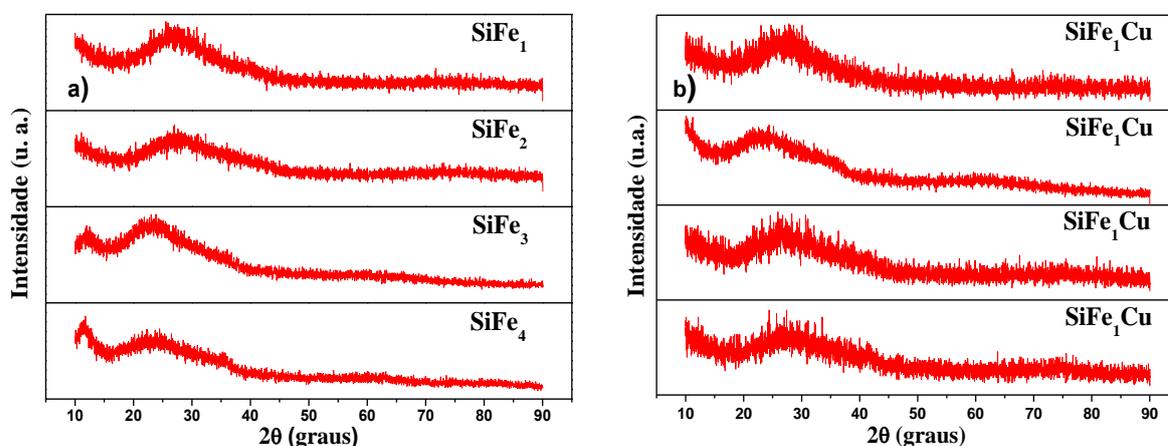
Inicialmente os materiais sintetizados foram aplicados na degradação catalítica de Rodamina B em pH 4,00, utilizando 10 mL de uma solução 5 mg L⁻¹ do corante, 10 mg do catalisador, hidrazina (N₂H₄) na concentração de 6,37 mmol L⁻¹ e peróxido de hidrogênio na concentração de 5 mmol L⁻¹. Os demais testes foram feitos apenas para o catalisador que apresentou maior eficiência catalítica: SiFe₁Cu. Os seguintes parâmetros foram avaliados na ordem em que foram escritos: pH inicial, massa do catalisador, concentração de hidrazina e concentração de peróxido. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e sob agitação mecânica (80 rpm) e no mínimo em duplicata. A eficiência da degradação da Rodamina B foi avaliada em tempos pré-determinados pela leitura da absorbância da solução, no comprimento de onda de 553 nm, utilizando um espectrofotômetro de absorção molecular no UV-Vis (Varian Cary 1E). Após os testes, as soluções foram estocadas em geladeira para posterior análise do teor de metal lixiviado (por EAA). Para o reuso, os catalisadores foram separados da solução, lavados com água destilada e secos em estufa a 80 °C.

4 RESULTADOS

4.1 Difração de raios X

Pelos difratogramas de DRX dos catalisadores obtidos (Figura 3), pode-se observar que estes apresentam característica amorfa, uma vez que, foi observado apenas um pico largo em torno de $2\theta = 26^\circ$ atribuído à sílica amorfa.

Figura 3 – Difratogramas de raios X para os catalisadores SiFe (a) e SiFeCu (b)



Fonte: A autora

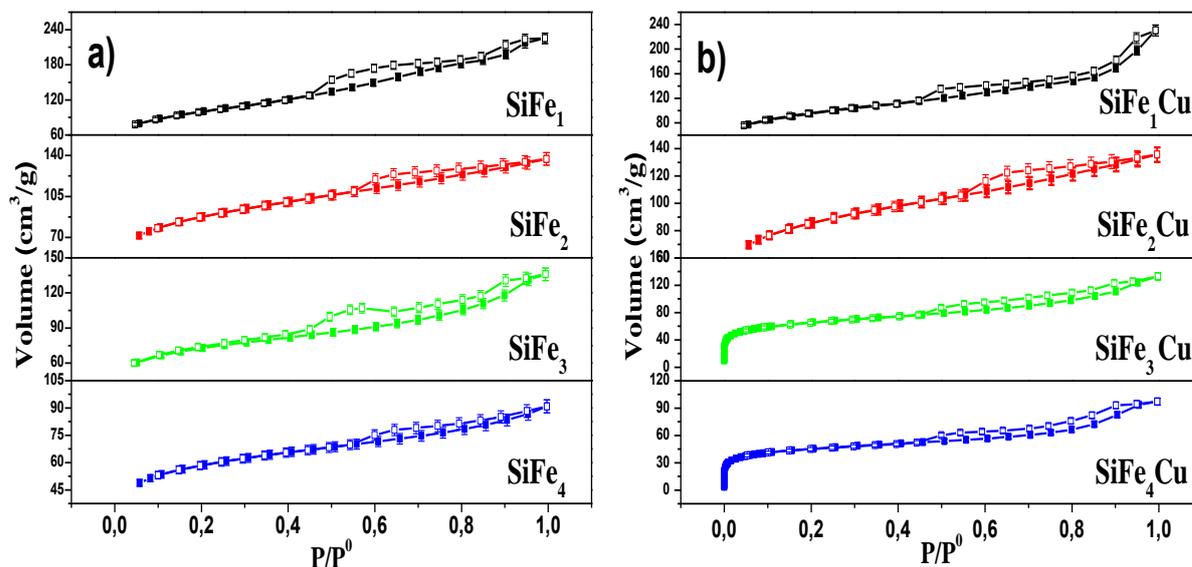
Não foi observado nenhum pico referente ao cobre nos difratogramas das amostras, resultado que já era esperado devido ao baixo teor do metal no catalisador (aproximadamente 1% m/m). Contudo, os picos referentes ao ferro também não foram observados, mesmo nos catalisadores com maiores proporções de ferro, SiFe₄ e SiFe₄Cu. Este resultado sugere que houve uma boa dispersão do metal no suporte de sílica, corroborando com outros trabalhos da literatura (SUO *et al.*, 2012).

4.2 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os catalisadores esféricos encontram-se na Figura 4. Todas as isotermas apresentaram histerese, isto é, as isotermas de adsorção (curva inferior) diferiram das isotermas de dessorção (curva superior). A forma

dessas isotermas corresponde ao tipo IV, de acordo com a IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), que é associado a materiais mesoporosos

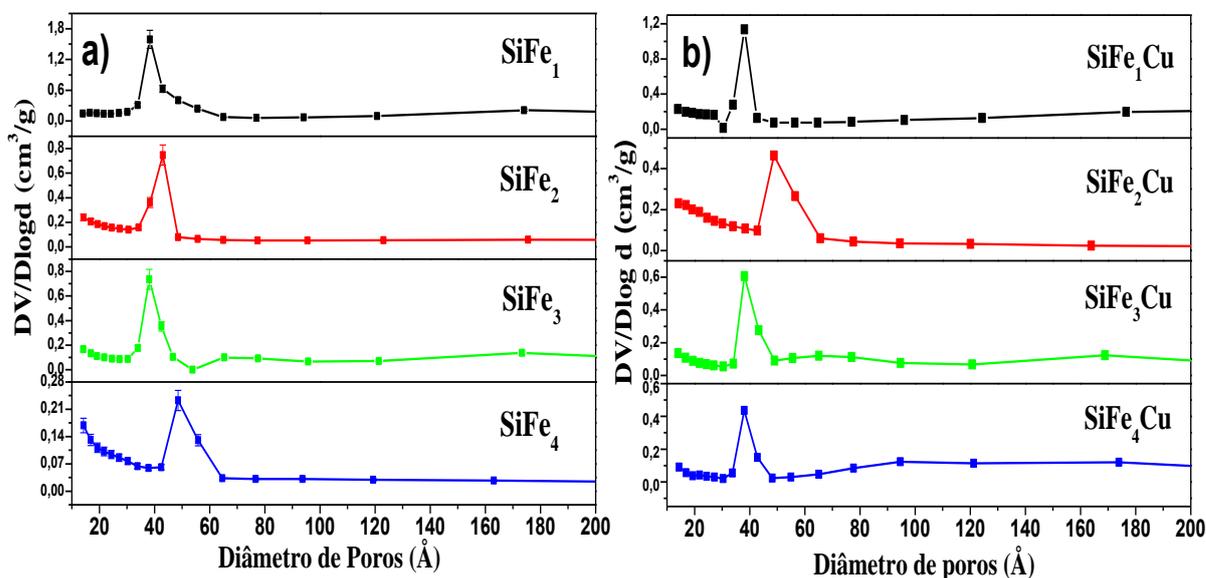
Figura 4 – Isotermas de sorção dos catalisadores SiFe (a) e SiFeCu (b)



Fonte: A autora

As curvas de distribuição do tamanho dos poros (Figura 5) mostram uma faixa de diâmetro de poros entre 30 e 70 Å, confirmando que os materiais sintetizados são mesoporosos (2 a 50 nm) (SING, 1982). Os valores de área superficial, volume total dos poros, assim como o diâmetro médio dos poros das esferas está listado na Tabela 2. Foi observado que o aumento da quantidade de ferro, resultou em uma diminuição da área superficial. Por outro lado, não foram observadas modificações significantes nas propriedades texturais dos materiais após adição de cobre, provavelmente devido à pequena porcentagem desse metal (< 1% m/m).

Figura 5 – Curvas de distribuição dos poros para os catalisadores SiFe (a) e SiFeCu (b)



Fonte: A autora

Tabela 2 – Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados

Amostras	A_s (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
SiFe₁	$346,9 \pm 3,1$	$0,35 \pm 0,01$	$38,3 \pm 1,4$
SiFe₁Cu	$326,8 \pm 3,2$	$0,36 \pm 0,02$	$38,1 \pm 1,7$
SiFe₂	$299,5 \pm 2,9$	$0,21 \pm 0,03$	$49,2 \pm 1,5$
SiFe₂Cu	$293,6 \pm 3,2$	$0,21 \pm 0,04$	$48,6 \pm 1,3$
SiFe₃	$245,6 \pm 3,7$	$0,21 \pm 0,01$	$38,1 \pm 1,7$
SiFe₃Cu	$226,6 \pm 2,4$	$0,20 \pm 0,02$	$38,1 \pm 1,8$
SiFe₄	$197,1 \pm 2,8$	$0,14 \pm 0,03$	$48,6 \pm 2,0$
SiFe₄Cu	$156,6 \pm 3,0$	$0,15 \pm 0,01$	$38,0 \pm 1,6$

A_s : Área superficial, V_p : volume de poros, D_p : diâmetro médio dos poros

Fonte: A autora

4.3 Espectrometria de absorção atômica

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos dos teores dos metais nas amostras sintetizadas, determinados por EAA. Em geral, os teores de ferro se aproximaram dos valores teóricos. A adição de cobre, no entanto, não foi satisfatória, provavelmente devido à diminuição da área superficial com o aumento da quantidade de ferro. Além disso, durante a impregnação de cobre, foi observada perda de metal no fundo do recipiente, contribuindo para a baixa quantidade de cobre nos materiais. Entretanto, as quantidades de cobre obtidas são semelhantes às obtidas em outros trabalhos que usaram o mesmo método de impregnação (GOMES *et al.*, 2013).

Tabela 3 – Teor de ferro e cobre nos materiais determinado por EAA

Amostras	%Fe teórico	%Fe real	%Cu teórico	%Cu real
SiFe ₁	8,1	8,0 ± 0,15	-	-
SiFe ₁ Cu	8,0	6,4 ± 0,10	1,0	0,56 ± 0,007
SiFe ₂	14,6	17,2 ± 0,25	-	-
SiFe ₂ Cu	14,4	14,8 ± 0,24	1,0	0,23 ± 0,002
SiFe ₃	19,8	20,2 ± 0,24	-	-
SiFe ₃ Cu	19,6	17,5 ± 0,59	1,0	0,19 ± 0,002
SiFe ₄	24,1	26,3 ± 0,86	-	-
SiFe ₄ Cu	23,8	23,8 ± 0,48	1,0	0,12 ± 0,002

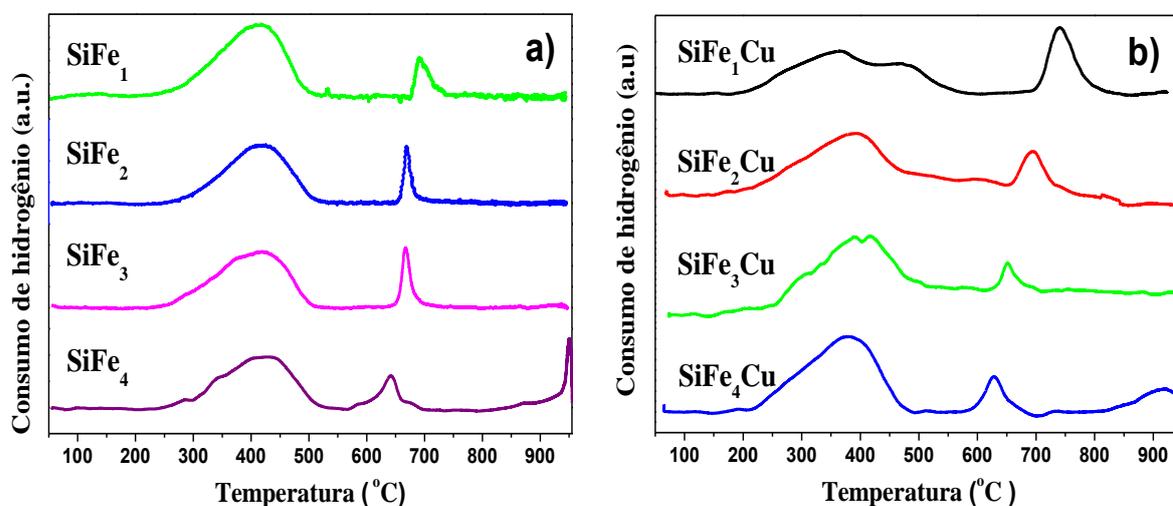
Fonte: A autora

4.4 Redução à temperatura programada

A Figura 6a mostra os perfis de RTP para os catalisadores à base de ferro. Nesses materiais, o primeiro pico em torno de 420 °C pode ser associado à redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e parte deste para espécies contendo Fe²⁺, como proposto por Suo *et al* (2012). Eles sintetizaram catalisadores Fe/SiO₂, com TEOS como precursor de sílica e obtiveram um comportamento de redução similar ao descrito neste trabalho. O segundo pico pode ser atribuído à redução de Fe₃O₄ menos exposto, dentro dos canais do suporte, à Fe²⁺, provavelmente presente como FeO e Fe₂SiO₄ (DE SMIT *et al.*, 2009). Além disso, foi observado que o segundo pico apareceu em temperaturas mais baixas com o aumento da proporção Fe:Si, supostamente devido a um aumento na exposição do ferro. Suo *et al* (2012)

também propuseram que uma forte interação entre os cristalitos de ferro e a matriz de sílica pode estabilizar as espécies Fe^{2+} , tornando difícil a redução subsequente para Fe^0 . Deste modo, não foi observado a redução de Fe^{2+} para Fe^0 nos catalisadores, com exceção do catalisador SiFe_4 . Nesse material, foi observado a aparecimento de um terceiro pico em $950\text{ }^\circ\text{C}$, possivelmente relacionado à redução de espécies Fe^{2+} , mais expostas e com menos interação com a matriz de sílica, para Fe^0 .

Figura 6. Perfis de RTP dos catalisadores SiFe (a) e SiFeCu (b)



Fonte: A autora

Nos catalisadores impregnados com cobre, foi observado um ombro em torno de $285\text{ }^\circ\text{C}$, que pode estar relacionado à redução de óxido de cobre para cobre metálico (QING *et al.*, 2012). Um pico largo próximo a $380\text{ }^\circ\text{C}$ sugere a redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 e Fe_3O_4 para espécies contendo Fe^{2+} . O catalisador SiFe_1Cu exibiu dois picos em $360\text{ }^\circ\text{C}$ e $479\text{ }^\circ\text{C}$ relacionados a essas duas etapas respectivamente. Visto que o SiFe_1Cu tem a proporção Fe/Si menor dos materiais sintetizados, espera-se que o ferro tenha uma interação mais forte com o suporte que os outros catalisadores, resultando em uma redução de espécies de Fe mais difícil e no aparecimento de dois picos ao invés de um. O efeito da proporção Fe/Si também causa uma diminuição progressiva da temperatura de redução, que é em torno de $750\text{ }^\circ\text{C}$ para o SiFe_1Cu e apenas $630\text{ }^\circ\text{C}$ para o SiFe_4Cu . Apenas o catalisador SiFe_4Cu mostrou um pico no perfil de RTP relacionado à redução de Fe^{2+} ligado fortemente à matriz de sílica. Esses resultados mostram que para todos os materiais sintetizados são necessárias altas temperaturas para reduzir o Fe_2O_3 inicial. Ademais, notou-se que a adição de cobre resultou na diminuição

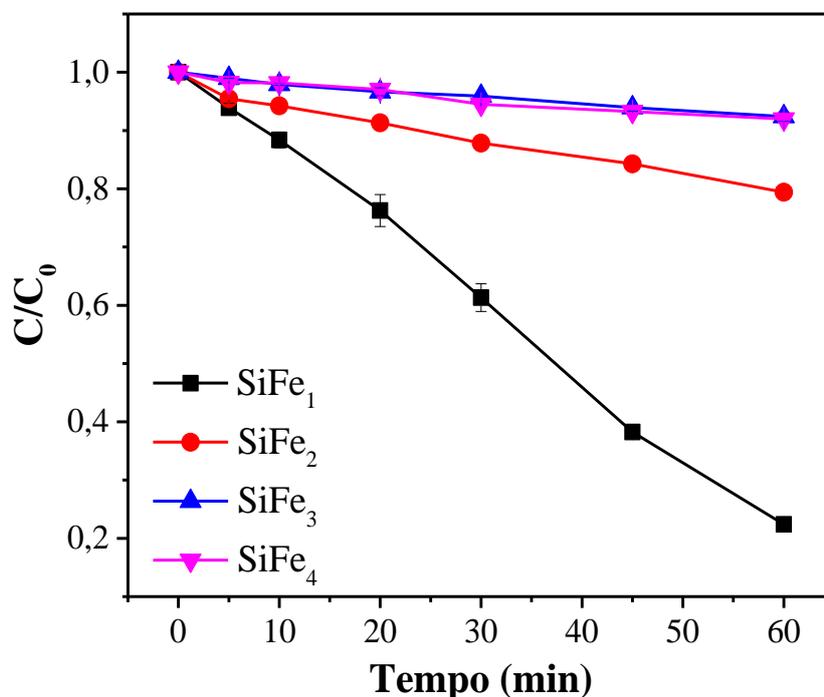
da temperatura de redução do ferro, indicando que o cobre age como um catalisador na redução de ferro.

4.5 Testes catalíticos

4.5.1 Efeito do teor de ferro

A Figura 7 mostra a degradação da Rodamina B em função do aumento do teor de ferro nos materiais sintetizados. Esperava-se que uma maior dosagem de ferro resultasse em uma maior eficiência de degradação, uma vez que haveria uma maior quantidade de sítios ativos para formação dos radicais hidroxil. De maneira oposta, o material com menor concentração de ferro, SiFe₁, foi o único que apresentou uma degradação significativa.

Figura 7 - Efeito do teor de ferro na degradação da Rodamina B. Condições reacionais: 10 mL de rodamina B (5 mg L⁻¹), 10 mg de catalisador, pH4, hidrazina (6,37 mmol L⁻¹) e H₂O₂ (5 mmol L⁻¹)



Fonte: A autora

De acordo com a Equação 11, íons Fe²⁺ em excesso podem atuar como sequestrantes de radicais hidroxil. Se a quantidade de metais no catalisador exceder a

dosagem ideal, os radicais hidroxil produzidos podem ser consumidos pelo excesso do catalisador. Assim, os resultados da Figura 7 sugerem que o teor de ferro nos catalisadores SiFe₂Cu, SiFe₃Cu e SiFe₄Cu é muito alto, causando um efeito negativo na eficiência de degradação (WANG *et al.*, 2016b). Além disso, conforme a Tabela 2 os materiais com maiores teores de ferro possuem menor área superficial e menor volume de poros, o que pode ter contribuído para os resultados observados nos testes catalíticos.

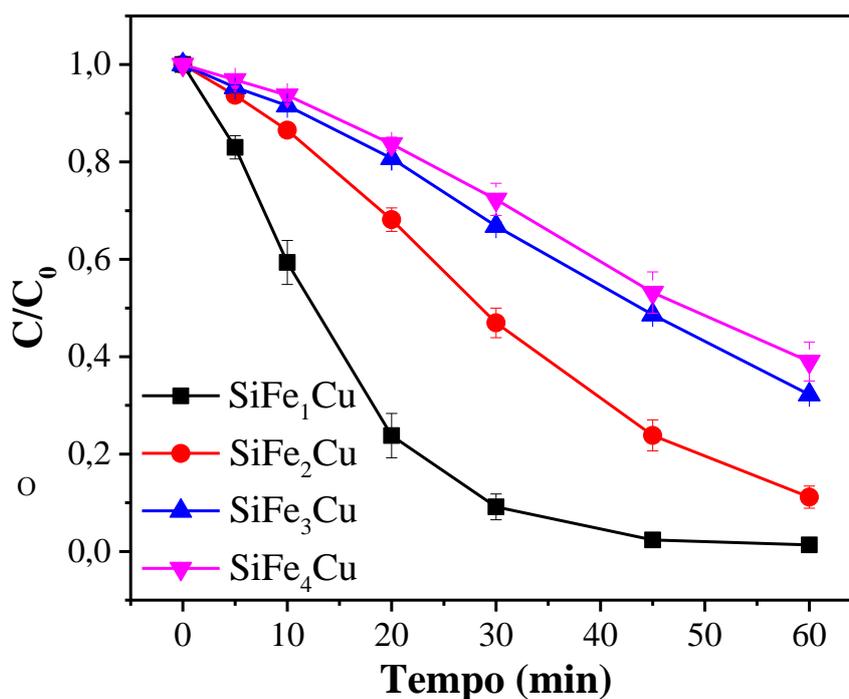


4.5.2 Efeito da adição de cobre

Como pode ser observado na Figura 8, a adição de cobre aos catalisadores SiFe₁, SiFe₂, SiFe₃ e SiFe₄ levou a um aumento na atividade catalítica de todos os materiais, mesmo com a adição de teores menores que 1% m/m, como mostrado na análise EAA (Tabela 3).

Figura 8 – Efeito da adição de cobre nos catalisadores usados na degradação de Rodamina B. Condições reacionais: 10 mL de rodamina B (5 mg L⁻¹), 10 mg do catalisador, pH 4, hidrazina (6,37 mmol L⁻¹) e H₂O₂ (5 mmol L⁻¹)

F



F

Fonte: A autora

O desempenho superior dos materiais impregnados com cobre pode estar associado à maior facilidade do ciclo redox do $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ em relação ao $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Equações 7 – 10). Além disso, o Cu^+ pode reagir com o Fe^{3+} , de acordo com a Equação 12, facilitando ambos os ciclos redox. (HUANG *et al.*, 2018). Vale lembrar que os radicais hidroxil são gerados a partir das reações entre os metais na forma mais reduzida e o H_2O_2 . Assim quanto mais rápido esses catalizadores são regenerados, maior a quantidade de radicais hidroxil gerados e, portanto, maior a eficiência catalítica.



O catalisador SiFe_1Cu apresentou o melhor desempenho catalítico na degradação da Rodamina B em relação aos outros catalisadores sintetizados. Este resultado pode estar associado com o maior teor de cobre nesse material (Tabela 3). Além disso, ele apresentou maior área superficial e maior volume de poros se comparado com os outros catalisadores bimetalicos (Tabela 2), o que facilita a interação dos metais com o corante e demais reagentes. Por esse motivo, optou-se por utilizá-lo nos estudos posteriores.

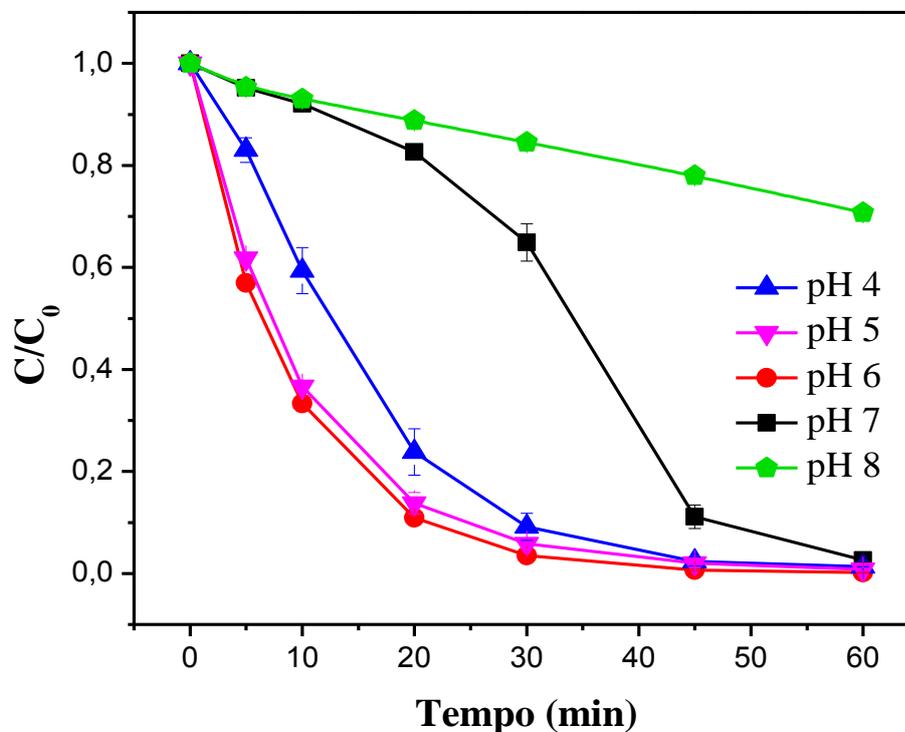
4.5.3 Efeito da variação do pH

Geralmente, o pH da solução afeta drasticamente a atividade catalítica no processo de Fenton. Deste modo, a fim de investigar o efeito do pH inicial da solução de Rodamina B, diferentes valores de pH foram empregados, utilizando o catalisador SiFe_1Cu , Figura 9.

Os dados da Figura 9 mostram uma boa eficiência de degradação da Rodamina B do pH 4 ao 7, o que é bastante interessante no que diz respeito à aplicação do material. Observa-se um perfil cinético similar do pH 4 ao 6, com uma diminuição da atividade catalítica a partir do pH 7. Essa redução na eficiência com o aumento do pH pode estar associada com a diminuição do potencial de oxidação dos radicais hidroxil nessas condições. Além disso, a auto decomposição do peróxido (Equação 13) também é acelerada em valores altos de pH (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



Figura 9 – Efeito do pH inicial na degradação da Rodamina B. Condições reacionais: 10 mL de rodamina B (5 mg L^{-1}), 10 mg do catalisador, hidrazina ($6,37 \text{ mmol L}^{-1}$), H_2O_2 (5 mmol L^{-1})



Fonte: A autora

Os valores referentes à lixiviação dos metais estão apresentados na Tabela 4. A solução pós o teste em pH 8 não foi analisada devido à baixa atividade catalítica observada nesse pH.

Tabela 4. Concentração de cobre e ferro nas soluções após reação.

pH	Concentração de Fe (ppm)	Concentração de Cu (ppm)
4	$0,262 \pm 0,067$	$1,57 \pm 0,009$
5	$0,342 \pm 0,051$	$1,61 \pm 0,058$
6	$0,631 \pm 0,048$	$1,25 \pm 0,119$
7	$0,565 \pm 0,011$	$0,77 \pm 0,150$

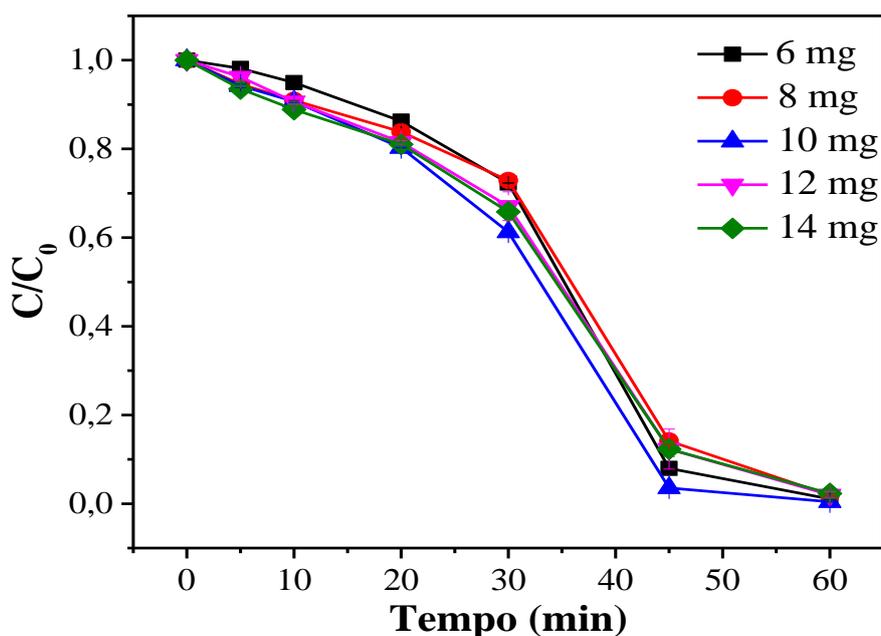
Fonte: A autora

Observa-se que as concentrações de cobre na solução foram superiores às concentrações de ferro e superiores à 1 mg L^{-1} , em todas as soluções, com exceção daquela com pH inicial igual a 7. Uma vez que a estabilidade do catalisador é um fator bastante importante, em catálise heterogênea e em geral o pH dos efluentes têxteis é alto, os demais testes foram realizados em pH 7.

4.5.4 Efeito da massa do catalisador

Os conceitos envolvidos na dosagem do catalisador são semelhantes àqueles discutidos anteriormente para o teor de ferro nos diferentes materiais. Esperava-se que o aumento da dosagem do catalisador possa ser benéfico para a eficiência catalítica. No entanto, altas concentrações de catalisador resultaram no efeito oposto, já que, os radicais hidroxil gerados podem ser consumidos pelo excesso do catalisador (Equação 11) (WANG *et al.*, 2016). Os dados referentes à variação da massa de catalisador de 6 a 14 mg estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Efeito da massa do catalisador na degradação de rodamina B. Condições reacionais: 10 mL de rodamina B (5 mg L^{-1}), pH 7, hidrazina ($6,37 \text{ mmol L}^{-1}$) e H_2O_2 (5 mmol L^{-1}).



Os resultados obtidos para a variação da massa do catalisador na degradação da Rodamina B indicaram que a eficiência de degradação praticamente não foi alterada, inclusive comparando os dois extremos utilizados, 6 e 14 mg. Assim, visando um menor custo, optou-se por utilizar a menor massa de catalisador (6 mg), nos estudos subsequentes.

4.5.5 Efeito da concentração de hidrazina

Neste trabalho, avaliou-se o efeito da hidrazina, usada como agente redutor dos metais, na degradação catalítica da Rodamina B, como mostrado na Figura 11. Observou-se que na ausência de hidrazina, a porcentagem de degradação foi de apenas 7,2% após 1 h de reação. Por outro lado, a adição de hidrazina na concentração de $2,55 \text{ mmol L}^{-1}$ foi capaz de promover de forma efetiva a oxidação do corante, o que mostra sua importância na reação. Ademais, observou-se uma diminuição da eficiência catalítica com o aumento da concentração de hidrazina, provavelmente devido às reações competitivas que afetam negativamente a geração das espécies reativas (LI; RYKOV; WANG, 2016).

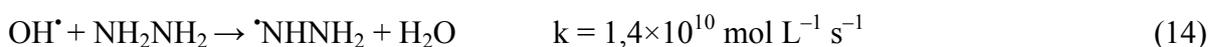
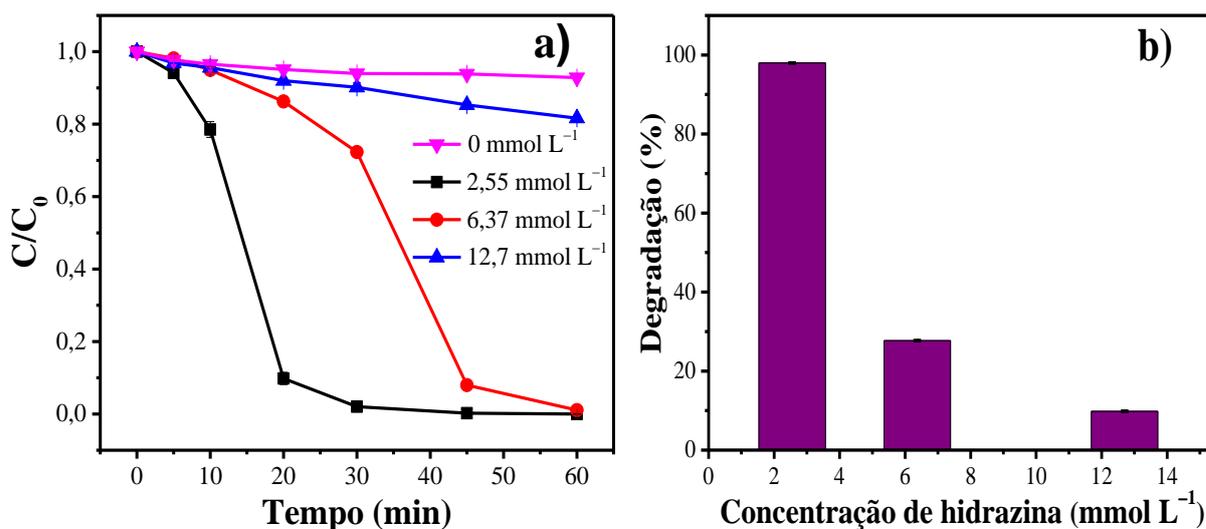


Figura 11 – Efeito da concentração de hidrazina na degradação da Rodamina B. Condições reacionais: 10 mL de rodamina B (5 mg L^{-1}), 6 mg do catalisador, pH 7 e H_2O_2 (5 mmol L^{-1})



Fonte: A autora

A hidrazina aumenta a eficiência de degradação, porque acelera o ciclo redox

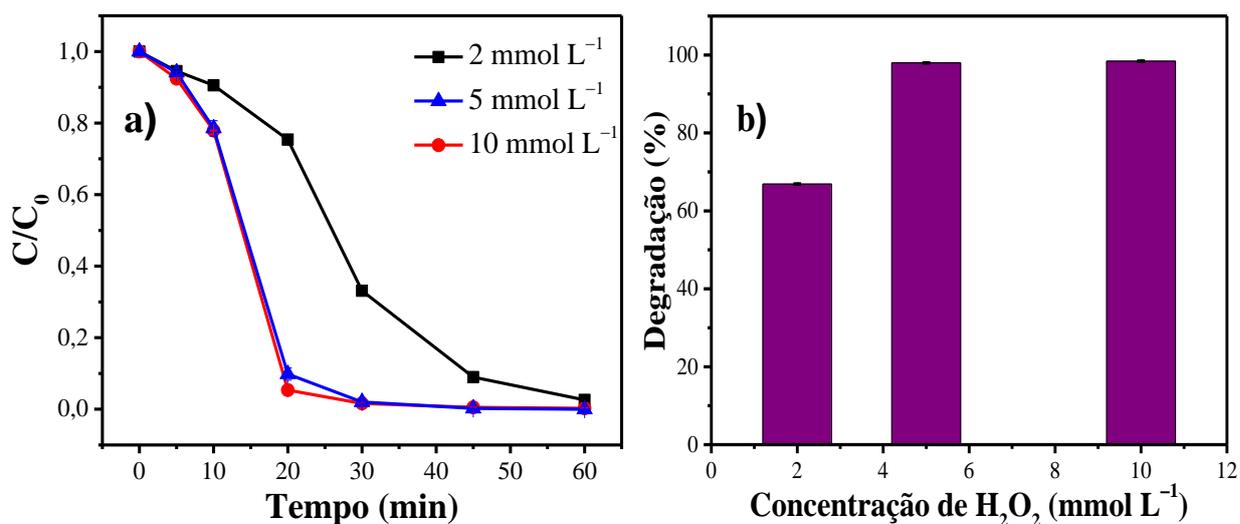
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, já que ela reage com os metais na forma mais oxidada segundo a Equação 15. Li, Rykov e Wang (2016), por exemplo, obtiveram um aumento na velocidade de degradação de bisfenol A de duas ordens de grandeza com a utilização de hidrazina.



4.5.6 Efeito da concentração de H_2O_2

Como o H_2O_2 é a fonte dos radicais hidroxil, sua concentração é um importante parâmetro a ser avaliado no processo de Fenton. Em geral, quanto maior a concentração de H_2O_2 , maior a quantidade de radicais gerados e conseqüentemente maior a eficiência de degradação do poluente (SUN *et al.*, 2009). A Figura 12 mostra a degradação da Rodamina B, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 . Em 30 min, a eficiência de degradação aumentou de 66,9% para 98% quando a concentração de peróxido aumentou de 2 para 5 mmol L^{-1} . Entretanto, não houve mudança significativa ao aumentar a concentração de H_2O_2 para 10 mmol L^{-1} , indicando que o peróxido adicional não foi ativado pelo catalisador.

Figura 12 – Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação de rodamina B ao decorrer da reação (a) e em 30 minutos de reação (b). Condições reacionais: 10 mL de rodamina B (5 mg L^{-1}), 6 mg do catalisador, pH 7 e hidrazina (2,55 mmol L^{-1})



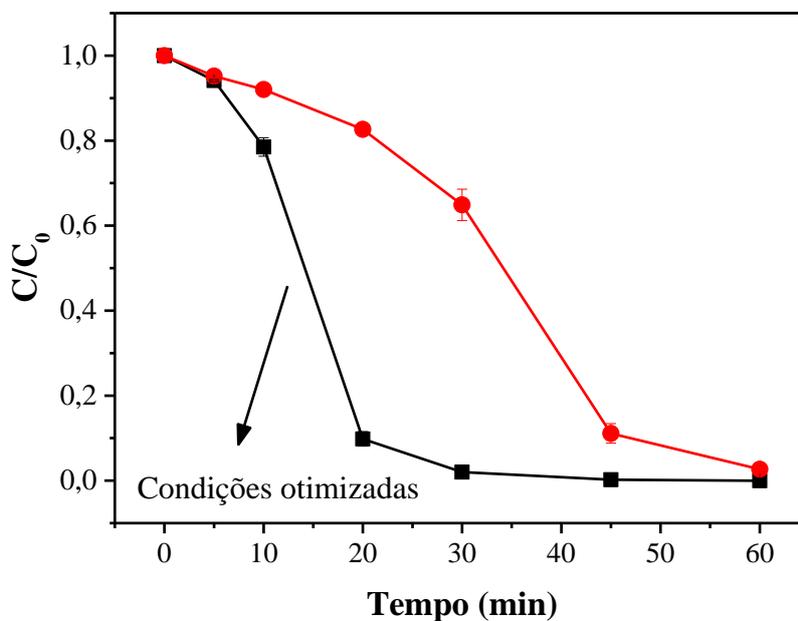
Fonte: A autora

A literatura reporta que o excesso de peróxido diminui a eficiência de degradação do poluente, pois seu efeito sequestrante (reação 16) é maior quando ele está presente em altas concentrações. Entretanto, isso não foi observado para a maior concentração testada (10 mmol L⁻¹).



Deste modo, a concentração 5 mmol L⁻¹ é a mais interessante, já que foi obtida uma porcentagem de degradação semelhante à obtida usando 10 mmol L⁻¹ com um menor gasto de reagente. A eficiência catalítica aumentou consideravelmente comparando o primeiro experimento realizado em pH 7, em que foram utilizados 10 mg de catalisador, 6,37 mmol L⁻¹ de hidrazina e 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂ (Figura 9) com este último em que todos os parâmetros estão otimizados (Figura 13). A porcentagem de degradação em 20 min, por exemplo, aumentou de 17,3% para 90,2%.

Figura 13 – Comparação entre a degradação de Rodamina B nas primeiras condições testadas e nas condições otimizadas.

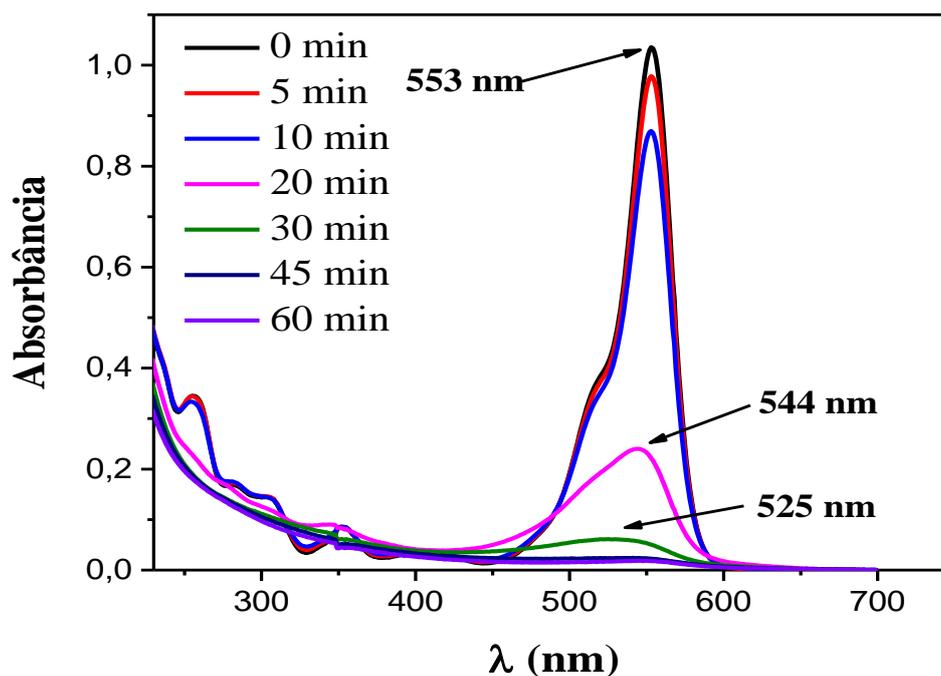


Fonte: A autora

4.5.7 Estudo de degradação da Rodamina B

É reportado que a degradação da Rodamina B ocorre através de dois processos competitivos: a contínua N-desetilação e a destruição dos anéis aromáticos (WANG *et al.*, 2008). Ambos os processos podem ser percebidos no espectro de absorção da Rodamina B durante a reação. O primeiro é caracterizado pela diminuição no comprimento de absorção da Rodamina B (deslocamento para o azul), devido à formação de intermediários provenientes da N-desetilação, enquanto para o segundo caso ocorre apenas uma diminuição na absorbância do corante, que permanece absorvendo no mesmo comprimento de absorção. O espectro de absorção no UV/vis da Rodamina B, durante a reação, está representado na Figura 14.

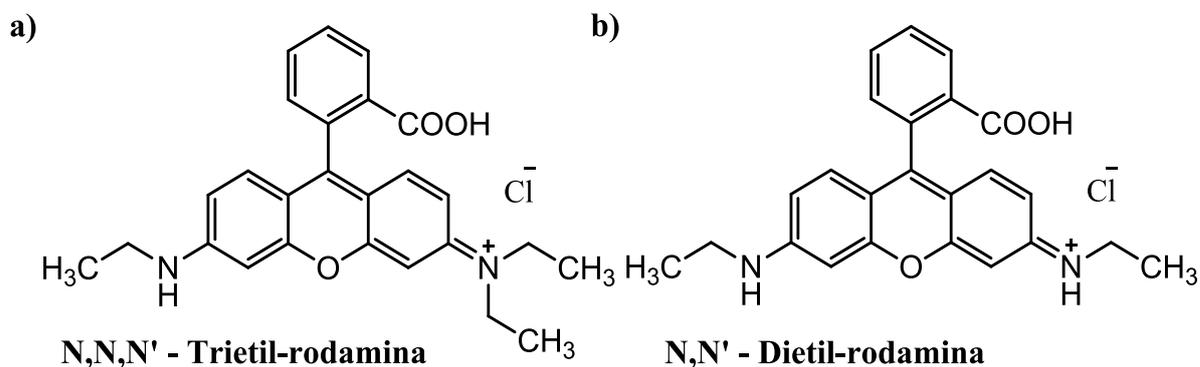
Figura 14 – Espectro de UV-vis obtido durante a reação de degradação da Rodamina B.



Fonte: A autora

Da variação espectral, pode-se sugerir que nos dez primeiros minutos, a degradação ocorre predominantemente via destruição dos anéis aromáticos. No entanto, a partir de 20 min a N-desetilação predomina, já que ocorre um deslocamento no comprimento de onda de máxima absorção do corante ($\lambda_{\text{máx}}$) de 553 para 525 nm. Os produtos da Figura 15, conforme a literatura (WU *et al.*, 1998), apresentam $\lambda_{\text{máx}} = 539$ nm (Figura 15a) e $\lambda_{\text{máx}} = 522$ nm (Figura 15b) que são bem próximos aos determinados nos espectros da Figura 14, em 20 e 30 min de reação, respectivamente.

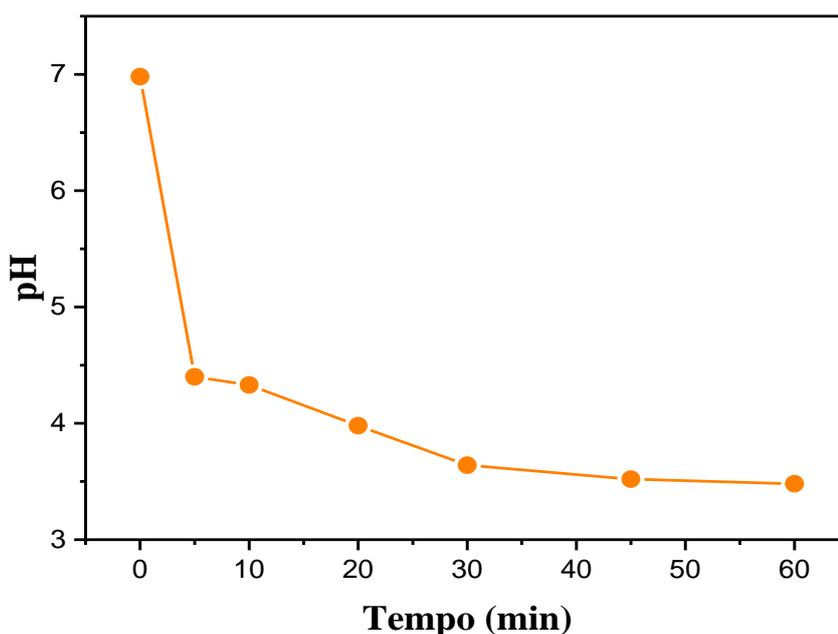
Figura 15 – Estrutura dos prováveis produtos da N-desetilração da Rodamina B.



Fonte: A autora

A variação do pH durante a reação foi monitorada. Os resultados estão apresentados na Figura 16. Observou-se uma queda brusca no pH nos primeiros 5 minutos de reação de 6,98 para 4,40. Nesse mesmo período, não foi observado um decaimento significativo na concentração da Rodamina B. Deste modo, essa diminuição inicial do pH pode estar associada a redução dos íons Fe^{3+} à íons Fe^{2+} pela hidrazina que segundo a reação 15 também produz H^+ . A partir desse ponto, o pH diminui mais lentamente até alcançar 3,48 no fim da reação, provavelmente devido à formação de intermediários de natureza ácida como ácidos carboxílicos.

Figura 6 - Monitoramento do pH durante a degradação da Rodamina B. Condições: 10 mL de Rodamina B (5 mg L^{-1}), 6 mg do catalisador, pH 7, hidrazina ($2,55 \text{ mmol L}^{-1}$) e H_2O_2 (5 mmol L^{-1})

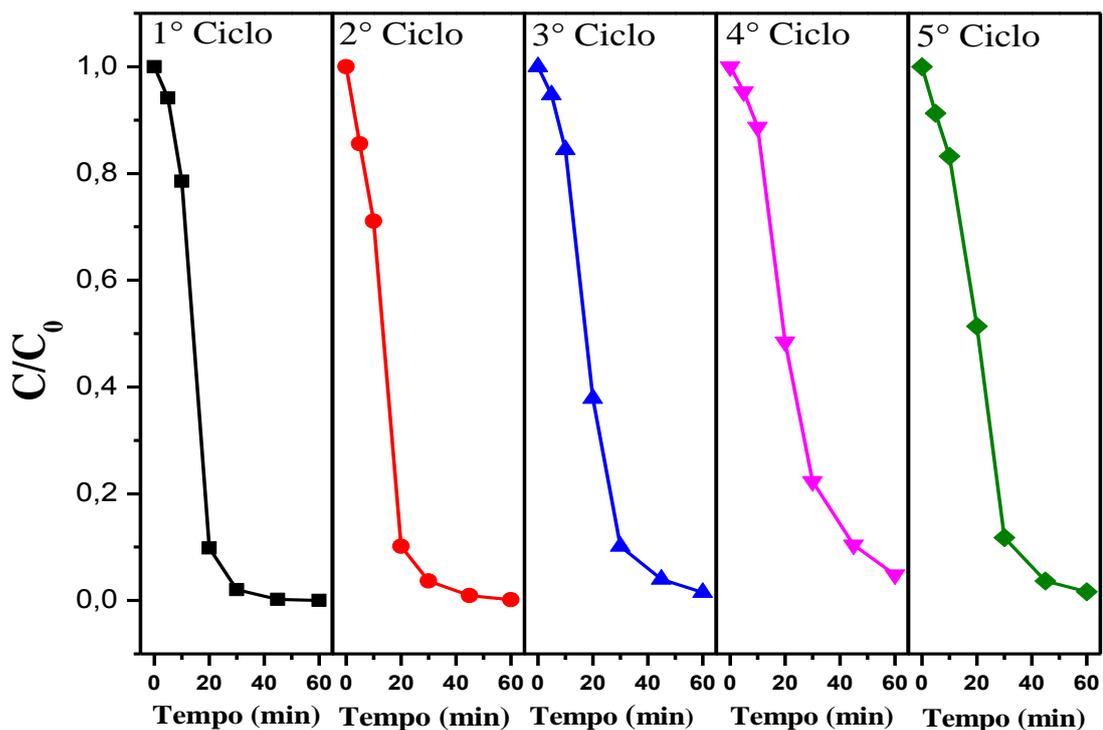


Fonte: A autora

4.5.8 Reutilização do catalisador

A capacidade de reutilização do catalisador SiFe_1Cu na degradação da Rodamina B foi examinada através de 5 ciclos catalíticos (Figura 17). A Tabela 5 mostra a quantidade de metais lixiviados após cada ciclo. Os resultados revelam uma leve diminuição na eficiência do catalisador após cada ciclo, o que é um fenômeno normal nas reações catalíticas (WANG *et al.*, 2016a). A porcentagem de degradação após 30 minutos diminuiu de 98% no 1º ciclo para 88,8% no 5º ciclo. No entanto, as porcentagens de degradação após 1 h de reação foram próximas de 100% em todos os ciclos catalíticos.

Figura 17 – Estudo da reutilização do catalisador SiFe_1Cu



Fonte: A autora

Essa diminuição da atividade catalítica pode estar associada à lixiviação dos metais para a solução como mostrado na Tabela 5. Contudo, o material ainda se mostra promissor, já que, foi capaz de promover a completa degradação do corante em todos os ciclos analisados.

Tabela 5: Concentração de ferro e cobre lixiviado para solução após o reuso do catalisador

	Concentração de ferro (mg L⁻¹)	Concentração de cobre (mg L⁻¹)
1° Ciclo	0,114	0,518
2° Ciclo	0,176	0,536
3° Ciclo	0,167	0,364
4° Ciclo	0,147	0,268
5° Ciclo	0,077	0,198

Fonte: A autora

5 CONCLUSÃO

A síntese de catalisadores contendo ferro e cobre suportados em sílica foi realizada pelo método de coprecipitação, utilizando quitosana como direcionador de poros e forma. Os materiais sintetizados mostraram diferenças nas propriedades físicas e químicas com a incorporação de ferro e impregnação de cobre. Fases cristalinas não foram observadas, devido a matrix de sílica e a alta dispersão do ferro no suporte. Os resultados dos testes catalíticos revelaram que os catalisadores com maiores teores de ferro não foram eficientes na degradação da Rodamina B, pois os metais presentes atuaram como sequestrantes de radicais hidroxil. No entanto, todos os catalisadores tiveram o desempenho melhorado após adição de cobre, provavelmente devido ao efeito sinérgico entre ferro e cobre que resulta na aceleração dos ciclos redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, aumentando a geração de radicais hidroxil e consequentemente a atividade catalítica. O catalisador SiFe_1Cu apresentou melhor desempenho catalítico em relação aos demais, o que pode estar associado ao maior teor de cobre, maior área superficial e maior volume de poros em relação aos outros catalisadores bimetálicos. A degradação da Rodamina B, com o uso deste catalisador, ocorreu predominantemente através da destruição dos anéis aromáticos nos primeiros 10 minutos e através do processo de N-desetilação a partir de 20 minutos. Ademais, o catalisador SiFe_1Cu apresentou boa eficiência catalítica numa ampla faixa de pH, inclusive no pH neutro, e bom desempenho após ser reutilizado em 5 ciclos catalíticos. Uma vez que essas características são extremamente importantes no sentido de superar os problemas referentes ao processo de Fenton homogêneo, o catalisador se mostra bastante promissor como alternativa no tratamento de efluentes.

6 REFERÊNCIAS

- AI, Z. et al. Fe@Fe₂O₃Core-shell nanowires as iron reagent. 1. Efficient degradation of rhodamine by a novel sono-fenton process. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 11, p. 4087–4093, 2007.
- AJMAL, A. et al. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂based photocatalysts: A comparative overview. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 37003–37026, 2014.
- AMETA, R. et al. **Fenton and Photo-Fenton Processes**. P 49–87, 2018.
- AYODHYA, D.; VEERABHADRAM, G. A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection. **Materials Today Energy**, v. 9, p. 83–113, 2018.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.
- CHEN, L. et al. Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 9, p. 3925–3930, 2011.
- CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.
- DE SMIT, E. et al. Local and long range order in promoted iron-based Fischer-Tropsch catalysts: A combined in situ X-ray absorption spectroscopy/wide angle X-ray scattering study. **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 2, p. 244–256, 2009.
- DE SOUSA, A. F. et al. Synthesis of copper on iron/aluminum oxide mesoporous spheres and application on denitrification reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, n. 518, p. 290–296, 2014.
- DE SOUZA, T. N. V. et al. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 662–670, 2018.
- DELLAMATRICE, P. M. et al. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 48, n. 1, p. 25–31, 2017.
- DU, J. et al. Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 132–141, 2016.
- EL HASSANI, K. et al. Enhanced degradation of an azo dye by catalytic ozonation over Ni-containing layered double hydroxide nanocatalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 764–774, 2019.
- GHUGE, S. P.; SAROHA, A. K. Catalytic ozonation of dye industry effluent using mesoporous bimetallic Ru-Cu/SBA-15 catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 125–132, 2018.

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

GOMES, E. C. C. et al. Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 27–33, 2013.

HU, L. et al. Heterogeneous activation of oxone with CoMg/SBA-15 for the degradation of dye Rhodamine B in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, p. 7–18, 2013.

HUANG, Z. et al. Synergistic effects in iron-copper bimetal doped mesoporous γ -Al₂O₃ for Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: Structure, composition, electrochemical behaviors and catalytic performance. **Chemosphere**, v. 203, p. 442–449, 2018.

KADIRVELU, K. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. v. 87, p. 129–132, 2003.

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.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. February, p. 4676–4697, 2018.

KHAN, S. B. et al. Morphological influence of TiO₂ nanostructures (nanozigzag, nanohelics and nanorod) on photocatalytic degradation of organic dyes. **Applied Surface Science**, v. 400, p. 184–193, 2017.

KYUNG, H.; LEE, J.; CHOI, W. Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO₂ suspensions under visible-light illumination. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 2376–2382, 2005.

LAI, W. W. P.; LIN, H. H. H.; LIN, A. Y. C. TiO₂ photocatalytic degradation and transformation of oxazaphosphorine drugs in an aqueous environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 133–141, 2015.

LI, X.; RYKOV, A. I.; WANG, J. Hydrazine drastically promoted Fenton oxidation of bisphenol A catalysed by a Fe^{III}-Co Prussian blue analogue. **Catalysis Communications**, v. 77, p. 32–36, 2016.

LYU, L. et al. Enhanced Fenton-catalytic efficiency by highly accessible active sites on dandelion-like copper-aluminum-silica nanospheres for water purification. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 22, p. 8610–8619, 2016.

MADHAVAN, J. et al. Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocatalysis. **Separation and Purification Technology**, v. 74, n. 3, p. 336–341, 2010.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

- MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.
- MORSHEDI, D. et al. Using protein nanofibrils to remove azo dyes from aqueous solution by the coagulation process. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 112, p. 245–254, 2013.
- MUNOZ, M. et al. 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.
- NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 65, p. 201–222, 2018.
- QING, M. et al. Effect of the zirconia addition manner on the modification of Fe-SiO₂ interaction. **Catalysis Today**, v. 183, n. 1, p. 79–87, 2012.
- RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 10–18, 2009.
- RAYAROTH, M. P.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Photocatalytic degradation of lignocaine in aqueous suspension of TiO₂ nanoparticles: Mechanism of degradation and mineralization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3556–3564, 2018.
- SAFITRI, Y. A.; INDRAWAN, I. W. A.; WINARSIH, S. Rhodamine B induces oxidative stress and cervical epithelial cell proliferation in the uterus. **Toxicology Reports**, v. 2, p. 1434–1436, 2015.
- SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.
- SINGH, S.; PARVEEN, N.; GUPTA, H. Adsorptive decontamination of rhodamine-B from water using banana peel powder: A biosorbent. **Environmental Technology and Innovation**, v. 12, p. 189–195, 2018.
- SONG, S. et al. Degradation of p-nitrotoluene in aqueous solution by ozonation combined with sonolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1–2, p. 532–537, 2007.
- SUBRAMANIAN, G.; MADRAS, G. Remarkable enhancement of Fenton degradation at a wide pH range promoted by thioglycolic acid. **Chemical Communications**, v. 53, n. 6, p. 1136–1139, 2017.
- SUN, J. H. et al. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 680–683, 2009.
- SUO, H. et al. A comparative study of Fe/SiO₂Fischer-Tropsch synthesis catalysts using tetraethoxysilane and acidic silica sol as silica sources. **Catalysis Today**, v. 183, n. 1, p. 88–95, 2012.

SUSLICK, K. S. et al. Acoustic cavitation and its. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 357, n. 1927, p. 335–353, 1999.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TORRES-PALMA, R. A.; SERNA-GALVIS, E. A. Sonolysis. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. p 177–213, 2018.

WANG, J. et al. Iron-copper bimetallic nanoparticles supported on hollow mesoporous silica spheres: The effect of Fe/Cu ratio on heterogeneous Fenton degradation of a dye. **RSC Advances**, v. 6, n. 59, p. 54623–54635, 2016a.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762–787, 2016b.

WANG, Q. et al. Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO₂ and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation. **Langmuir**, v. 24, n. 14, p. 7338–7345, 2008.

WANG, Y. et al. Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 35–43, 2011.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review.

YILLENG, M. T. et al. Batch to continuous photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ and Au-Pd nanoparticles supported on TiO₂. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6382–6389, 2018.

ZHANG, X. et al. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 251–262, 2014.

ZHU, Z. et al. Effect of polymeric matrix on the adsorption of reactive dye by anion-exchange resins. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 62, p. 98–103, 2016.