



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA PLENA

WERLEN PASSOS DOS SANTOS

**ESTUDO MULTIVARIADO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE USANDO UM CATALISADOR MAGNETIZAÇÃO
ESPONTÂNEA EM TEMPERATURA AMBIENTE**

São Luís – MA

2022

WERLEN PASSOS DOS SANTOS

**ESTUDO MULTIVARIADO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE USANDO UM CATALISADOR MAGNETIZAÇÃO
ESPONTÂNEA EM TEMPERATURA AMBIENTE**

Trabalho de conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do grau em Química Licenciatura Plena.

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento.

São Luís – MA

2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

PASSOS DOS SANTOS, WERLEN.

ESTUDO MULTIVARIADO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE USANDO UM CATALISADOR MAGNETIZAÇÃO
ESPONTÂNEA EM TEMPERATURA AMBIENTE / WERLEN PASSOS DOS
SANTOS. - 2022.

42 f.

Orientador(a): Ulisses Magalhães Nascimento.
Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade
Federal do Maranhão, SÃO LUIS, 2022.

1. Fenton Heterogêneo. 2. Magnetita. 3. Rodamina B.
I. Magalhães Nascimento., Ulisses. II. Título.

WERLEN PASSOS DOS SANTOS

**ESTUDO MULTIVARIADO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNIO NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE USANDO UM CATALISADOR MAGNETIZAÇÃO
ESPONTÂNEA EM TEMPERATURA AMBIENTE**

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento. (Orientador)

Departamento de Química – UFMA

Prof.^a Dr.^a. Jaciene Jesus Cardoso Rocha

Departamento de Tecnologia Química – UFMA

Prof. Dr Jonas Batista Reis

Programa Ensinar – UEMA

*“Dedico este trabalho a minha mãe Maria de Jesus Passos
Ao meu pai João Wilson Rodrigues dos Santos (in memoriam) e ao meu avô Domingos Fábio
dos Santos (in memoriam), que me ensinaram como erguer das adversidades da vida e os
maiores incentivadores desde o início”*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela saúde proteção e benção em todos os instantes da minha vida, que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha carreira estudantil, e não somente nestes anos como universitário, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Aos meus pais Maria de Jesus Passos e João Wilson Rodrigues dos Santos (*In memoriam*) que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida e sempre batalharam para me torna uma pessoa melhor, aos irmãos José Carlos, Wellington, Werlingson, Wallas, Melryanne e Marília.

A minha esposa Danielle Leal Maia e ao meu filho João Daniel que faz eu não desistir nunca.

Ao meu avô *in memoriam* Domingos Fabio dos Santos

A todos os familiares pelo o incentivo e apoio.

A minha amiga Aline de Lourdes

Ao meu orientador Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento. (Orientador) pela orientação, dedicação, paciência e incentivo que tornaram possível a conclusão desta monografia.

A todos os professores do curso de Química que foram tão importantes na minha vida acadêmica.

Ao professor Hildo Antônio dos Santos Silva pela orientação, atenção durante o curso.

Agradeço aos meus amigos (as) Igor (Coordenação de Química), Jonas Batista, Alicya Abdala, Antônio Carlos Rosa Jr.

Ao Diretório Acadêmico de Química e Atlética Alquimia.

RESUMO

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 são uma alternativa para degradação de tais poluentes, entre os quais podemos destacar o processo Fenton, que utilizam ferro como catalisador e/ou um segundo metal para o processo catalítico. Devido à simplicidade, cinética rápida e baixo custo, os processos Fenton têm sido bastante utilizados na degradação de poluentes orgânicos. No processo Fenton heterogêneo, as reações entre as espécies de ferro e o peróxido de hidrogênio ocorrem na superfície de um catalisador sólido em solução aquosa, onde apresentam vantagens, como a possibilidade de reação em meio próximo da neutralidade, sem a necessidade de separação de ferro residual, ou neutralização da solução final. Os radicais hidroxila são gerados através da irradiação UV sobre óxidos de ferro, a partir da transferência eletrônica. O corante Rodamina B foi utilizado como poluente modelo no processo de degradação. A partir do planejamento experimental avaliou-se a atividade catalítica da magnetita, onde se observou a eficiência no processo de degradação do poluente Rodamina B. O ajuste de pH foi importante para evitar que íons férricos e os próprios poluentes de efluente complexem entre si, inibindo a formação de Fe^{+2} através da redução do Fe^{+3} e ainda a decomposição de H_2O_2 . A degradação via processo fenton heterogêneo, do corante rodamina B a partir da solução aquosa utilizando a magnetita como catalizador. Após o processo de reação do fenton heterogêneo na faixa escolhida para a degradação do corante os experimentos possibilitaram a degradação de acima de 905 do poluente modelo.

Palavra-chave: Rodamina B, Magnetita, Fenton Heterogêneo.

ABSTRACT

Conventional treatments, such as filtration and coagulation, are not capable of treating water contaminated with non-biodegradable pollutants like most dyes. Advanced Oxidative Processes are an alternative for the degradation of such pollutants, among which we can highlight the Fenton process, which uses iron as a catalyst and/or a second metal for the catalytic process. Due to simplicity, fast kinetics and low cost, Fenton processes have been widely used in the degradation of organic pollutants. In the heterogeneous Fenton process, the reactions between the iron species and the hydrogen peroxide occur on the surface of a solid catalyst in aqueous solution, where they have advantages, such as the possibility of reaction in a medium close to neutrality, without the need for iron separation, residual, or neutralization of the final solution. Hydroxyl radicals are generated by UV irradiation on iron oxides, from electron transfer. Rhodamine B dye was used as a model pollutant in the degradation process. From the experimental design, the catalytic activity of magnetite was evaluated, where the efficiency in the degradation process of the pollutant Rhodamine B was observed. The pH adjustment was important to prevent ferric ions and the effluent pollutants themselves from complexing with each other, inhibiting the formation of Fe^{+2} through the reduction of Fe^{+3} and also the decomposition of H_2O_2 . Degradation via heterogeneous fenton process of rhodamine B dye from aqueous solution using magnetite as a catalyst. After the heterogeneous fenton reaction process in the chosen range for the dye degradation, the experiments allowed the degradation of above 90% of the model pollutant.

Keywords: Rhodamine B, Magnetite, Heterogeneous Fenton.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Corante ácido violeta.	15
Figura 2: Fenazina (corante básico). Fonte: Merck Milipore® No. CAS: 92-82-0	15
Figura 3: Corante vermelho reativo 194 (CAS 23354-1).....	16
Figura 4: Corante Vermelho Congo(corantedireto) (CAS00573-58-0).	16
Figura 5: Corante Sulfuroso Black1(corante sulfuroso)	17
Figura 6: Corante preto reativo 5 (corante azo).....	18
Figura 7: Corante pré-metalizado contendo cromo como centro metálico	19
Figura 8: Estrutura da Rodamina B.	19
Figura 9: Estruturas da N-desetilação da degradação da RhB e máximos de absorção	Erro!
Indicador não definido.0	
Figura 10: Unidade Reacional	29
Figura 11: Partículas de Magnetita.....	32
Figura 12: Mobilidade eletroforetica do catalisador.....	33
Figura 13: Gráfico de Pareto	34
Figura 14: Avaliação do efeito catalítico.....	36
Figura 15: Efeitos dos ciclos de reciclagem do catalisador.	37

NENHUMA ENTRADA DE ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES FOI ENCONTRADA.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Características Gerais do corante Rodamina B	19
Tabela 2: Reações do Processo Fenton.....	23
Tabela 3: Reações do Processo Fenton Heterogêneo.	24
Tabela 4: Planejamento fatorial 2^3	30
Tabela 5: Percentagem de degradação de Rh B	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO TEÓRICA	13
2.1 Poluição Ambiental: Contaminantes Orgânicos em água	13
2.2 Corantes	14
2.3 Rodamina B	19
2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA's)	21
2.5 Processo Fenton	22
2.6 Processo Fenton Heterogêneo	23
2.7 Efeito do pH	25
2.8 Efeito de Concentração	25
2.9 Magnetita (Fe₃O₄)	26
2.10 Peroxido de Hidrogênio (H₂O₂)	26
3 OBJETIVOS	28
3.1 Objetivo Geral	28
3.2 Objetivo Específicos	28
4 PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1 Materiais e Reagentes	29
4.2 Metodologia	29
<i>4.2.1 Teste da Atividade Fotocatalítica</i>	29
<i>4.2.2 Avaliação dos Efeitos Catalíticos dos Componentes do Processo Fenton (Fe₃O₄, H₂O₂, UV)</i>	31
<i>4.2.3 Estudo dos Ciclos de Reciclagem do Catalisador (Fe₃O₄)</i>	31
5 RESULTADOS E DISCURSÃO	32
5.1 Caracterização das Nanopartículas da Magnetita	32
5.2 Teste da Atividade Fotocatalítica	33
5.3 Avaliação dos Efeitos Catalíticos dos componentes do processo Fenton	35
5.4 Estudo dos Ciclos de Reciclagem do Catalisador	36
6 CONCLUSÃO	38
REFERENCIAS	39

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são utilizados em diferentes indústrias como têxteis, plásticos, borrachas, couro, cosméticos e papel, resultando numa intensa produção de efluentes com componentes altamente tóxicos de sério impacto ambiental. Dentre estas, as industriais têxteis produzem, durante a etapa de tingimento, efluentes com coloração persistente e quando não tratados adequadamente elevam o nível de contaminação das águas naturais, uma vez que a presença de corantes é facilmente percebida e interfere na passagem da radiação solar, prejudicando o processo de fotossíntese (GUARATINI, 2000; DURÁN-JIMÉNEZ et al., 2014).

As contaminações e a ocorrência de acidentes ambientais têm intensificado as buscas por novas tecnologias e materiais que sejam mais eficientes quanto a remoção dos poluentes. As tecnologias ditas tradicionais têm uma série de desvantagens onde quase todas apenas transferem o poluente da fase aquosa para outra (arraste com o ar ou a vapor, carvão ativado, etc.), de forma que a poluição continua a existir. Dentre os diversos corantes orgânicos utilizados na indústria, deve-se destacar o azul de metileno, o índigo de carmin, o verde de malaquita, o vermelho congo e a rodamina B devido a sua alta quantidade aplicada e/ou a sua toxicidade (COSTA, 2009).

Têm-se estudado, em substituição de transferência de fase, os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes os quais baseiam-se na geração do radical hidroxila, agente oxidante cujo o potencial só é menor que a do Iodo. Os processos oxidativos avançados se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (TARR, 2003).

A característica comum de todos os POA's é o uso dos radicais livres reativos, principalmente os radicais hidroxila, que podem ser gerados por vários métodos, incluindo processos com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), ou reações induzidas pela luz (TARR, 2003; OLIVER et al, 2000).

No processo Fenton heterogêneo, as reações entre as espécies de ferro e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ocorrem na superfície de um catalisador sólido em solução aquosa, onde apresentam vantagens, como a possibilidade de reação em meio próximo da neutralidade, sem a necessidade de separação ferro residual, ou neutralização da solução final, além ferro do catalisador não apresentar problemas de complexação na amostra efluentes (He

et al., 2016). Esse processo 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.

Também foi verificado que os radicais hidroxila são gerados através da irradiação UV sobre óxidos de ferro, a partir da transferência eletrônica. Os radicais $\cdot\text{OH}$ possuem poder de oxidação sobre a matéria orgânica, por possuir alto potencial elétrico $E^\circ = 2,80 \text{ V}$. Vem decorrer disso diversos estudos vêm apontando seu alto poder de degradação de matéria orgânica. Neste trabalho, a magnetita será utilizada como catalisador para reações de Fenton heterogêneo na degradação do corante Rodamina B.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Poluição Ambiental: Contaminantes Orgânicos em água

A água é um dos recursos naturais mais importante do planeta, cobre aproximadamente 70% da superfície terrestre e, as propriedades deste líquido e seus vapores controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra. O volume total é estimado em 1,34 bilhões de km³, mas somente 0,77% correspondem à água doce, sendo que boa parte se encontra congelada nos polos ou armazenada em depósitos subterrâneos (AHMED et al, 2017).

O descarte de um efluente em um corpo receptor deve se enquadrar em padrões estabelecidos por um órgão ambiental. No Brasil, existem vários órgãos que estabelecem limites para o descarte de efluentes em corpos hídricos como, por exemplo, as Legislações Ambientais Federais, Estaduais e ainda as Municipais com a definição de diversos parâmetros para o descarte desses efluentes. As Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) não são eficientes na remoção destes compostos e a contaminação se torna ainda mais preocupante já que estes efluentes são lançados diretamente em rios provocando a contaminação das águas superficiais (BAUTITZ, 2006).

Com o avanço industrial e o crescimento populacional, a preocupação com a qualidade das águas cresceu bastante. Muitos dos poluentes encontrados nos meios hídricos são provenientes dos descartes do refino de petróleo, indústrias carboníferas, de processamento têxtil, derramamentos acidentais, entre outros (GRASSI et al, 2011).

Dentre as atividades industriais, o setor têxtil tem se destacado pelo seu alto grau poluidor, por meio de corantes provenientes das etapas de tingimento e que são descartados após o tratamento biológico, com uma intensa coloração. O forte grau de coloração pode ser interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios provocando alterações na biota aquática (CERON-RIVERA et al., 2004).

As contaminações e a ocorrência de acidentes ambientais têm intensificado as buscas por novas tecnologias e materiais capazes de degradar totalmente estas moléculas. Dentre os diversos corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil, deve-se destacar o azul de metileno, o índigo de carmin, o verde de malaquita, o vermelho congo e a rodamina B devido a sua alta quantidade aplicada e/ou a sua toxicidade (COSTA, 2009).

Além dos corantes, vários tipos de fármacos tais como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, anti-inflamatórios, têm sido detectados em esgoto doméstico, em

efluentes, solos e águas naturais, o que pode representar um possível problema para a saúde humana e o ambiente. Esses compostos são considerados “contaminantes emergentes” já que não se tem clareza da extensão de seus efeitos negativos e ainda não são controlados por leis ou regulamentos. A ocorrência de fármacos residuais no esgoto doméstico e águas naturais é assunto de relevância internacional. Pesquisas demonstram que estes fármacos e seus metabólitos estão presentes em ambientes aquáticos em vários locais do mundo (BILA; DEZOTTI, 2007).

2.2. Os Corantes

Os corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução, os quais se fixam de alguma forma em um substrato. As principais características que são desejáveis nos corantes são a de serem estáveis à luz, apresentarem uma distribuição uniforme, propiciarem um alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem. Essas características essenciais aos corantes somente foram conseguidas com o surgimento dos corantes sintéticos. Atualmente, todos os corantes e pigmentos comerciais são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos orgânicos (Carreira, 2006).

As estruturas desses corantes são compostas por dois grupos: os auxócromos e os cromóforos. Os auxócromos apresentam grupos constituintes doadores e receptores de elétrons com a função de fixar a cor no substrato, como por exemplo, CO, NO₂, OH⁻, OCH₃ e NCH₃. Já os cromóforos são responsáveis pela cor e se caracterizam pela presença de sistemas com ligações duplas conjugadas, sendo os mais comuns: C=C, C=N⁻, C=O e -N=N⁻ (HASSEMER, 2006).

A classificação dos corantes está relacionada à estrutura química e o tipo de interação com o substrato. Dentre as classificações temos: ácidos, básicos, reativos, diretos, sulfurosos, azoicos, pré metalizado (CATANHO et. al., 2006).

- **Corantes Ácidos**

São corantes que possuem grupos sulfônicos (-SO₃H e -SO₂H) em sua estrutura, que são ionizáveis e tornam o corante com grande solubilidade em água. São compostos solúveis em água e tingem diretamente fibras proteicas e poliamídicas (GUARANTINI & ZANONI, 2000). A estrutura química de um corante ácido está apresentada na Figura 1.

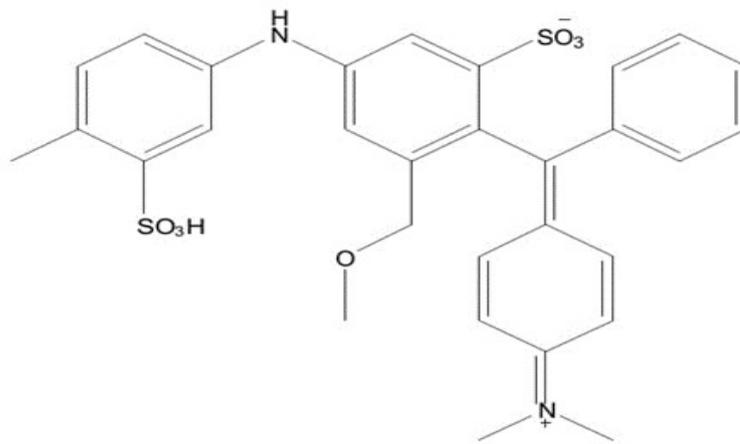


Figura 1: Corante ácido violeta. Fonte:(GUARANTINI & ZANONI,2000).

- **Corantes Básicos**

Estes corantes possuem um grupo amino (-NH₂) ou nitrogênio, que são protonáveis e, por isto, estes corantes também são conhecidos como catiônicos. Eles apresentam toxicidade dependendo da presença de alguns grupos ou funções como, por exemplo, a benzidina, também chamada pelo nome sistemático de 4,4 - diaminodifenil. Como características, estes corantes possuem: alta solubilidade em água, cores fortes e são utilizados para tingir substratos acrílicos (HASSEMER, 2006). A estrutura química de um corante básico está apresentada na Figura 2.

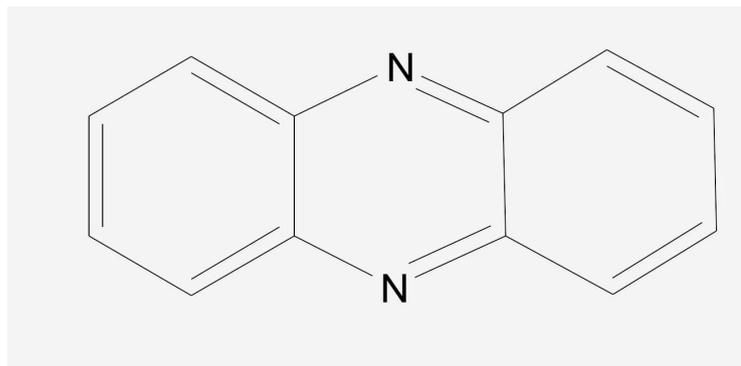


Figura 2: Fenazina (corante básico). Fonte: Merck Milipore® No. CAS: 92-82-0

- **Corantes Reativos**

Estes corantes apresentam grupos bastante reativos, que são capazes de formar ligações químicas estáveis com grupos amino, tiol e/ou hidroxila presentes nas fibras do tecido. Apresentam como principal característica a alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra (GUARANTINI &

ZANONI, 2000). Os corantes reativos recebem este nome pela capacidade de formarem ligações covalentes com as fibras, sendo a classe de corante mais utilizada no mundo (KUNZ et al., 2002). A estrutura química de um corante reativo está apresentada na Figura 3.

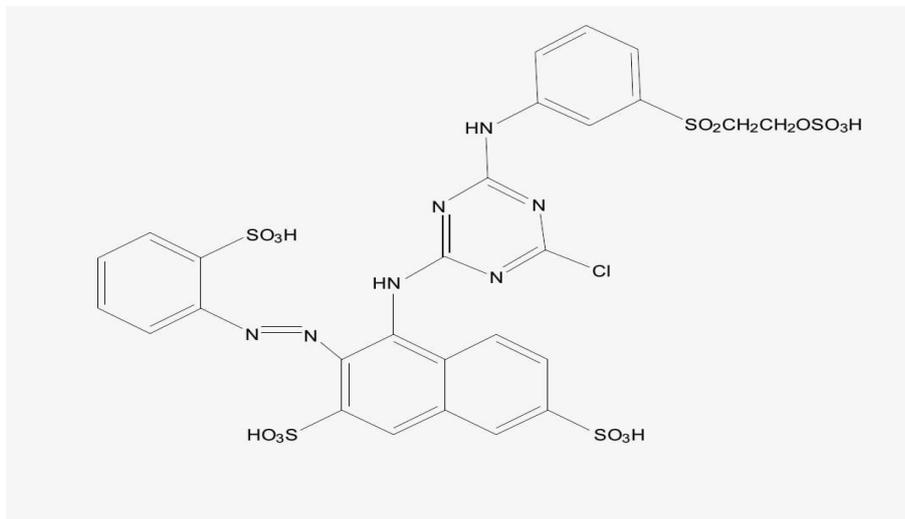


Figura 3: Corante vermelho reativo 194 (CAS 23354-1)

- **Corantes Diretos**

São grupos de corantes caracterizados como solúveis em água, com capacidade para tingir fibras de celulose como algodão e viscose, devido às interações de van der Waals. Estes corantes são constituídos por mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos. A estrutura química de um corante direto está apresentada na Figura 4. (KUNZ et al., 2002)

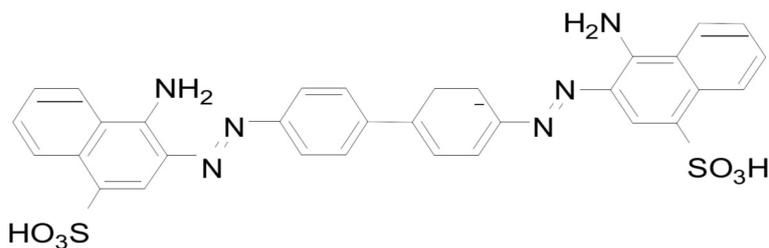


Figura 4: Corante Vermelho Congo (corante direto) (CAS00573-58-0)

- **Corantes Sulfurosos**

Os corantes sulfurosos é uma classe de corantes que, após aplicação, são compostos macromoleculares caracterizados por pontes dissulfetos ou polissulfetos entre anéis aromáticos, sendo insolúveis em água. Os corantes sulfurosos necessitam de uma

redução em banho alcalino para solubilização. Depois de reduzidos, possuem as mesmas propriedades dos corantes diretos, ou seja, tingem as fibras celulósicas estabelecendo ligações de hidrogênio e geram um efluente extremamente poluente (ROSA et al., 2010). A estrutura de um corante sulfuroso está representada na Figura 5.

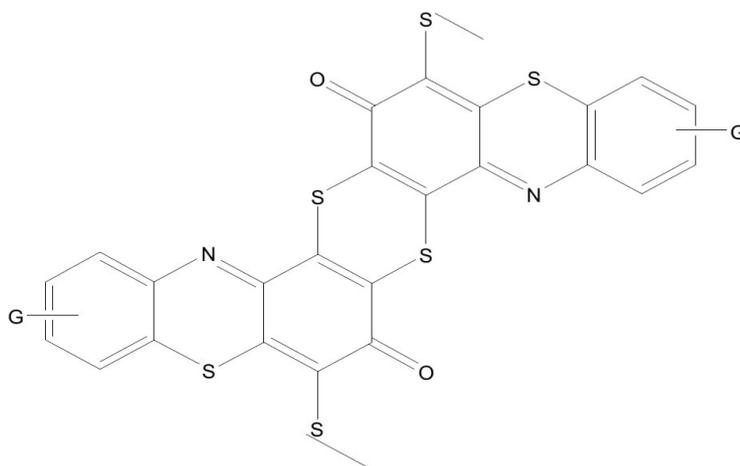


Figura 5: Corante Sulfuroso Black 1 (corante sulfuroso) (CAS 3204.1919). (ZOLLINGER, 1991)

- **Corante Azóico**

Os corantes azoicos são compostos orgânicos sintéticos. São utilizados em cartuchos de impressão, brinquedos, alimentos, medicamentos e na indústria têxtil. Seu estudo é justificado pela sua difícil remoção no tratamento de efluentes, além de serem compostos de elevada solubilidade em água. As características destes corantes são a cor intensa e a ligação dupla entre dois nitrogênios, os quais podem se ligar a grupos benzênicos e naftênicos da estrutura do corante (SUN et al., 2009). A estrutura de um corante azo está apresentada na Figura 6.

Devido à sua estabilidade química e versatilidade, os corantes azoicos são a classe mais importante de corantes orgânicos sintéticos utilizados na indústria química, destacando-se a indústria têxtil. Dentre as características de sua utilização estão: tingimento de alto padrão de fixação e elevada resistência contra a luz e umidade (SUN et al., 2009). Os azo corantes são pouco biodegradáveis e o processo envolvendo lodo ativado é ineficiente para sua remoção. Outros tratamentos têm sido estudados e testados, como por exemplo, carvão ativado e coagulação por agente químico, mas estes tratamentos apenas transferem o corante da água para o sólido, sem que haja a destruição do contaminante (HASSEMER, 2006).

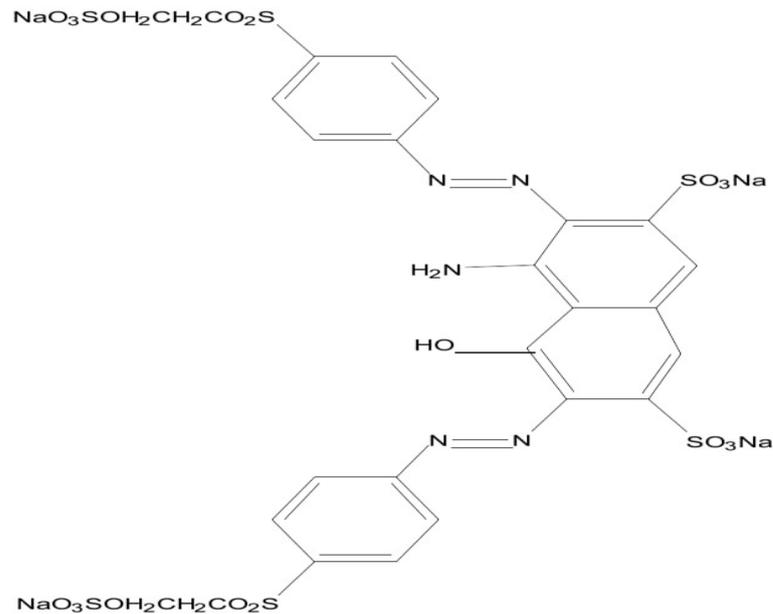


Figura 6: Coranteativo 5 (coranteativo). Fonte: (LUCAS&PERES,2006)

- **Corantes Pré- Metalizados**

São úteis principalmente para tintura de fibras proteicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras proteicas. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito (HASSEMER, 2006). A Figura 12 ilustra um possível corante pré-metalizado cujo centro metálico é o cromo.

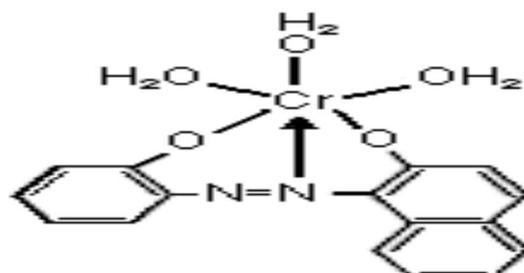


Figura 7: Corante pré-metalizado contendo cromo como centro metálico.

2.3. 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 8, se destaca como corante modelo devido a sua forte absorção na região do visível ($\epsilon = 106000 \text{ cm}^{-1} \text{ molL}^{-1}$) 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 álcoois, e é empregada em diversas indústrias como a indústria têxtil, de papel, plástico, tintas etc. (HU et al., 2013).

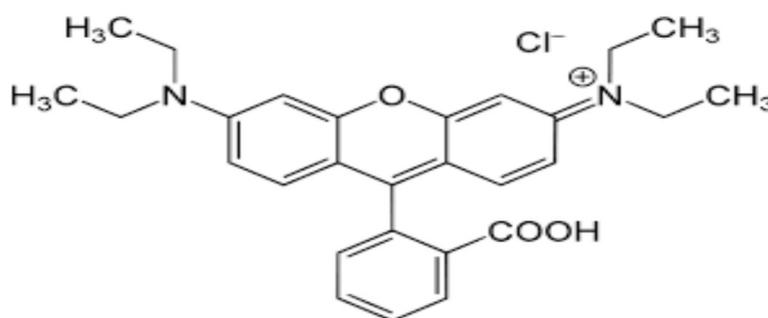


Figura 8: Estrutura da Rodamina B

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

Número Genérico	Cl 45107*
Grupos Cromóforos	-C=C-/Anel quinoide
Massa Molar	479,02gmol ⁻¹
Formula Química	C ₂₀ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe de Ionização	Básico
Classe Química	Xanteno

Cl* = Número de classificação em português

Tabela 1: Características Gerais do corante Rodamina B.

A via de degradação da rodamina B pode ser acompanhada pela alteração espectral da banda de absorção principal. Deste modo existem duas vias de degradação da rodamina B: a clivagem na estrutura do cromóforo conjugado e a N-desetilação. Quando ocorre a clivagem não há mudança na posição da banda principal e, observa-se apenas uma diminuição de intensidade. Enquanto a via em que ocorre N-desetilação, a posição de absorção da principal banda sofre um deslocamento para menores comprimentos de onda (blue-shift), como mostrado na Figura 9 (FAN, Y et al, 2016; BEZERRA, 2016).

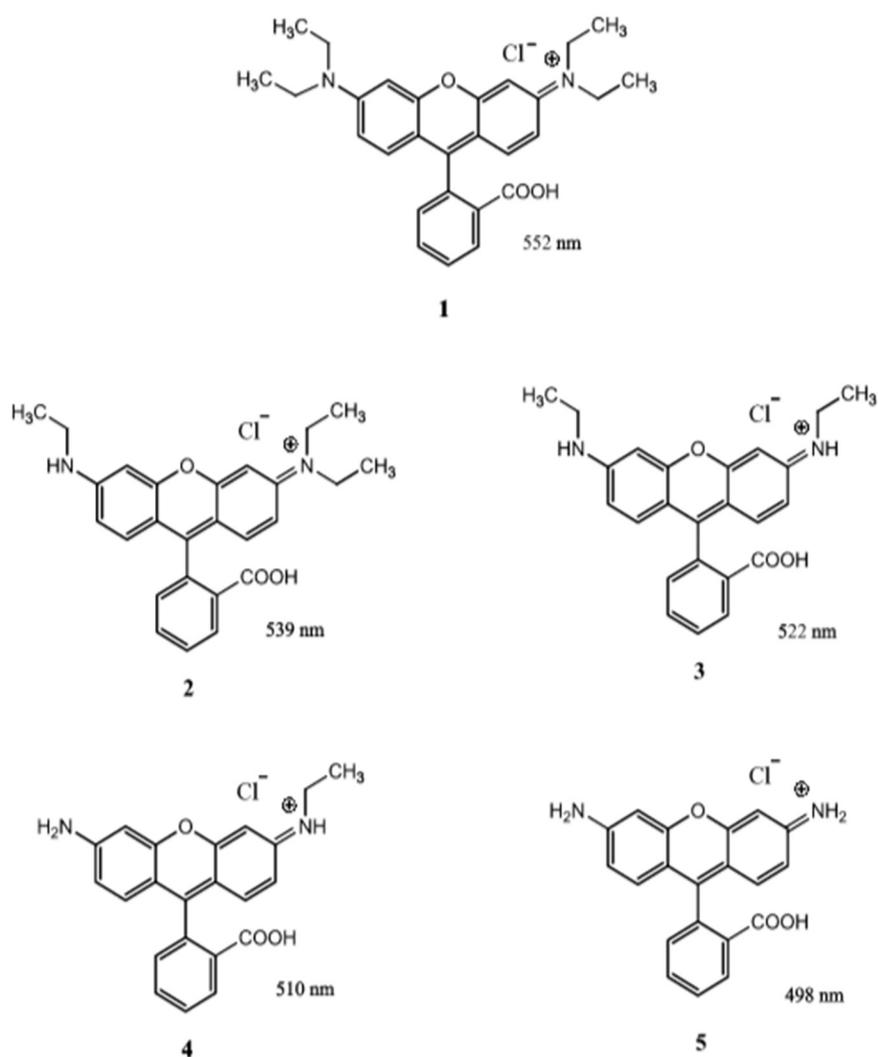


Figura 9: Estruturas da N-desetilação da degradação da RhB e máximos de absorção (QI, P et al, 2014)

Os produtos provenientes obtidos na degradação da rodamina B são representados pela estrutura 1 (552 nm) e, as moléculas de trietil-rodamina (539 nm) (2), dietil-rodamina (522 nm) (3), N-etil-rodamina (510 nm) (4) e rodamina (498 nm) (5) (BEZERRA, 2016)

Segundo Oi a rodamina B apresenta toxicidade e de desenvolvimento carcinogenicidade, Neurotoxicidade e toxicidade crônica, esse tipo de molécula apresenta elevada estabilidade, característica essa que causa enorme preocupação com sua presença em ambientes aquáticos. Portanto a crescente demanda por novas métodos que se baseiam na degradação desses poluentes visando torna-los em substancias inofensivas a natureza que tem aumentado bastante. Diante disso, os processos oxidativos avançados (POA's) tem recebido bastante atenção (FAN, Y et al, 2016).

2.4. Processos Oxidativos Avançados (POA's)

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. 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).

Dentre tantos processos de tratamento de efluentes, os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária. Eles se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (TARR, 2003).

Os processos oxidativos avançados são baseados na geração de radicais altamente reativos como hidroxil ($\text{OH}\cdot$), superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), peroxil ($\text{OOH}\cdot$) e sulfato ($\text{SO}_4\cdot^-$) (HU et al., 2013), como promotores do processo de degradação. O radical hidroxil é o mais importante, pois é um forte agente oxidante (E° oxidação = + 2,8 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, 2009). Alguns processos Oxidativos avançados (POA's) incluem fotocatalise, processo de Fenton e tipo Fenton, ozonização e sonólise (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

As principais vantagens dos POA's são:

- Transformam quimicamente o contaminante;
- Mineralização completa;
- Não geram lodo;
- São uteis para contaminantes refratários, os quais resistem ao tratamento por outros métodos;
- Úteis para degradação de poluentes de baixa concentração (na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$);
- Melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Diminuem a concentração de compostos formados por pré tratamentos alternativos, como desinfecção;
- Consumem menos energia que outros métodos de tratamento, na maioria dos casos;
- Eliminam efeitos adversos provocados por desinfetantes e oxidantes, como o cloro na saúde humana.

Os agentes oxidantes mais utilizados são H_2O_2 , O_2 e O_3 , enquanto os processos que utilizam dióxido de titânio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) mais o que utiliza ferro, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). São tidos por autores como promissores no tratamento de águas contaminadas por ação dos radicais hidroxila (ARSLAN-ALATON et al., 2009).

2.5. Processo Fenton

O processo de Fenton é considerado o método mais eficaz, sendo energeticamente eficiente e economicamente viável, para o tratamento de compostos recalcitrantes. 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).

Os radicais hidroxila são oxidantes fortes que podem remover um elétron de substâncias presentes em solução aquosa para formar o ânion hidróxido, já que possui um potencial padrão de redução muito superior ao dos oxidantes convencionais ($E^0 = 2,73 \text{ V}$). Também podem ganhar um átomo de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos para compensar seu átomo ausente (Mirzaei et al., 2017).

No caso da reação de Fenton sob irradiação (processo foto-fenton), os aquocomplexos de ferro são excitados por uma fonte de excitação suficientemente energética

para promover a transferência de carga de ligante-metal, onde ocorre a redução de Fe³⁺ para Fe²⁺ e a formação do radical hidroxila HO•. Conseqüentemente, o íon ferroso recém-formado reagirá com o peróxido de hidrogênio presente na solução para dar lugar à reação de Fenton, formando-se assim um ciclo regenerando o íon férrico onde a etapa limitante é reação 2 (Nogueira et al., 2007).

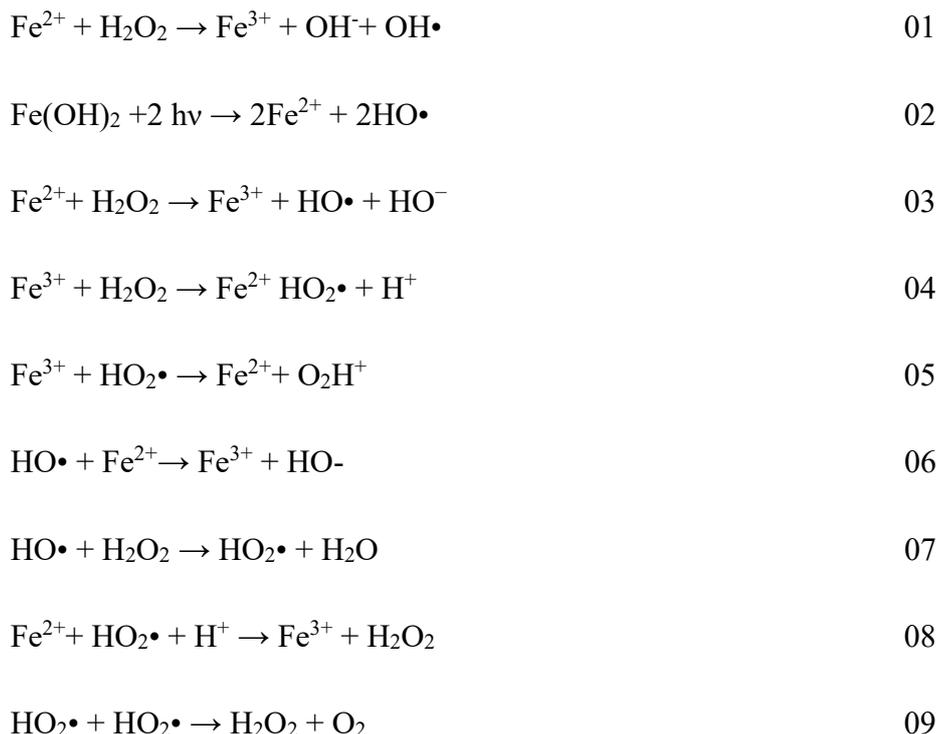


Tabela 02: Outras reações que podem acontecer no meio (3 a 9)

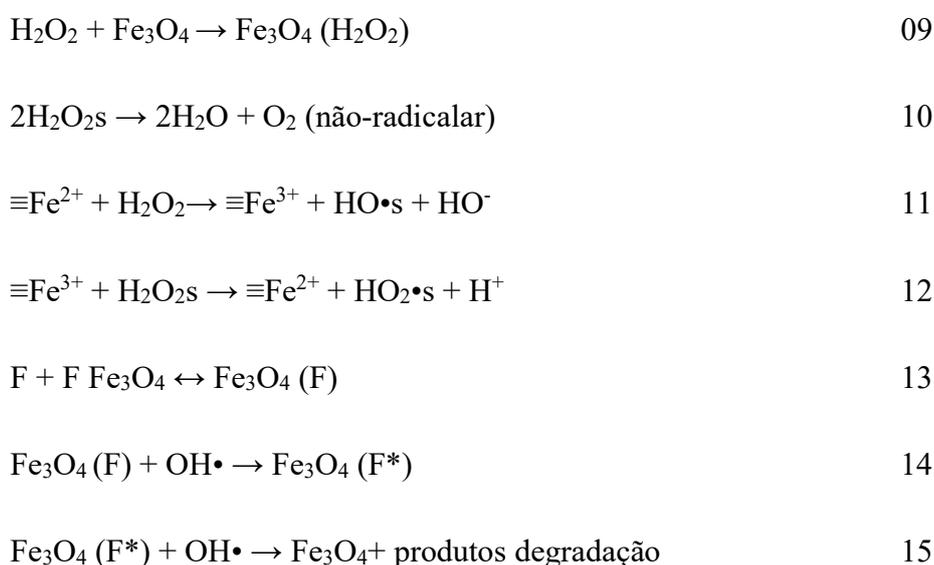
2.6. Processos Fenton Heterogêneo

No processo Fenton heterogêneo, as reações entre as espécies de ferro e o peróxido de hidrogênio ocorrem na superfície de um catalisador sólido em solução aquosa. Este processo apresenta vantagens, como a possibilidade de reação em meio próximo da neutralidade, sem a necessidade de separação de ferro residual, ou neutralização da solução final, além de o ferro do catalisador não apresentar problemas de complexação na amostra de efluentes (He et al., 2016).

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. Três possíveis mecanismos podem ocorrer: (i) quimissorção de contaminantes na superfície dos

catalisadores; (ii) reação do peróxido de hidrogênio com ferro lixiviado livre em solução; (iii) reação do peróxido de hidrogênio com as espécies de ferro na superfície dos catalisadores e sua decomposição em radicais hidroxila (Rahim et al., 2015).

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.



F = Fármaco Ativos; F* = intermediários; s = adsorvido

Tabela 03: Sun et al. (2013) propõem as seguintes reações para o processo Fenton Heterogêneo mediado por nanopartículas de Fe_3O_4 :

Vários materiais têm sido avaliados como catalisadores para o processo Fenton heterogêneo como os minerais de ferro, incluindo magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha -Fe_2O_3$), goetita ($\alpha -FeOOH$) e maghemita ($\gamma -Fe_2O_3$) (Rahim et al., 2014), que são componentes comuns do solo. Estes podem servir como material ambientalmente benigno com capacidade para a remoção de contaminantes. Esses óxidos de ferro e partículas de ferro revestidas apresentam uma atividade catalítica para superar os problemas associados ao Fenton homogêneo, o que tem ganhado cada vez mais atenção, para o desenvolvimento de um suporte para catalisadores Fenton heterogêneos, tais como argilas pilarizadas, carvão ativado, alumina e zeólitas (Mirzaei et al., 2017).

Além disso, o uso de material microporoso como suporte de catalisador em processos Fenton ou tipo Fenton é uma abordagem promissora devido à possível associação de efeitos entre oxidação e adsorção. A incorporação de nanopartículas de óxido de ferro em suportes como carvão ativado, reduz a forte tendência de aglomeração de nanopartículas devido a interações inter-partículas (Mirzaei et al., 2017).

2.7. Efeito do pH

Segundo Mills et alii (1993) e Gálvez et alii (2001), um processo oxidativo avançado pode sofrer alteração em função do pH por uma série de motivos: ele pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência.

Entretanto, segundo Vohra e Davis (1993), mesmo havendo várias razões para a taxa de reação depender do pH, a mais importante é a mudança nas propriedades dos substratos orgânicos a serem degradados. Este efeito é notado para alguns compostos orgânicos, enquanto que para outros não, por exemplo para o tolueno que apresenta a mesma taxa de oxidação em pH 3,7 e 9. Além disso acrescentar que para as reações de fenton o pH em torno de 3-4 é fundamental para a eficiência do processo.

2.8. Efeito da Concentração

Geralmente se observa que a taxa de degradação aumenta com a elevação da concentração de contaminante até certo nível. Depois dele, um aumento da concentração deste contaminante leva à redução da taxa degradação (RAUF; ASHRAF, 2009).

A taxa de degradação está relacionada com a eficiência de formação de espécies ativas sobre a superfície do catalisador e a interação entre essas espécies formadas com as moléculas do poluente. Havendo afinidade eletrostática entre o catalisador e as moléculas do poluente, em concentrações elevadas do poluente, as reações entre espécies ativas e as moléculas deste poluente podem ser intensificadas. Em contrapartida, a energia luminosa pode ser absorvida predominantemente pelas moléculas do contaminante, em detrimento das partículas do catalisador, reduzindo assim a eficiência do processo fotocatalítico (KONSTANTINOU; ALBA-NIS, 2004; GAYA; ABDULLAH, 2008).

2.9. Magnetita (Fe₃O₄)

A magnetita (Fe₃O₄) é o mineral encontrado na natureza mais magnético existente na Terra e, devido a essa propriedade foi utilizado na fabricação de bússolas. O nome magnetita é derivado da região em que a mesma era encontrada na Grécia antiga, a região de Magnésia. Teve sua estrutura cristalina estabelecida em 1915, sendo um dos primeiros minerais estudados por difração de raios-X (DRX) (CULLITY et al, 2018).

A magnetita ganhou considerável atenção no processo Fenton, em relação a outros óxidos de ferro devido às suas características únicas: (i) presença de Fe (II) em sua estrutura, o que melhora a produção de radicais hidroxila pela reação de Fenton; (ii) alta atividade catalítica devido aos cátions octaédricos que estão na superfície do cristal; (iii) seu fácil manuseio e subsequente separação devido ao seu magnetismo; (iv) possibilidade de aumento da atividade catalítica devido à substituição isoestrutural de Fe (II) por diferentes metais de transição de estado de oxidação II; e (v) maior mobilidade de elétrons em sua estrutura espinélio (Rahim et al., 2014; He et al., 2015).

A estrutura cristalina da magnetita segue um padrão de espinélio inverso com camadas alternadas octaédricas e tetraédricas-octaedrais. As espécies de Fe (II) ocupam metade dos sítios de rede octaédrica devido à maior energia de estabilização do campo de cristal Fe (II); as espécies de Fe (III) ocupam os outros sítios de rede octaédrica e todos os sítios de rede tetraédricos. Além disso, as células unitárias de magnetita aderem ao padrão cúbico de face centrada (Blaney, 2007).

2.10. Peróxido de Hidrogênio – (H₂O₂)

A formação de radicais hidroxila pela formação do peróxido de hidrogênio é um dos mais poderosos agentes oxidantes, com potencial de oxidação de 1,8 V. Ele foi comercializado inicialmente em meados de 1800, mas devido à sua crescente aplicabilidade, sua produção está aumentando cada vez mais. Ele é muito usado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção da água potável, nas indústrias petroquímica, entre outras. Além disso, tem sido usado na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos (CLAUDIA, 2004; WILSON, 2004)

Dependendo da aplicação ele pode ser usado sozinho, por exemplo na remoção de odor, em controles de corrosão, na oxidação de metais, compostos orgânicos e inorgânicos ou

combinado com outros oxidantes, catalisadores ou mesmo radiação UV para melhorar sua eficiência (CLAUDIA, 2004; WILSON, 2004).

O uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o segundo oxidante auxiliar mais utilizado, também apresenta algumas vantagens: capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade em água, geração de dois radicais hidroxila $\cdot OH$ por molécula de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operação simples, possibilidade de estoque no local, inexistência de problemas de transferência de massa e, na fotocatalise heterogênea, é capaz de gerar radicais hidroxila tanto com as lacunas quanto com os elétrons (CLAUDIA, 2004; WILSON, 2004).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Estudar o processo de degradação do corante rodamina B via processo fenton heterogêneo utilizando a magnetita como catalisador.

3.2. Objetivos Específicos

- Caracterização das nanopartículas de Magnetita;
- Teste da Atividade Fotocatalítica;
- Avaliação do efeito catalítico dos componentes do processo (Fe_3O_4 , H_2O_2 , UV);
- Estudo dos Ciclos de Reciclagem do Catalisador Fe_3O_4 .

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Reagentes

Os experimentos foram realizados com a magnetita (Fe_3O_4) obtida comercialmente, marca Sigma e com a caracterização está previamente definida e devidamente padronizada e analisado. O poluente modelo o corante artificial Rodamina B, foi utilizado no estudo do processo de degradação pelo processo Fenton Heterogêneo.

A unidade reacional completa é um sistema montado composto por uma lâmpada vapor de mercúrio de media pressão Philips HPL-N de 250 W, com o bulbo externo removido. Um béquer encamisado e termostatizado sob constante agitação magnética colocado no pHmetro modelo Tec-3MP da Tecnal.



Figura 10: Unidade Reacional

4.2. Metodologia

4.2.1. Teste da Atividade Fotocatalítica

Em todos os experimentos, foram usados 49,5 mL de rodamina B 10-5mol/L. No béquer encamisado foi adicionada a massa de catalisador referente a concentração de cada ensaio (0,025 ou; 0,05 ou; 0,075 g/L). Essa dispersão foi sonificada por 15 min em banho ultrassônico, marca Quimis. Após essa etapa, o béquer encamisado com a dispersão foi devidamente posicionada na unidade de radiação, o pH ajustado, sob agitação, adicionando-se soluções diluídas de HNO_3 0,1M ou KOH 0,1M, utilizando-se o pHmetro modelo Tec-3MP da Tecnal. Em seguida, a dispersão ficou por 15 minutos sob constante agitação e recirculação de ar e de água e com a lâmpada desligada. Após o termino dos 15 minutos foi adicionado para cada um dos experimentos volumes diferentes de peróxido de hidrogênio. E em seguida a lâmpada foi ligada por 30 minutos. Em seguida filtra-se com o filtro da marca Millex.

Após reação de degradação da solução foi realizada a leitura em UV-Vis, modelo Orion Aquamate 8000 UV-Vis, onde os espectros de absorção das amostras foram lidos na faixa entre 400nm a 600nm e o cálculo da concentração foi obtido através da equação originada da curva de calibração.

A percentagem de degradação foi analisada através de leitura em UV-Vis. Construiu-se uma curva de calibração variando-se a concentração de rodamina de 10^{-5} a $8,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹.

Utilizando-se o programa statistica, foram estudados na fotocatalise do corante rodamina B: pH variando de 3 até 7, concentração de catalisador entre 0,5 até 1,5 g/L e razão 1 até 2. Os experimentos foram realizados de forma aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos, do polinômio que originou o planejamento obteve-se $R_2=0,999$. Os valores codificados e os valores reais para cada fator podem ser observados na Tabela 4, na qual os valores +1 e -1 são referentes aos níveis máximo e mínimo, respectivamente. O ponto 0 (zero) corresponde ao ponto central do planejamento.

Experimento	<i>pH</i>	<i>[Fe₂O₃]</i> <i>(g/L)</i>	<i>Razão [Fe⁺³/H₂O₂]</i> <i>(mol)</i>
1	(3,0)	(0,5)	-1 (1)
2	(7,0)	(1,5)	1 (2)
3	(3,0)	(0,5)	-1 (1)
4	(7,0)	(1,5)	1 (2)
5	(3,0)	(0,5)	-1 (1)
6	(7,0)	(1,5)	1 (2)
7	(5,0)	(1,0)	0 (1,5)
8	(7,0)	(1,5)	1 (2)
9 (C)	(5,0)	(1,0)	0 (1,5)
10 (C)	(5,0)	(1,0)	0 (1,5)
11 (C)	(5,0)	(1,0)	0 (1,5)

Tabela 4: Planejamento fatorial 2³.

4.2.2. Avaliação dos efeitos catalíticos dos componentes do processo (Fe_3O_4 , H_2O_2 , UV)

Para avaliar os efeitos catalíticos dos componentes do processo na fotocatalise do corante rodamina B foram realizados experimentos na forma de combinada e isoladas. As condições escolhidas para este teste como base, usou-se os dados do experimento 04 (pH 7, $m_{Fe_3O_4}$ igual 0,075g).

4.2.3. Estudo dos Ciclos de Reciclagem do Catalisador (Fe_3O_4)

Para avaliar a estabilidade do catalisador Fe_3O_4 na fotocatalise do corante rodamina B foi realizado um teste de eficiência de reciclagem deste catalisador. As condições escolhidas para este teste como base, usou-se os dados do experimento 04 (pH 7, $m_{Fe_3O_4}$ igual 0,075g). Foram realizados 05 ciclos reacionais recuperando o catalisador para posterior reutilização em uma nova quantidade de solução do corante.

5. RESULTADOS E DISCURSÃO

5.1. Caracterização das nanopartículas de Magnetita

Após as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentada na Figura 10 pode-se perceber que a magnetita não possui formas bem definidas, as partículas estão aglomeradas, uma textura rugosa e tamanho de partículas variando entre 50 e 100 nm, esses valores condizem com o rótulo do fabricante (Sigma-Aldrich magnetita 50 nm). A presença de uma superfície rugosa pode colaborar na adsorção do substrato na superfície do catalisador.

Dependendo das direções sintéticas pode-se obter magnetita com área superficial maior, já que é um parâmetro importante para a eficácia de um catalisador no processo catalítico. Quanto maior a área superficial, maior será a quantidade de sítios ativos, que são as áreas do catalisador onde ocorre a reação, tendo em vista os processos catalíticos heterogêneos que se processam na superfície do catalisador, contudo neste trabalho não foi possível a realização da análise de área superficial do catalisador testado.

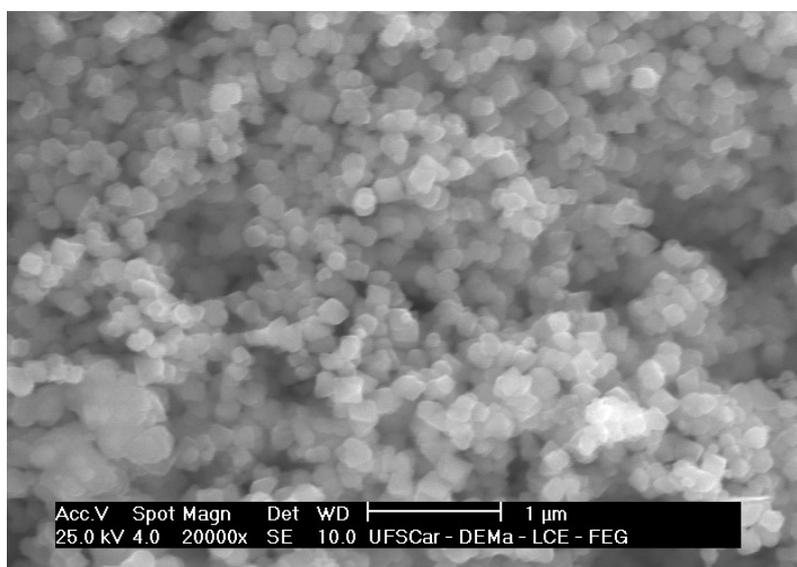


Figura 11: Micrografias de aglomerado de partículas de Magnetita

Os catalisadores em contato com um líquido têm capacidade de adquirir carga elétrica em sua superfície, essa carga pode afetar sua distribuição de íons em solução. O potencial zeta determina a estabilidade de suspensões coloidais, que depende tanto da superfície do catalisador quanto do meio. Por ser um processo catalítico heterogêneo, é imprescindível o conhecimento das cargas superficiais do catalisador, a fim de verificar a interação do corante com o catalisador.

A partir das análises de mobilidade eletroforética (Figura 11), obteve-se o potencial isoelétrico da Magnetita (PIE em pH=6,9). Os dados apontam que para valores de pH > 6,9 o catalisador está carregado eletricamente com ânions, enquanto que para pH < 6,9 o catalisador possui cargas superficiais positivas.

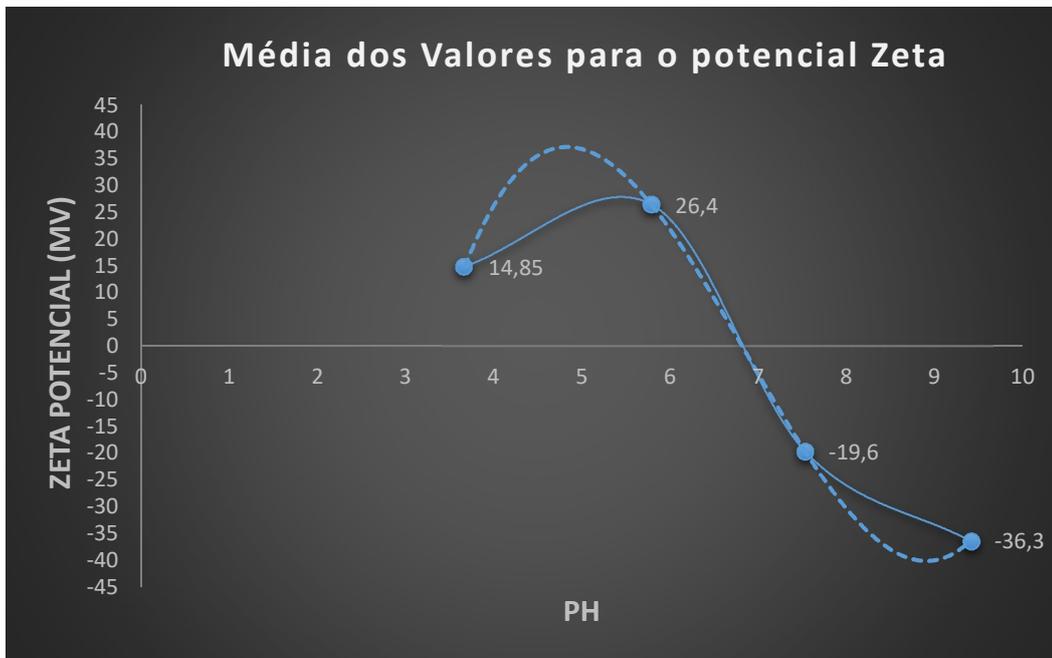


Figura 12: Mobilidade eletroforética do catalisador.

5.2. Teste da Atividade Fotocatalítica

Após o processo de reação Fenton heterogêneo em todas as condições, obteve-se o seu percentual de degradação. Embora indicando que o experimento 1 (apresentado na Tabela 2) teve uma condição maior encontrada dentro da faixa escolhida para degradação do corante que foi de 94,74%, os outros experimentos obtiveram também valores bem próximo do experimento tendo uma faixa entre 91,69% a 93,80%. As reações do tipo Fenton heterogêneas tem uma melhor eficiência para o pH < 4. Podemos acrescentar também que a foto degradação do poluente aumenta proporcionalmente com a dosagem do catalisador.

Experimento	pH	[Fe ₂ O ₃] (g/L)	Razão [Fe ⁺³ /H ₂ O ₂] (mol)	Degradação (%)
1	(3,0)	(0,5)	-1 (1)	94,74
2	(7,0)	(1,5)	1 (2)	91,92
3	(3,0)	(0,5)	-1 (1)	91,92
4	(7,0)	(1,5)	1 (2)	93,71
5	(3,0)	(0,5)	-1 (1)	92,49
6	(7,0)	(1,5)	1 (2)	92,58
7	(5,0)	(1,0)	0 (1,5)	93,24
8	(7,0)	(1,5)	1 (2)	91,69
9 (C)	(5,0)	(1,0)	0 (1,5)	92,30
10 (C)	(5,0)	(1,0)	0 (1,5)	93,80
11 (C)	(5,0)	(1,0)	0 (1,5)	92,96

Tabela 5: Percentagem de degradação de Rh B

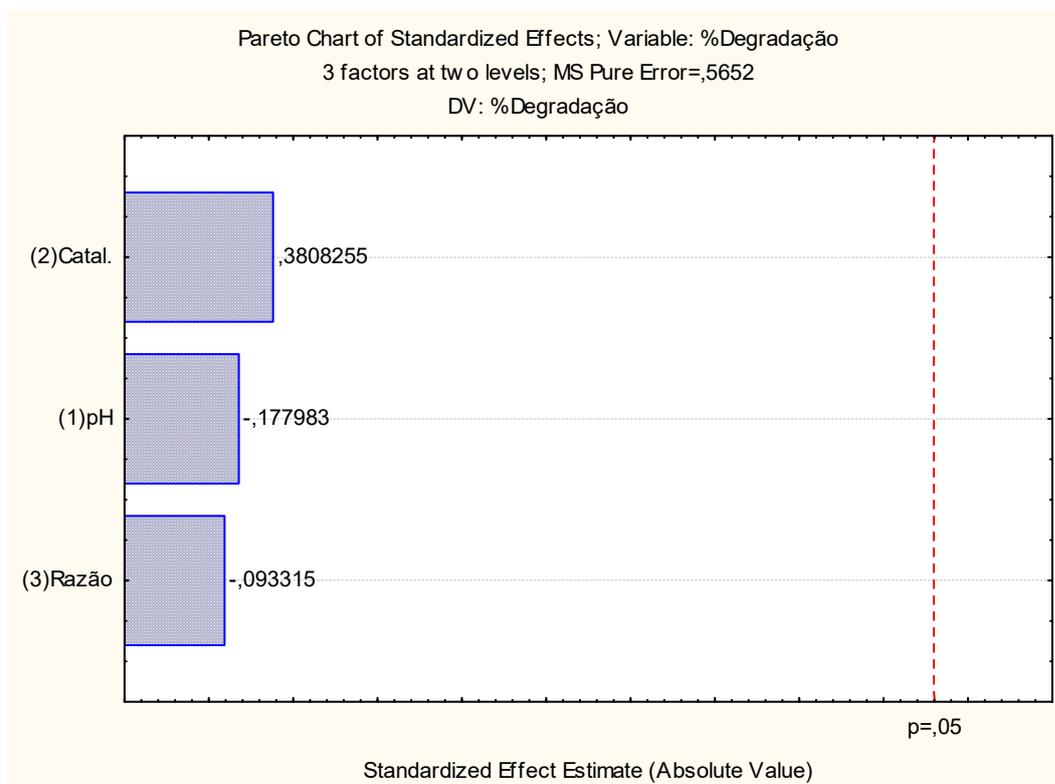


Figura 13: Gráfico de Pareto: contribuições de cada variável e suas respectivas combinações segundo tratamento estatístico

Através do gráfico de Pareto, Figura 13, os efeitos das variáveis de concentração, pH e razão não tiveram significância estatística, considerando-se que todos os efeitos padronizados não superaram o valor de 5% (linha vermelha). Esse pode ser ratificado observando-se a Tabela 3, pois os valores de degradação estão muito próximos entre 91,69% a 94,74% uns dos outros demonstrando que o processo estudado é robusto, contudo na faixa de trabalho escolhida para o estudo não se observou contribuição significativa na variável resposta. Embora as variáveis escolhidas para o processo de degradação. Quanto menores os valores de pH e quantidade de catalisador, melhor a eficiência de degradação do corante rodamina B.

5.3. Avaliação dos efeitos catalíticos dos componentes do processo (Fe_3O_4 , H_2O_2 , UV)

Foi para os testes posteriores as condições experimentais testadas no experimento 4, de acordo a matriz de planejamento apresentada na Tabela 3, foi usado para comparação dos testes individuais e combinados, devido o seu pH 7,0 está perto da neutralidade. Isso ocorreu por causa da faixa estreita o pH 2,5 e pH 3,0 que é a máxima eficiência de degradação, pois tem a necessidade de o pH ser ajustado para a sua neutralização após o tratamento antes do descarte em corpos d'água.

Podemos ressaltar que o catalisador Fe_3O_4 de forma isolada e o catalisador de forma combinada com UV indica que aconteceu a degradação, porém em menor proporção comparando com os outros testes. Isso ocorreu devido a fotodegradação do poluente aumenta proporcionalmente com a dosagem do catalisador, porém esse aumento tem um limite que quando separado torna o meio turvo, broqueando a penetração de luz. Alta concentração do catalisador.

Nos testes combinados com H_2O_2 / UV e H_2O_2 / Fe_3O_4 forma faixa mais eficientes, isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxila que são altamente oxidantes e também pelo fato das reações entre as espécies de ferro e o peróxido de hidrogênio acontece próximo da neutralidade, sem a necessidade de separação de ferro residual.

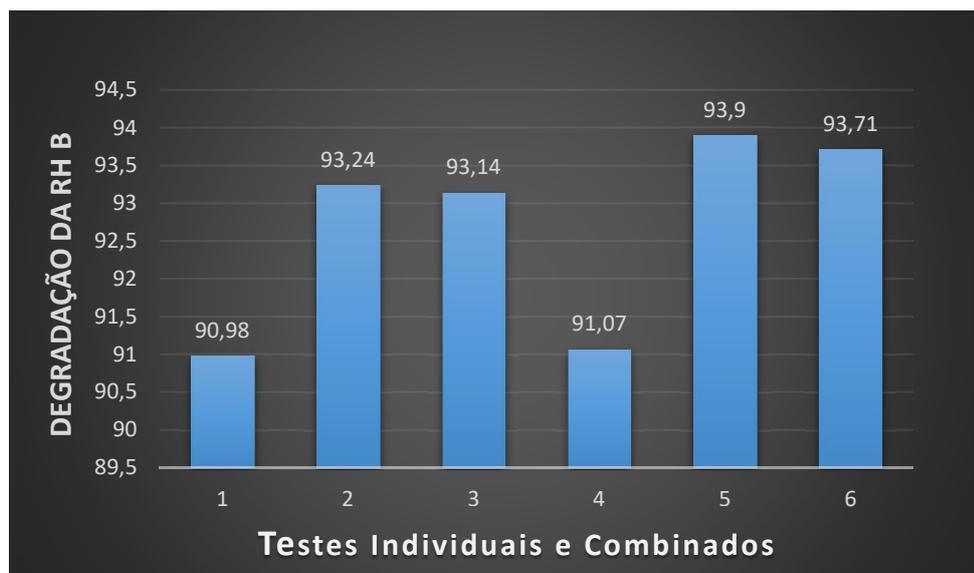


Figura 14: Avaliação do efeito catalítico dos componentes do processo (Fe_3O_4 , H_2O_2 , UV).

Legenda: 1- Fe_3O_4 , 2- H_2O_2 , 3- UV, 4- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UV}$, 5- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, 6- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

5.4. Estudo dos Ciclos de Reciclagem do Catalisador Fe_3O_4

Para avaliar a estabilidade do catalisador Fe_3O_4 na fotocatalise do corante rodamina B foi realizado um teste de eficiência de reciclagem deste catalisador. As condições escolhidas para este teste foi ter como base os dados do experimento 04 (pH 7, $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ igual 0,075g).

Os resultados revelam uma leve diminuição na eficiência do catalisador após cada ciclo como mostra a (figura 14) sendo uma variação de 93,14% a 94,46%. Essa diminuição da atividade catalítica pode estar associada a filtrar os elementos solúveis de uma mistura dos metais para a solução. O material mostra promissor, já que foi capaz de promover a degradação do corante em todos os ciclos. A partir desses resultados obtidos a partir do experimento 4 da (tabela 3) onde a degradação foi de 93,71 podemos dizer que a reutilização do catalisador foi eficiente para degradação e se continuar fazendo o experimento a tendência era continua com boa degradação da rodamina B.

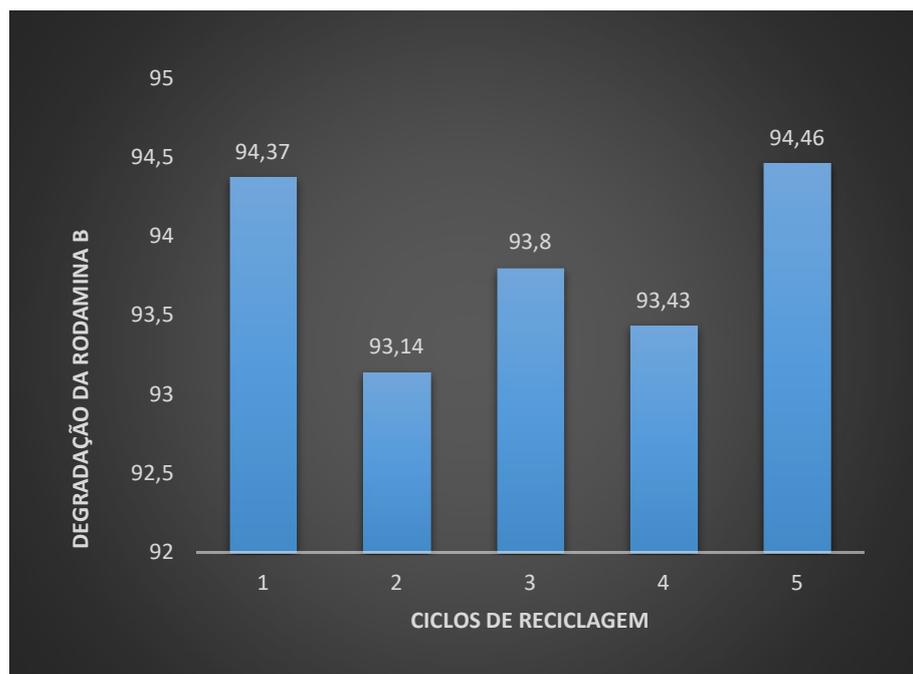


Figura 14: Estudo dos Ciclos de Reciclagem do Catalisador Fe₃

6. CONCLUSÃO

Após o processo de reação do fenton heterogêneo na degradação do corante os experimentos tiveram valores bem próximos. As variáveis de concentração e pH foram fatores determinantes para o processo de degradação.

Os efeitos das variáveis de concentração, do pH e da razão não tiveram significância, considerando-se que todos os efeitos padronizados não superaram o valor de 5% (linha vermelha), pois os valores de degradação estão muito próximos entre 91,69% a 94,74% uns dos outros demonstrando que o processo estudado é robusto.

Os resultados dos testes catalíticos de forma isolada e combinada revelam que o catalisador de forma isolada e o catalisador com UV indica que aconteceu a degradação da rodamina B em menor proporção pois os metais atuam como sequestradores de radicais hidroxil.

O fotocatalisador alcançado revelam uma leve diminuição na eficiência do catalisador após cada ciclo

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GOU, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 274-298, 2017.
- ARSLAN - ALATON, I.; TURELI, G.; OLMEZ HANCI, T. Treatment of Azo Dye Production Wastewaters Using Photo – Fenton – Like Advanced Oxidation Processes: Optimization By Response Surface Methodology, **Journal of Photo chemistry and Photo biology A**, v.202, p.142-153, 2009.
- BARGÊA, P. A; JARDIM. F, **Caderno Temático – Processos Oxidativos Avançados conceitos teóricos**. Universidade Estadual de Campinas, volume 3, Campinas – SP 2004.
- BAUTITZ, I. R. **Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-fenton**. 2006. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2006.
- BEZERRA, P. C. S; **Síntese e caracterização de TiO₂ puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatalise**. 2016; 83f Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2016.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.3, p.651-666, 2007.
- Blaney, L. **Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications**. **Lehigh. Preserve**, v. 15, p. 33-81, 2007.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. Avaliação dos Tratamentos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos na Degradação de Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 29, n.5, p.983-989, 2006.
- CERON-RIVERA, M.; DAVILA JIMENEZ M. M.; ELIZAL DEGONZALEZ, M. P. **Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes**. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 1-10, 2004.
- COSTA, L. L. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. 2009. 100f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, 2009.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. London: Addison Wesley, 1972. 666 p.

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.

DURÁN-JIMÉNEZ, G. et al. Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. **Microporous Mesoporous Mater.**, 199, 99, 2014.

FAN, Y.; CHEN, G.; LI, D.; LUO, Y.; LOCK, N.; JENSEN, A. P.; MAMAKHEL, A.; MI, J.; IVERSEN, S. B.; MENG, Q.; IVERSEN, B. B. Highly selective deethylation of Rhodamine B on TiO₂ prepared in supercritical fluids. **International Journal of Photoenergy**, 2012

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.

GRASSI, M. T. As Águas Do Planeta Terra. **Cadernos Temáticos De Química Nova Na Escola**, Edição Especial, p. 31-40, Maio, 2011.

GUARATINI, Z. Corantes têxteis. **Química Nova**, 23, 71-78, 2000.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂. Para Degradação de Poluentes em Efluentes de Indústria Têxtil**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

He, H.; Zhong, Y.; Liang, X.; Tan, W.; Zhu, J.; Wang, C. Y. Natural magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. **Scientific Report**, v. 5, p. 10139, 2015.

He, J.; Yang, X.; Men, B.; Wang, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: a review. **Journal of Environmental Science**, v. 39, p. 97-109, 2016.

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.

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.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanism investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, G. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis, **Química Nova**, **25**, 1, 78-82, 2002.

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.; Chen, Z.; Haghghat, F.; Yerushalmi, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - a review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.

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.

Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G., Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; Olivera, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, 400-408, 2007.

OLIVER, J.H.; HYUNOOK, K.; PEN-CHI, C. Decolorization of wastewater. **Critical review. Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 4, p. 499-505, 2000.

Rahim S. P.; Abdul A. A. R.; Wan W. M. A. D. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

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.

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.

SUN, J., SUN, S., SUN, J., SUN, R., QIAO, L., GUO, H. FAN, M. **Degradation of Azo Dye Acid Black 1 Using Low Concentration Iron of Fenton Process Facilitated by Ultrasonic Irradiation. Ultrasonics Sonochemistry**, v.14, n.6, p.761- 766, 2007.

TARR, M.A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications** New York: Marcel Dekker, 2003.