



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B UTILIZANDO FERRITAS
DE COBRE E NÍQUEL SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO
COMBINADO EDTA-CITRATO**

Ila Gabriele Diniz Dias de Azevedo

Orientador: Prof. Dr. André Luís Lopes Moriyama

Natal/RN
Fevereiro/2023

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B UTILIZANDO FERRITAS DE COBRE E NÍQUEL SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO COMBINADO EDTA-CITRATO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob orientação do Prof. Dr. André Luís Lopes Moriyama.

Natal/RN
Fevereiro/2023

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Azevedo, Ila Gabriele Diniz Dias de.

Degradação fotocatalítica de rodamina b utilizando ferritas de cobre e níquel sintetizadas pelo método de complexação combinado edta-citrato / Ila Gabriele Diniz Dias de Azevedo. - 2023.

79 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2023.

Orientador: Prof. Dr. André Luís Lopes Moriyama.

1. Ferritas mistas de cobre e níquel - Dissertação. 2. Degradações fotocatalíticas - Dissertação. 3. Rodamina B - Dissertação. I. Moriyama, André Luís Lopes.

RN/UF/BCZM

CDU 66.0

AZEVEDO, I. G. D. D. - **Degradação fotocatalítica de Rodamina B utilizando ferritas de cobre e níquel sintetizadas pelo método de complexação combinado EDTA-Citrato.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFRN, Área de concentração: Engenharia Química, Natal, Brasil, 2023.

Resumo: A poluição mundial tem aumentado em razão da crescente industrialização global. O ambiente aquático é um dos mais afetados, sendo encontrados muitos tipos de poluentes diferentes, que causam variação das características originais dos corpos hídricos. Os corantes, compõem uma classe desses poluentes, que apresenta natureza orgânica e resistência a tratamentos convencionais, sendo necessário a aplicação de processos mais eficazes como os Processos Oxidativos Avançados (POA's), para o tratamento de ambientes contaminados. Os POA's abrangem uma vasta gama de processos, tendo entre esses, métodos que utilizam catalisadores semicondutores para promover a geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\bullet$), como a fotocatalise heterogênea. A natureza desses materiais é diversa, e as ferritas de espinélio apresentam essas propriedades semicondutoras, de fórmula geral, MFe_2O_4 , são magnéticas, estáveis química e mecanicamente, onde M representam cátions de metais bivalentes, que podem ser composto por uma mistura desses cátions, a fim de melhor ajustar as propriedades dos materiais. Neste trabalho, foi realizado o estudo do uso de ferritas mistas de cobre e níquel ($\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$), em diferentes proporções ($x = 0; 0,2; 0,8$ e 1), para degradar fotocataliticamente o corante Rodamina B, simulando um efluente industrial. As ferritas mistas de cobre e níquel foram sintetizadas pelo método de complexação combinado EDTA-Citrato, e caracterizadas pelas técnicas de DRX, Refinamento Ritveld, MEV-FEG, EDS, TG, FT-IR e ERD UV-Vis. Testes preliminares foram propostos para avaliação da degradação do corante Rodamina B, sendo elas: autodegradação, fotólise e fotocatalise, tendo as degradações fotocatalíticas apresentado melhores resultados. Por fim, foi estudado o efeito de parâmetros reacionais: carga de catalisador e pH sobre a degradação para estabelecer as melhores condições reacionais, que foram atingidas para a carga de catalisador de $0,62$ g/L, $\text{pH} = 10$ e concentração de corante de 10 ppm. As amostras contendo maior teor de cobre (CuFe_2O_4 e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$), obtiveram os melhores resultados de degradação com aproximadamente 60% de remoção do corante Rodamina B.

Palavras-chave: Ferritas mistas de cobre e níquel, degradações fotocatalíticas, Rodamina B.

AZEVEDO, I. G. D. D. - **Photocatalytic degradation of Rhodamine B using copper and nickel ferrites synthesized by the combined EDTA-Citrate complexation method.** Master's Dissertation, Graduate Program in Chemical Engineering, UFRN, Area of concentration: Chemical Engineering, Natal, Brazil, 2023.

Abstract: World pollution has increased due to increasing global industrialization. The aquatic environment is one of the most affected, with many different types of pollutants being found, which cause variation in the original characteristics of water bodies. Dyes make up a class of these pollutants, which have an organic nature and resistance to conventional treatments, requiring the application of more effective processes such as Advanced Oxidative Processes (AOP's), for the treatment of contaminated environments. AOP's cover a wide range of processes, including methods that use semiconductor catalysts to promote the generation of hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot$), such as heterogeneous photocatalysis. The nature of these materials is diverse, and spinel ferrites have these semiconductor properties, with the general formula, MFe_2O_4 , they are magnetic, chemically and mechanically stable, where M represent cations of divalent metals, which can be composed of a mixture of these cations, the in order to better adjust the properties of the materials. In this work, the study of the use of mixed ferrites of copper and nickel ($\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$) in different proportions ($x = 0; 0.2; 0.8$ and 1) was carried out to photocatalytically degrade the dye Rhodamine B, simulating an industrial effluent. The mixed copper and nickel ferrites were synthesized by the combined EDTA-Citrate complexation method, and characterized by the techniques of XRD, Rietveld Refinement, SEM-FEG, EDS, TG, FT-IR and ERD UV-Vis. Preliminary tests were proposed to evaluate the degradation of the Rhodamine B dye, namely: self-degradation, photolysis and photocatalysis, with the photocatalytic degradations presenting better results. Finally, the effect of reaction parameters: catalyst load and pH on degradation was studied to establish the best reaction conditions, which were achieved for a catalyst load of 0.62 g/L , $\text{pH} = 10$ and dye concentration of 10 ppm . The samples containing the highest copper content (CuFe_2O_4 and $\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$) obtained the best degradation results with approximately 60% removal of the Rhodamine B dye.

Keywords: Mixed copper and nickel ferrites, photocatalytic degradations, Rhodamine B.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus, por guiar e iluminar meus caminhos, me fortalecer e sustentar durante todos os dias de minha vida, sempre com fé e esperança.

Aos meus pais e minha irmã por todo amor incondicional, incentivo, apoio e por sempre acreditarem no meu potencial. Essa conquista também é de vocês.

À toda a minha família que sempre me apoiou e aplaudiu, em especial aos meus padrinhos, Maria de Fátima e Gaudefran, por todo o suporte me dado durante esse período da minha vida.

Ao meu namorado, que sempre me apoiou e me incentivou a buscar meus objetivos com muito amor, carinho e compreensão.

Às minhas amigas de colégio, Lili, Malu e Tita que acompanharam toda a minha trajetória me aconselhando e me escutando. Eu sei que posso contar com vocês pra sempre.

Ao meu orientador professor André Moriyama por todo suporte e confiança a mim concebidos ao longo desse dissertação de mestrado. E durante toda minha carreira acadêmica, juntamente com o professor Carlson, que me deram a oportunidade de ter experiências enriquecedoras, me iluminando com sabedoria e conselhos.

A todos do LAMNRC pela amizade, colaboração e conhecimentos, em especial à Rayane, Raffael, Ronaldo, Veruska e Maitê, com quem pude dividir momentos importantes durante o mestrado, assim como os saudosos cafés na copa.

Aos Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC), Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade (LEACQ), Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais e Laboratório de Síntese Química (DEMAT/PPGCEM-UFRN), Laboratório de Equipamentos Multiusuários (IQ-UFRN), Laboratório de Tecnologia Ambiental (NUPPRAR/UFRN), onde realizei todas as etapas de produção, caracterização e aplicação dos materiais estudados nesta dissertação.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

E por fim, a todos que contribuíram de alguma forma para minha formação profissional ou pessoal, muito obrigada!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Condiderações Gerais	12
1.2 Objetivos	14
1.2.1 Objetivos Gerais	14
1.2.1 Objetivos Específicos	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Indústria Têxtil e seu impacto ambiental	16
2.1.1 Corantes	17
2.1.1.1 Rodamina B (RhB)	18
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's)	19
2.2.1 POA's Químicos	19
2.2.2 POA's Fotoquímicos	20
2.2.3 POA's Sonoquímicos	21
2.2.4 POA's Eletroquímicos	21
2.3 Materiais cerâmicos	22
2.3.1 Ferritas de espinélio	22
2.3.1.1 Ferritas de cobre	24
2.3.1.2 Ferritas de níquel	24
2.3.1.3 Ferritas mistas de cobre e níquel	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Materiais	28
3.2 Métodos	29
3.2.1 Síntese de ferritas de cobre e níquel	29
3.2.2 Caracterizações dos materiais produzidos	30
3.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	30
3.2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	30
3.2.2.3 Refinamento Rietveld	31
3.2.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	31
3.2.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	32

3.2.2.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis)	32
3.2.3 Testes de degradação fotocatalítica de corantes	33
3.2.3.1 Espectro de absorção do corante e Curva de calibração	33
3.2.3.2 Testes Preliminares	34
3.2.3.3 Otimização das parâmetros de reação	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 Eficiência Mássica da Síntese	38
4.2 Caracterizações	38
4.2.1 Avaliação da Estabilidade Térmica	38
4.2.2 Avaliação da Cristalinidade	40
4.2.3 Refinamento Rietveld	43
4.2.4 Avaliação morfológica e composicional	46
4.2.5 Avaliação das ligações químicas	51
4.2.6 Análise do potencial fotocatalítico	53
4.3 Testes de degradação fotocatalítica de corantes	54
4.3.1 Testes Preliminares	54
4.3.2 Otimização dos parâmetros de reação	55
4.3.3 Cinética das reações	59
5. CONCLUSÕES GERAIS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXOS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura molecular do Rodamina B	18
Figura 2.2 – Esquema de fotocatalise heterogênea	20
Figura 2.3 – Estruturas de fases cristalinas: cúbica e tetragonal	23
Figura 2.4 – Estrutura espinélica: (a) espinélio normal, (b) espinélio inverso	23
Figura 3.1 – Fluxograma da síntese de ferrita de níquel e/ ou cobre pelo método EDTA-Citrato	30
Figura 3.2 – Espectro de absorção do corante Rodamina B	33
Figura 3.3 – Curva de calibração para o corante Rodamina B, com diferentes concentrações.	34
Figura 3.4 – Esquema de reator fotocatalítico	35
Figura 3.5 – Fluxograma dos testes preliminares	35
Figura 3.6 – Fluxograma da otimização dos parâmetros de reação	36
Figura 4.1 – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras de $Ni_xCu_{(1-x)}Fe_2O_4$: X0, X20, X80, X100	39
Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X referente a amostra X0 ($CuFe_2O_4$)	40
Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X referente a amostra X20 ($Ni_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$)	41
Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X referente a amostra X80 ($Ni_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$)	42
Figura 4.5 – Difratoograma de raios-X referente a amostra X100 ($NiFe_2O_4$)	42
Figura 4.6 – Dados de refinamento para a amostra X0 ($CuFe_2O_4$) segundo o método Rietveld	43
Figura 4.7 – Dados de refinamento para a amostra X20 ($Cu_{0,8}Ni_{0,2}Fe_2O_4$) segundo o método Rietveld	44
Figura 4.8 – Dados de refinamento para a amostra X80 ($Cu_{0,2}Ni_{0,8}Fe_2O_4$) segundo o método Rietveld	44
Figura 4.9 – Dados de refinamento para a amostra X100 ($NiFe_2O_4$) segundo o método Rietveld	45
Figura 4.10 – Modelagem dos cristalitos de X0, X20, X80 e X100 pelo programa VESTA ...	45
Figura 4.11 – Microscopia eletrônica para amostra X0 ($CuFe_2O_4$), com aproximações de 1000 (A), 5000 (B), 10000 (C) e 20000 (D) vezes	47
Figura 4.12 – Microscopia eletrônica para amostra X20 ($Cu_{0,8}Ni_{0,2}Fe_2O_4$), com aproximações de 2000 (A), 5000 (B), 10000 (C) e 20000 (D) vezes	47
Figura 4.13 – Microscopia eletrônica para amostra X80 ($Cu_{0,2}Ni_{0,8}Fe_2O_4$), com aproximações de 5000 (A), 5000 (B), 10000 (C) e 20000 (D) vezes	48

Figura 4.14 – Microscopia eletrônica para amostra X100 (NiFe_2O_4), com aproximações de 5000 (A), 5000 (B), 10000 (C) e 20000 (D) vezes	49
Figura 4.15 – Mapeamento elementar para amostra X0 (CuFe_2O_4)	49
Figura 4.16 – Mapeamento elementar para amostra X20 ($\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	50
Figura 4.17 – Mapeamento elementar para amostra X80 ($\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	50
Figura 4.18 – Mapeamento elementar para amostra X100 (NiFe_2O_4)	51
Figura 4.19 – Espectros FT-IR de amostras de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100)	52
Figura 4.20 – Espectro UV-Vis através de análise de reflectância difusa para amostras de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100)	53
Figura 4.21 – Fotodegradação da RhB durante 4 horas, sem catalisador (fotólise), e com a presença de todos os catalisadores (X0, X20, X80 e X100), com carga de 0,31 g/L, pH =2 e concentração de corante de 10 ppm	54
Figura 4.22 – Fotodegradação da RhB durante 4 horas, na presença dos catalisadores (X0, X20, X80 e X100), com carga de 0,62 g/L, pH =2 e concentração de corante de 10 ppm	55
Figura 4.23 – Fotodegradação da RhB durante 4 horas, na presença dos catalisadores (X0, X20, X80 e X100), com carga de 0,62 g/L, pH =6 e concentração de corante de 10 ppm	56
Figura 4.24 – Fotodegradação da RhB durante 4 horas, na presença dos catalisadores (X0, X20, X80 e X100), com carga de 0,62 g/L, pH =10 e concentração de corante de 10 ppm	57
Figura 4.25 – Efeitos da variação pH na degradação da RhB por fotocatalise heterogênea, utilizando $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100)	57
Figura 4.26 – Comportamento cinético na degradação da RhB em pH =2: X0, X20, X80 e X100	59
Figura 4.27 – Comportamento cinético na degradação da RhB em pH =6: X0, X20, X80 e X100	60
Figura 4.28 – Comportamento cinético na degradação da RhB em pH =10: X0, X20, X80 e X100	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores de pH de efluentes têxteis de indústrias brasileiras	17
Tabela 2.1 – Artigos desenvolvidos com a utilização de ferritas de níquel e cobre	26
Tabela 3.1 – Reagentes químicos utilizados na obtenção das fases $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e nos testes de degradação fotocatalítica	28
Tabela 4.1 – Eficiência de síntese pós-calcinação frente ao almejado inicialmente	38
Tabela 4.2 – Parâmetros de refinamento das amostras analisadas pelo método Rietveld	46
Tabela 4.3 – Quadro comparativo de caracterizações das ferritas mistas de níquel e cobre $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100)	59
Tabela 4.4 – Teste de significância <i>t student</i> pH = 2	61
Tabela 4.5 – Teste de significância <i>t student</i> pH = 6	61
Tabela 4.6 – Teste de significância <i>t student</i> pH = 10	61
Tabela 4.7 – Valores das constantes de velocidade aparente para fotodegradação de Rodamina B, sob diferentes pHs (2, 6 e 10) e diferentes fotocatalisadores de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100) em 4 horas min sob irradiação de luz visível	62

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A poluição ambiental se caracteriza como um dos maiores problemas do mundo moderno. À medida que a industrialização cresceu, a poluição também aumentou, porém nos últimos anos a preocupação com a conservação do meio ambiente vem se consolidando, devido a percepção da necessidade de manter o equilíbrio ambiental para a sobrevivência de todas as espécies, inclusive a humana.

O ambiente aquático é um dos mais afetados com poluições, sendo deteriorado demasiadamente com a presença crescente de compostos químicos tais como pesticidas, fármacos, corantes, entre outros, provenientes, muitas vezes, de processos industriais. Na mesma proporção, a conscientização e preocupação da comunidade global com essa poluição vem gerando a busca por processos que sejam ecologicamente corretos, que previnam e/ ou tratem os efluentes que são descartados nas águas.

Os corantes orgânicos sintéticos constituem um grande grupo de substâncias, compondo um enorme volume de produção global chegando a mais de 1.000.000 de toneladas todo ano. Sua utilização abrange várias vertentes industriais como papelaria, gráfica, alimentícia, farmacêutica, cosmética, de curtume e principalmente têxtil (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). A contaminação das águas por esses corantes desencadeia uma série de problemas como a inibição da penetração de luz, grandes variações da demanda química e bioquímica de oxigênio, elevação da temperatura, variações de pH, entre outros, retardando a fotossíntese e o crescimento da biota aquática, ou causando a mortandade de espécies aquáticas, além de haver corantes que podem conter propriedades cancerígenas e mutagênicas, afetando diretamente os seres humanos devido ao efeito biocumulativo ao longo da cadeia alimentar (O'NEILL et al., 1999; HASSEMER, 2006).

Dentro desse conjunto encontra-se a Rodamina B, corante do grupo dos xantenos, que é solúvel em variados solventes como água, etanol, butanol, entre outros, sendo utilizado em diversas aplicações como marcadores fluorescentes, coloração de tecidos, corantes a laser, corante biológico na indústria biomédica e foi muito utilizado na indústria alimentícia, porém há algumas décadas se enquadra como cancerígeno, sendo proibido neste seguimento (AL-BURIAHI et al., 2022). Devido a sua multifuncionalidade, ele é descartado em grande escala e muitas vezes de forma ilegal em corpos d'água, tornando-se um risco à saúde de humanos e animais (LIU et al., 2015).

Normalmente, as indústrias têxteis devem ter uma estação de tratamento de efluentes que utilizam processos preliminares, removendo materiais em suspensão (gradeamento e desarenação); primários, empregando processos físico-químicos (coagulação-floculação, decantação primária); e secundários, responsáveis pela remoção da matéria orgânica biodegradável remanescente (tanque de aeração, decantação secundária) (LIMA; AGUIAR, 2021; RAMOS et al., 2021). Entretanto, devido a sua composição complexa, os corantes podem ainda se manter nos efluentes após esses tratamentos, sendo necessário a utilização de processos mais eficientes de degradação como os Processos Oxidativos Avançados (POA's), atrelado aos processos convencionais.

Os POA's baseiam-se na geração de radicais livres, principalmente radicais hidroxilas ($\text{HO}\bullet$), que atuam como espécies transitórias oxidantes, promovendo a transformação de contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (JARDIM; TEIXEIRA, 2004). Alguns POA's utilizam catalisadores, em sua maior parte semicondutores, para iniciar as reações de oxidação-redução, como é o caso do processo fenton, foto-fenton, fotocatalise, entre outros.

As ferritas de espinélio são uma classe de materiais cerâmicos, de fórmula geral MFe_2O_4 , onde M são cátions bivalentes de metais de transição. Possuem propriedades semicondutoras, além de estabilidade elétrica e química, propriedades magnética, estruturas cristalinas e composições variadas, podendo atuar como catalisadores (XIE et al., 2022). As ferritas de cobre possuem propriedades de transição de fases, e possibilidade de mudança das propriedades semicondutoras (MASUNGA et al., 2019). Já as ferritas de níquel possuem estrutura de espinélio do tipo inversa, e a localização dos seus íons bivalentes proporcionam ótimas propriedades magnéticas a ela (SIVAKUMAR et al., 2011a). A substituição de íons magnéticos e não magnéticos nas sub-redes dos materiais modificam suas estruturas magnéticas e elétricas fazendo com que as propriedades dos mesmos possam ser melhoradas.

Diante do exposto, este trabalho tem como finalidade estudar ferritas mistas de níquel e cobre, em diferentes composições $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,2; 0,8$ e 1), como catalisador semicondutor para degradar fotocataliticamente o corante Rodamina B, a fim de verificar a influência das composições no processo de degradação.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito da composição de ferritas mistas de cobre e níquel, $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,2; 0,8$ e 1), sobre a sua capacidade de degradação fotocatalítica do corante Rodamina B.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Reproduzir a síntese das ferritas mistas de cobre e níquel, $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,2; 0,8$ e 1), de acordo com o método de complexação combinado EDTA-Citrato explicitada por Rodrigues (2020), calcinando-as a $700\text{ }^\circ\text{C}$, e avaliar a eficiência mássica de síntese;
- Caracterizar e analisar os materiais produzido através de: Análise termogravimétrica (TG), Difratomogramas de Raios-X (DRX), Refinamento Rietveld, Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), Análise de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia de reflectância difusa Uv-Vis (ERD Uv-Vis).
- Realizar testes preliminares de degradação de Rodamina B.
- Estabeleces os melhores parâmetros de reação em termos de carga de catalisador e pH.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria Têxtil e seu impacto ambiental

A indústria têxtil sempre possuiu uma posição de destaque no cenário econômico mundial, sendo responsável pela geração de muitos empregos e renda no setor industrial, com visibilidade para o Brasil, que ocupa a posição de 5ª maior indústria têxtil mundial, e esse ramo recebe o certificado de 2º maior empregador das indústrias de transformação segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) (RIBEIRO et al., 2013; CAVALCANTI; DOS SANTOS, 2022).

Apesar do benefício econômico, o consumo de água por esse setor também é muito alto, variando de 200 a 400 L de água por quilo de tecido produzido (BUSCIO et al., 2019). Esse consumo de água se dá principalmente nas etapas de tinturaria, lavagem e acabamento, onde há o contato direto do tecido com os corantes (ARSLAN-ALATON; GURSOY; SCHMIDT, 2008).

Após a etapa de lavagem grande parte do corante fica retido na água que é descartada, juntando-se aos outros efluentes da indústria têxtil. Esses efluentes possuem além da cor, uma alta concentração de sólidos suspensos, grandes variações nas demandas química e bioquímica de oxigênio, elevada temperatura, substâncias solúveis indesejadas e ainda podem conter metais pesados, que se atingirem os meios aquáticos podem causar danos irreversíveis, provocando a morte da fauna e flora aquática, além de interferir em outros animais e até nos seres humanos através do efeito biocumulativo da cadeia alimentar (HASSEMER, 2006; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Outro fator importante a ser considerado é o pH dos efluentes têxteis, a resolução CONAMA 357 (2005) estabelece que para a proteção da vida aquática o pH do efluente deve estar entre 6 e 9. As alterações de pH podem modificar o efeito das substâncias químicas, aumentando assim a toxicidade das mesmas nos organismos aquáticos. Os pH's dos efluentes têxteis são variados em virtude do produto final requerido, dos produtos utilizados na fabricação e do tipo de processamento que a indústria fornece. A tabela 2.1 apresenta o pH de alguns efluentes têxteis de indústrias brasileiras, onde nos dados apresentados prevalece o pH básico.

Tabela 2.1 – Valores de pH de efluentes têxteis de indústrias brasileiras (Fonte: Autor, 2023).

Ramo têxtil	Localidade	Tratamento de efluentes	pH	Referências
Indústria Têxtil*	Natal/ RN	Sem tratamento	10,2	(MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2012)
Indústria Têxtil*	Riachuelo/SE	Sem tratamento	7,8	(TORRES et al., 2019)
Indústria Têxtil*	Nordeste Brasileiro	Sem tratamento	12,4	(SOLANO et al., 2013)
Manufatura de roupas	Noroeste do PR	Sem tratamento	7,5	(GARCIA et al., 2009)
Indústria Têxtil*	Toritama/PE	Sem tratamento	5,11	(SILVA LISBOA et al., 2017)
Tinturaria têxtil*	Brusque/SC	Pós tratamento biológico	8,18	(DALARI et al., 2020)
Lavanderia jeans	Caruaru/PE	Sem tratamento	7,86	(DA COSTA et al., 2021)
Lavanderia têxtil	PE	Sem tratamento	6	(DE ARAÚJO et al., 2020)
Indústria de Jeans	Erechim/RS	Sem tratamento	7,89	(DE MAMAN et al., 2022)
Indústria têxtil*	Porto Alegre/RS	Sem tratamento	10,3	(FAVERO et al., 2018)
Tinturaria têxtil	Noroeste do PR	Sem tratamento	9,99	(DOMINGUES et al., 2021)
Tingimento e lavagem de Jeans	Francisco Beltrão/PR	Sem tratamento	7,32	(DE LEON et al., 2020)

* Autores não especificaram o ramo têxtil.

Se esses efluentes forem descartados de forma incorreta nos ambientes aquáticos provocará rapidamente o desequilíbrio do ecossistema aquático, em virtude dos efeitos tóxicos que as características dos efluentes podem causar a fauna e a flora aquática (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016). Devido a essas várias características os efluentes têxteis se tornam resistentes aos tratamentos de efluentes convencionais, sendo necessário a utilização de metodologias avançadas para adequação à legislação ambiental.

2.1.1 Corantes

Por definição, os corantes são substâncias solúveis que atribuem ou modificam a cor de um substrato, pelo menos temporariamente. Os primeiros corantes foram descobertos há mais de mil anos, sendo provenientes de fontes naturais, como insetos e plantas, tendo sua capacidade de produção limitada (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Com o aumento da demanda, surgiram os corantes sintéticos, possuindo natureza orgânica, e buscando a

estabilidade à luz e temperatura, além da resistência a água, detergentes e outros, dificultando sua degradação e conseqüentemente necessitando de tratamentos de efluentes eficazes para remoção de coloração (CHEQUER et al., 2013). Os corantes podem ser classificados quanto aos seus cromógenos (azo, xanteno, acridina, azino, nitro, entre outros) estruturas responsáveis por dar a cor, e quanto a finalidade de aplicação (ácido, básico, direto, disperso, fibra, reativo, cuba e mordente) (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020).

2.1.1.1 Rodamina B (RhB)

O rodamina B (RhB) é um corante sintético do grupo dos xantenos, de fórmula geral $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (CAS 81-88-9), peso molecular 479,02 g/mol, e banda de absorção por volta de 550 nm, mostrando-se como vermelho brilhante, com fluorescência favorecida em meio ácido (SAIGL, 2021). É comumente usado em várias indústrias, como têxtil, papel, tintas, entre outras, devido ao seu baixo custo e sua alta solubilidade em vários tipos de solventes como água, etanol, ácido acético, entre outros. Esse corante também já foi utilizado em outras indústrias como alimentícia e farmacêutica, tendo sido proibido devido à possíveis propriedades cancerígenas e mutagênicas, assim como problemas relacionados a inflamações respiratórias, oculares e epiteliais (LIU et al., 2015).

Sua estrutura química complexa, figura 2.1, impossibilita sua biodegradabilidade, e devido a sua ampla utilização em vários segmentos pode ser encontrado em águas residuais. O descarte incorreto de efluentes contendo corantes põe em risco todo o ecossistema, pois produz metabólitos tóxicos, comprometendo a saúde da vida aquática e de toda a cadeia alimentar que existe a partir desta (PATIL et al., 2016). Essas características evidenciam portanto, a necessidade do efetivo tratamento de efluentes por ele contaminado.

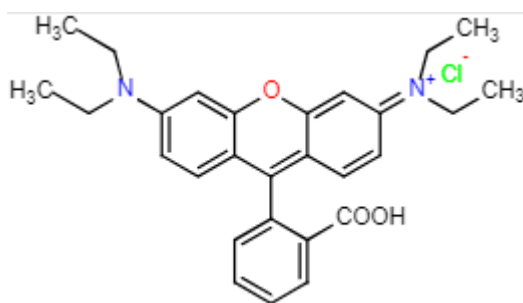


Figura 2.1 – Estrutura molecular do Rodamina B. Fonte: (SAIGL, 2021).

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os processos oxidativos avançados surgiram por volta da década de 80 com a utilização de processos de oxidação para geração de radicais hidroxilas (HO•) em quantidade suficiente para purificar a água e torná-la potável, mais tarde também foram estendidos a processos que envolvem a geração de radicais sulfato ou cloro (DENG; ZHAO, 2015).

Hoje em dia, os processos oxidativos avançados tem sido aplicados em sua maior parte para a degradação de compostos orgânicos ou alguns poluentes inorgânicos, transformando-os em espécies mais simples e inócuos como dióxido de carbono, ânions inorgânicos e água. Há a classificação inicial em POA's homogêneos que não utilizam catalisadores sólidos ou, quando os têm, são solúveis na solução a ser tratada; Ou POA's heterogêneos que utilizam catalisadores, especialmente óxidos metálicos que apresentem baixa solubilidade (KOWALSKA et al., 2020).

A geração dos radicais hidroxilas pode ocorrer por meios de várias reações *in situ*, gerando assim a classificação dos tipos de POA's em: químicos, fotoquímicos, sonoquímicos ou eletroquímicos (OTURAN; AARON, 2014).

2.2.1 POA's químicos

Os POA's químicos se caracterizam pela utilização de reagentes químicos que possuem alto poder oxidante (O₃ e H₂O₂), sendo os dois principais a ozonização e o processo de fenton (DENG; ZHAO, 2015).

O ozônio possui alto poder de oxidação (2,07 E°(V)), no processo de ozonização o ozônio reage com a água produzindo radicais hidroxilas e oxigênio (equação 2.1), os quais reagem com as espécies a serem degradadas.



Na reação fenton (H₂O₂ / Fe²⁺) o peróxido de hidrogênio é ativado por metais, sendo mais comum o uso do ferro, gerando os radicais hidroxilas (equações 2.2 e 2.3). As reações fenton são fortemente influenciadas por parâmetros como temperatura, concentração de peróxido, concentração de metal e principalmente pH, pois só ocorre em pH ácido (OTURAN; AARON, 2014).



2.2.2 POA's fotoquímicos

Os POA's fotoquímicos utilizam a combinação de irradiação UV com agentes oxidantes fortes (fotólise) ou outros promotores de radicais como TiO_2 (fotocatálise) e outros catalisadores, assim como a junção dos três fatores (foto-fenton).

A fotólise pode ser realizada com a combinação de peróxido de hidrogênio ou ozônio com irradiação Ultra-Violeta ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ou O_3/UV), em meio aquoso. De acordo com Oturan e Aaron (2014), no processo de fotólise por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, o peróxido de hidrogênio é fotolisado, gerando a cisão homolítica O-O da molécula de H_2O_2 , levando a formação de radicais hidroxila (equação 4). Já na fotólise com ozônio ocorre a clivagem do mesmo, seguido por uma reação rápida do oxigênio atômico para formar H_2O_2 (equação 2.5), onde segue-se a reação (equação 2.4) (MIKLOS et al., 2018).



A fotocatalise consiste na irradiação de um catalisador semiconductor (normalmente TiO_2) por luz UV, excitando os sítios catalisadores que promovem reações de redução-oxidação gerando radicais hidroxilas (equações 2.6 e 2.7), ilustrado na figura 2.2 (SIMONSEN et al., 2010).

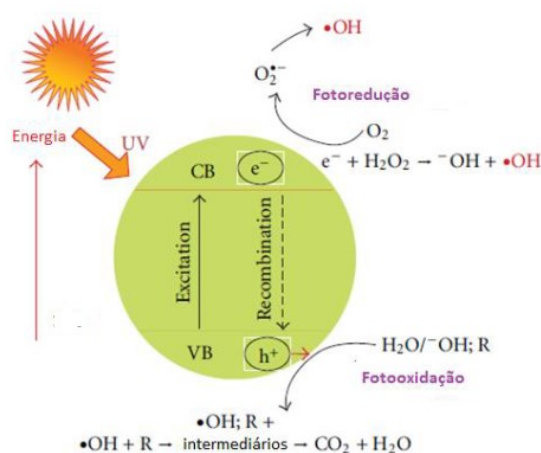


Figura 2.2 – Esquema de fotocatalise heterogênea. Fonte: Adaptado de (MAYRINCK et al., 2014).

Já no processo foto-fenton, o princípio da reação segue o mesmo caminho da reação fenton, porém com a adição de irradiação UV, a qual promove uma fotorredução de Fe^{3+} , gerando mais íons de hidroxila (equação 2.8) (OTURAN; AARON, 2014).



2.2.3 POA's sonoquímicos

Os POA's sonoquímicos baseiam-se no uso de ondas sônicas ou ultrassônicas e são realizados por dois mecanismos: o químico (indireto), onde moléculas de água e de oxigênio sofrem fragmentação homolítica produzindo radicais $\text{HO}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$ e $\text{O}\bullet$; E o físico (direto), também conhecido como sonólise que será exposto a seguir (OTURAN; AARON, 2014).

O principal processo é a sonólise, mas também técnicas combinadas com ultrassom são muito utilizadas, como ozônio com ultrassom (O_3/US), peróxido de hidrogênio com ultrassom ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$), ultrassom com fotocatalise (fotocatalise/US) e sono-fenton, pois essa adição de ondas ultrassônicas promovem o aumento considerável nas taxas de produção dos radicais livres (ARAÚJO et al., 2016).

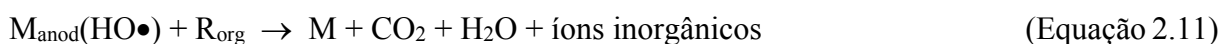
A sonólise baseia-se na criação de um ambiente oxidativo por cavitação gerando bolhas que se rompem à altas temperaturas e pressões produzindo espécies reativas como radicais hidroxilas, hidrogênio e hidroperoxila (ADEWUYI, 2001). A sonólise da água é uma das mais comuns (equação 2.9).



2.2.4 POA's eletroquímicos

Os POA's eletroquímicos fundamentam-se em técnicas baseadas na transferência de elétrons, produzindo os radicais hidroxilas *in situ*, essa técnica possui a vantagem de utilizar poucos ou nenhum reagente químico, caracterizando como uma forma limpa e eficiente na degradação dos poluentes orgânicos, ocorrendo de forma direta (oxidação anódica) ou indireta (eletro-fenton) (OTURAN; AARON, 2014; ARAÚJO et al., 2016).

Na oxidação anódica a formação dos radicais hidroxilas acontecem diretamente na superfície do ânodo, de sobretensão de alta evolução de O_2 , através da oxidação da água (equações 2.10 e 2.11) (ARAÚJO et al., 2016).



No processo de eletro-fenton os radicais hidroxilas são gerados atrás da reação fenton (equação 2.2), que é eletroquimicamente assistida, através da eletrogeração *in situ* de H_2O_2 (equação 2.12) e eletroregeneração de Fe^{2+} (equação 2.13) (OTURAN; AARON, 2014).



2.3 Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são classificados como materiais inorgânicos e não-metálicos, que tem sua composição básica formada por elementos metálicos e elementos não-metálicos, ligados predominantemente por ligações iônicas, mas também podendo ocorrer, em alguns materiais, ligações covalentes ou ambas (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2008).

Esses materiais são, normalmente, obtidos em altas temperaturas que lhes atribui o caráter cristalino. A natureza de suas ligações proporcionam boas propriedades elétricas, térmicas e magnéticas, além de elevada resistência à compressão e uma boa estabilidade química, possibilitando diversos tipos de aplicação em várias áreas como artesanato, saúde, engenharia, aeroespacial, entre outros (ASKELAND, 1998).

Dentre os materiais cerâmicos, há os óxido de ferro, denominados ferritas, que podem ser classificadas em 4 categorias distintas a partir da sua fórmula química, sendo elas: garnets ($\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), onde R é um elemento de terras raras ou ítrio; orto-ferritas (RFeO_3), onde R também é um elemento de terras raras; ferritas hexagonais ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$), onde M é cálcio ou chumbo ou estrôncio ou bário; ferritas de espinélio (MFe_2O_4), onde M representa um ou mais cátions do tipo metais de transição (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.) (KUMAR et al., 2018; ABDULVAKHIDOV et al., 2021; JADHAV et al., 2021; TRUKHANOV et al., 2021). As ferritas de espinélio detêm bastante atenção no âmbito científico e tecnológico devido às suas diversas propriedades e aplicações.

2.3.1 Ferritas de espinélio

Ferritas de espinélio são um grupo de materiais cerâmicos que apresentam propriedades magnéticas e composições variadas, com fórmula geral MFe_2O_4 , onde M representa um ou mais cátions do tipo metais de transição (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.), além de possuírem

estrutura cristalina de fase, normalmente cúbica, com os lados possuindo o mesmo tamanho mas há exceções, como é o caso da ferrita de cobre que pode apresentar-se com estrutura cristalina de fase tetragonal, onde apenas um dos lados contém dimensão diferente (Figura 2.3). (XIE et al., 2022).

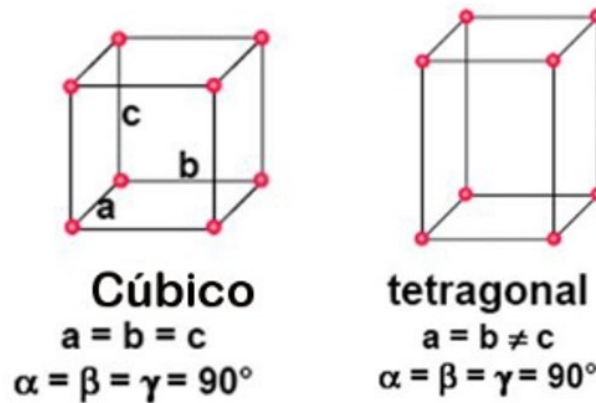


Figura 2.3 – Estruturas de fases cristalinas: cúbica e tetragonal. Fonte: Adaptado de (“Difração de Raio X”, 2014).

Essas ferritas possuem boa estabilidade mecânica e química, boas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas, rotas fáceis de síntese e custo razoável, que lhes atribuem diversas possibilidades de aplicações (XIE et al., 2022). Essas propriedades podem ser alteradas, tanto com a substituição dos íons M^{2+} , quanto pela ocupação dos interstícios pelos íons. Essa ocupação é referente a estrutura espinélica que as ferritas apresentam, sendo elas: estrutura de espinélio normal, quando os sítios tetraédricos são ocupados por M^{2+} e os sítios octaédricos são ocupados por Fe^{3+} ; e estrutura de espinélio inverso, quando os sítios tetraédricos são ocupados por Fe^{3+} e os octaédricos compartilham a mesma quantidade de Fe^{3+} e M^{2+} , representadas na figura 2.4 (XUE et al., 2020).

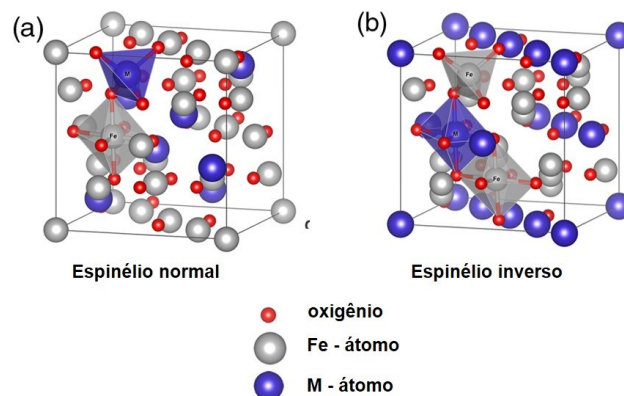


Figura 2.4 – Estrutura espinélica: (a) espinélio normal, (b) espinélio inverso. Fonte: Adaptado de (TAFFA et al., 2017).

2.3.1.1 Ferritas de Cobre

A ferrita de cobre possui fórmula geral CuFe_2O_4 , de estrutura de espinélio inversa, e se caracteriza como um material muito promissor devido à sua versatilidade, possuindo propriedades de transições de fases, comutação elétrica, estabilidade química e térmica frente a divergentes condições ambientais, assim como a possibilidade de alterar propriedades semicondutoras (MASUNGA et al., 2019).

As ferritas de cobre, em particular, podem se apresentar em estruturas de fases cristalinas tetragonais ou cúbicas, tendo como maior influência o método de preparação e a temperatura de calcinação. A formação da fase cristalina tetragonal se relaciona diretamente ao resfriamento lento durante o processo de cristalização (RASHAD et al., 2012). Isso ocorre em virtude do efeito de Jahn-Teller, que ocorre a partir da distorção de um dos eixos octaédricos causada pela migração dos íons Cu^{2+} para os sítios tetraédricos, levando a uma redução da simetria do cristal (CALVO-DE LA ROSA; SEGARRA RUBÍ, 2020).

A fase cristalina tetragonal também possui uma estrutura de espinélio inversa, onde os sítios tetraédricos são ocupados por Fe^{3+} , enquanto os octaédricos possuem todos os íons Cu^{2+} e mais Fe^{3+} . É possível ocorrer uma transição da fase cristalina tetragonal para a cúbica em uma temperatura de $360\text{ }^\circ\text{C}$ devido a desorientação da distorção de Jahn-Teller, que está diretamente relacionada às propriedades magnéticas do material (SULTAN; SINGH, 2009; RASHAD et al., 2012). Em virtude disso a ferrita de cobre pode atuar em diversas aplicações como fotocatalise, armazenamento de energia, material anódico para baterias de alto desempenho, e também em áreas como a biomedicina em entrega de drogas, ressonância magnética, entre outros (ANANDAN et al., 2017).

2.3.1.2 Ferritas de Níquel

A ferrita de níquel possui estrutura de fase cristalina, unicamente, cúbica e estrutura espinélica inversa, a localização dos cátions bivalentes (Ni^{2+}) nos interstícios está diretamente relacionada com as propriedades magnéticas do material, que possuem destaque especial, podendo apresentar comportamento superparamagnético, porém as propriedades dos materiais são influenciados de forma direta pelo método de síntese e temperatura de calcinação que afetam a microestrutura do material (SIVAKUMAR et al., 2011a).

Além das propriedades magnéticas consideráveis, a ferrita de níquel também apresenta baixa condutividade, alta estabilidade eletroquímica, entre outros, fazendo com que seu leque de aplicações seja amplo, indo desde aplicações como sensor de gás, fluidos magnéticos,

dispositivos micro-ondas, sistema de armazenamento magnético, materiais fotomagnéticos, entre outros (GUNJAKAR et al., 2008; KHOSO et al., 2021).

2.3.1.3 Ferritas Mistas de Cobre e Níquel

As ferritas de espinélio puras e com mistura de íons de metais de transição são materiais magnéticos atraentes e versáteis, essa substituição de íons magnéticos e não magnéticos nas sub-redes dos materiais promovem uma modificação nas estruturas magnéticas e elétricas dos novos materiais gerados (BALAVIJAYALAKSHMI; SURIYANARAYANAN; JAYAPRAKASH, 2015). As ferritas de níquel possuem baixa atividade catalítica e a dopagem com outros íons podem melhorar a absorção de luz visível e as atividades catalíticas, sendo o cobre um bom candidato pois é muito utilizado para dopagem de outros catalisadores (HONG et al., 2015).

A substituição dos íons de níquel pelos íons de cobre podem gerar uma transição de fase devido ao efeito de Jahn-Teller, ocasionando mudanças interessantes nas propriedades elétricas e magnéticas das ferritas mistas geradas (BALAVIJAYALAKSHMI; SURIYANARAYANAN; JAYAPRAKASH, 2015). Sendo assim, as ferritas de níquel-cobre possuem alta resistividade elétrica, magnetização de saturação e permeabilidade magnética (GAYATHRI MANJU; RAJI, 2019a).

Os trabalhos sobre ferritas mista de níquel e cobre são recentes, datados a partir de 2015. A tabela 2.2 traz alguns dados da literatura desenvolvidos com esses materiais, a fórmula química utilizada e suas aplicações, é válido ressaltar que poucos trabalhos possuem estudos voltados para o efetivo uso desses materiais e apenas dois focam em fotocatalise.

Tabela 2.2 – Artigos desenvolvidos com a utilização de ferritas de níquel e cobre (Fonte: Autor, 2023).

Autores	Métodos de Síntese	Fórmula utilizada	Valores de x	Aplicações
(GHOSH et al., 2021)	Co-precipitação química	$Ni_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$	0; 0,25; 0,5; 1	Sem aplicação
(NIHORE et al., 2019)	Sol-gel	$Ni_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$	0; 0,2	Sem aplicação
(RAO; GODBOLE; BHAGWAT, 2016)	pirólise de spray	$Ni_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$	0; 0,001; 0,003	Sensor de gás potencial para gases redutores
(BALAVIJAYA LAKSHMI; SURIYANARA YANAN; JAYAPRAKASH, 2015)	Co-precipitação	$Ni_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$	0,2; 0,4; 0,6	Sem aplicação
(DHIWAHAR et al., 2021)	Combustão por micro-ondas	$Cu_{(1-x)}Ni_xFe_2O_4$	0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5	Fotocatálise para degradação do corante Rodamina B
(HONG et al., 2015)	Sol-gel	$Ni_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$	0; 0,2; 0,4; 0,6	Fotocatálise para degradação de tetraciclina
(ANJANA et al., 2018)	Co-precipitação	$Ni_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$	0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1	Sem aplicação
(MAHALAKSHMI; SRINIVASAMANJA; NITHIYANANTHAM, 2015)	Co-precipitação	$Ni_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$	0,2; 0,4; 0,6	Sem aplicação
(SALEEM et al., 2021)	Co-precipitação	$Ni_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$	0; 0,1; 0,3; 0,5	Material anódico para baterias de íons de lítio
(GAYATHRI MANJU; RAJI, 2019b)	Combustão com mel como agente redutor	$Cu_{(1-x)}Ni_xFe_2O_4$	0; 0,2; 0,5; 0,8; 1	Atividade antibacteriana

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Todos os reagentes químicos usados nas reações de complexação EDTA/Citrato e nos testes fotocatalíticos são de grau analítico. Os níveis de pureza e as respectivas empresas fornecedoras estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Reagentes químicos utilizados na obtenção das fases $Ni_xCu_{(1-x)}Fe_2O_4$ e nos testes de degradação fotocatalítica. (Fonte: Autor, 2023).

Nome do Reagente	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	Synth
EDTA Ácido	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	99,4	Synth
Ácido Clorídrico	HCl	37	CRQ
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	27	Synth
Hidróxido de Sódio	NaOH	98	Synth
Nitrato de Ferro III	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cobre II	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	98	Synth
Nitrato de Níquel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	97	ISOFAR
Rodamina B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	90	Dinâmica

Demais utensílios utilizados durante os experimentos realizados são descritos a seguir:

- Agitadores magnéticos com e sem aquecimento;
- Banho ultratermostático;
- Bomba de ar;
- Capela de exaustão de gases;
- Espectrofotômetro Uv-Vis;
- Lâmpada OSRAM ULTRA-VITALUX 300 W;
- Mufla;
- Termopares;
- Vidrarias de uso geral (béqueres, erlenmeyers, balões, cadinhos, etc);

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese de ferritas de cobre e níquel

O processo de síntese relatado a seguir é uma reprodução de Rodrigues (2020).

Neste processo nitrato de ferro III, nitrato de cobre II, nitrato de níquel, EDTA ácido, ácido cítrico e hidróxido de amônio foram utilizados para produção de ferritas mistas de composição desejada: $Ni_xCu_{(1-x)}Fe_2O_4$, onde os cátions de níquel e cobre correspondem ao cátion bivalente M. Todos os reagentes adicionados seguiram a forma estequiométrica com relação ao ferro e demais cátions, sendo $[(x)+(1-x)]:2$, onde x é a proporção de níquel em relação ao total de íons não férricos, esta variável foi avaliada em quatro níveis: 0, 0,2, 0,8 e 1,0, totalizando quatro precursores (Tabela 3.1), identificados por X0, X20, X80, X100, respectivamente. A proporção entre EDTA, ácido cítrico e cátions metálicos compreende 1:1,5:1. A massa final almejada foi de 2 gramas de cada catalisador.

Uma solução de EDTA em hidróxido de amônio foi preparada à proporção de 1:10 (g de EDTA/ml de NH_4OH). A mistura foi aquecida a $40^\circ C$ por 15 minutos sob agitação magnética constante, promovendo uma dissolução completa do EDTA (solução I). Em recipientes separados, sais precursores foram dissolvidos em água, em seguida misturados à solução I, em ordem: nitrato de ferro III, nitrato de níquel e nitrato de cobre II (solução II), posteriormente a solução foi mantida à $40^\circ C$, com agitação constante por 15 minutos.

Passado o tempo, o ácido cítrico foi dissolvido em água e adicionado à solução II, após, o pH foi verificado e foi estabelecido um valor mínimo aceitável de 9, nos casos em que esse valor não foi atingido, a correção se deu com hidróxido de amônio (solução III). Foi regulada a temperatura para $80^\circ C$. A solução III, permaneceu sob agitação constante no recipiente inicial até ser observada uma redução volumétrica da mesma, após isso, foi transferida a mistura para uma cápsula cerâmica, ainda sob agitação. Quando a solução adquiriu consistência viscosa a agitação foi cessada, para evitar perdas materiais na remoção da barra magnética, sendo mantido apenas o aquecimento estático, até solução apresentar aspecto de gel.

Ao atingir o aspecto de gel, a cápsula cerâmica da fonte de calor foi removida e depositou-a numa mufla pré-programada, a fim de pré-calcinar, a $230^\circ C$ por 180 minutos e com uma taxa de aquecimento de $5^\circ C$ /minuto. O precursor já seco foi removido da cápsula cerâmica e macerado em almofariz com auxílio de um pistilo. Em seguida foi posto novamente em uma cápsula cerâmica para retornar a mufla para calcinação, que ocorreu durante 240 minutos, a $700^\circ C$, com taxa de aquecimento de $10^\circ C$ /minuto.

A figura 3.1 apresenta o fluxograma do processo de síntese das ferritas de níquel e cobre em cada etapa mencionada.

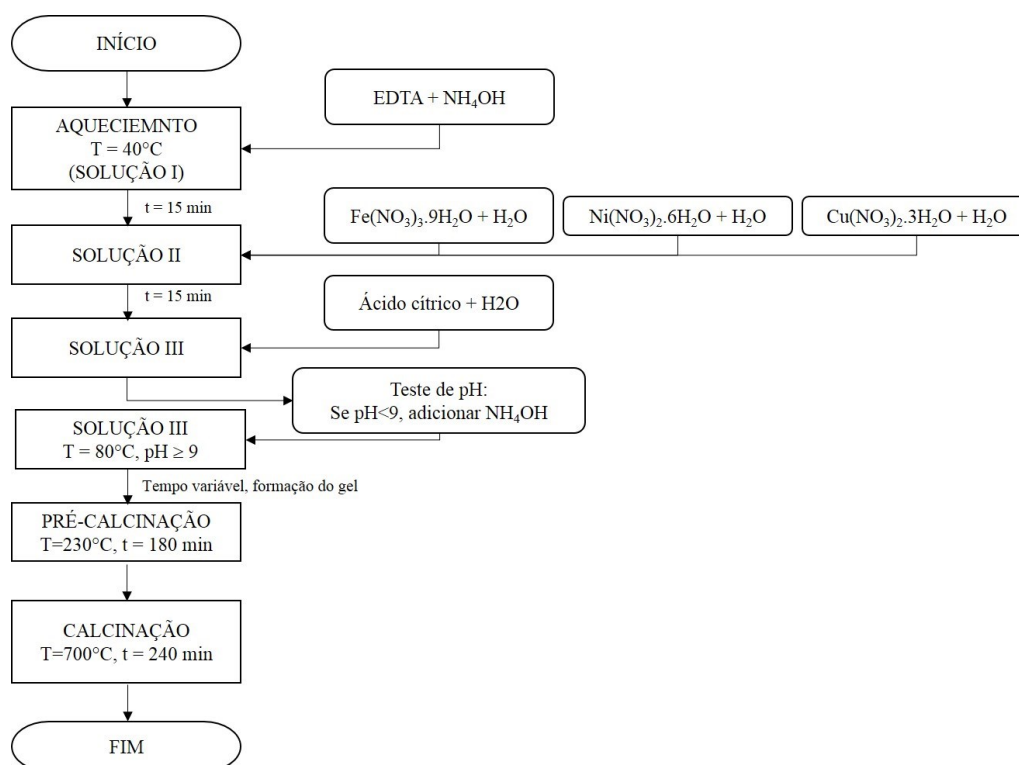


Figura 3.1 – Fluxograma da síntese de ferrita de níquel e/ ou cobre pelo método EDTA-Citrato (Fonte: Autor, 2023).

3.2.2 Caracterizações dos materiais produzidos

3.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica tem o objetivo de observar alterações de massa de substâncias em função da temperatura e/ ou do tempo, através de uma balança termogravimétrica, de programação controlada à uma atmosfera inerte, que afere essa variação de massa sob uma rampa de aquecimento. Os dados foram obtidos utilizando o Analisador Termogravimétrico e Calorímetro Simultâneo SDT Q600 (TA Instruments), para uma massa de amostra de 20 mg em cadinho de alumina, numa atmosfera de gás sintético, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, iniciando a análise a uma temperatura de 25°C com temperatura final de 900°C . As medidas foram realizadas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários localizado na Central Analítica (Instituto de Química/ UFRN).

3.2.2.2 Difração de Raios – X (DRX)

É de suma importância a caracterização de todos os materiais produzidos a fim de verificar se houve a formação do material requerido. A difração de raios-X (DRX) foi aplicada com o propósito de identificação de fases, estruturas moleculares e tamanho de partícula. A

difração de raios-X utilizada se procedeu no difratômetro de marca SHIMADZU, de modelo XRD-7000, utilizando Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMAT/UFRN). Os difratogramas gerados apresentam valores de 2θ variando de 10 a 80 graus a uma velocidade de varredura de 2 graus por minuto. As fases obtidas nestas condições foram analisadas no programa X'Pert. Para estimativa do tamanho de cristalito (L), foi utilizada a equação de Scherrer (equação 3.1), onde θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética e β é a largura na metade da altura do pico de difração.

$$L = \frac{0,9 * \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 3.1})$$

3.2.2.3 Refinamento Rietveld

O método de refino dos difratogramas obtidos por DRX é realizado com o objetivo de estabelecer precisamente a estrutura do material, e um dos métodos disponíveis é o refinamento Rietveld, que utiliza o método de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração para que esses se apresentem muito próximos dos perfis medidos experimentalmente. Também são obtidos os parâmetros da rede cristalina, como os comprimentos das arestas da célula unitária (A, B e C), e parâmetros por meio dos quais é possível avaliar a qualidade do refino, tais como R_p (fator de confiabilidade), R_{wp} (fator de confiabilidade ponderado) e χ^2 (qualidade do ajuste). Os dados dos difratogramas foram analisados pelo Sistema de Análise de Estrutura (GSAS 2) com o programa de interface gráfica EXPGUI.

3.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) tem como objetivo analisar os parâmetros morfológicos de materiais que apresentem micro e nanoestruturas, através da obtenção de imagens da superfície desses materiais, com elevadas resoluções e com aspectos tridimensionais. Há acessórios acoplados que permitem a formação de raios-X juntamente com a formação de imagens, a partir da espectroscopia por energia dispersiva (EDS), possibilitando uma microanálise elementar. As medidas de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), foram realizados em um equipamento FESEM (Auriga, Carl Zeiss, USA), modelo Supra 35-VP equipado com um detector EDS da Bruker (XFlash 410-M), com a finalidade de promover a análise química dos

componentes estudados, localizados no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMAT/UFRN).

3.2.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) visa compreender a estrutura de moléculas individuais ou a composição de mistura moleculares, por meio do infravermelho absorvido em frequências específicas relacionadas às de energias vibracionais de ligações dos grupos funcionais presentes. Os dados foram obtidos em um equipamento IRAffinity-1 (Shimadzu, Japão), na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários localizado na Central Analítica (Instituto de Química/UFRN).

3.2.2.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis)

A espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis (ERD UV-Vis) é de suma importância para o estudo das estruturas das bandas eletrônicas ou níveis de energia molecular através da identificação do *gap* de energia (*bandgap*) característico, entre a banda de valência e a banda de condução. As medidas de espectroscopia de reflectância difusa (ERD) foram registradas à temperatura ambiente em um espectrômetro UV-2450 (Shimadzu), na faixa de 200-800 nm, utilizando sulfato de bário (BaSO_4) como amostra padrão de referência, localizado no Laboratório de Tecnologia Ambiental (NUPPRAR/UFRN).

Os espectros na região do UV-visível fornecem o percentual de reflectância (R) do material nos respectivos comprimentos de onda, a função de Kubelka-Munk (F (R)) (equação 3.2) é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção (α).

$$F(R) = \alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Equação 3.2})$$

A energia de bandgap (E_{gap}) está relacionado diretamente com o coeficiente de absorção através da equação de Wood & Tauc (1972) (equação 3.3).

$$\alpha(h\nu) = k \cdot (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde k é a constante de absorção que depende das propriedades do material e o expoente n denota o tipo de transição eletrônica de energia direta ($n=1/2$) e indireta ($n=2$) do material.

3.2.3 Testes de degradação fotocatalítica de corantes

3.2.3.1 Espectro de absorção do corante e Curva de calibração

A fim de encontrar experimentalmente o comprimento de onda de máxima absorbância do corante Rodamina B (RhB), realizou-se uma varredura de 190nm a 900nm, numa concentração do corante de 50 ppm, obtida a partir da solução mãe de 1000 ppm, em um espectrofotômetro UV-Vis UV-1800 (Shimadzu), sediado no Laboratório de Equipamentos Multiusuários localizado na Central Analítica (Instituto de Química/UFRN). De acordo com a varredura (figura 3.2) a solução apresentou máxima absorbância em 556 nm e este foi o comprimento de onda utilizado para todas as análises da solução do corante.

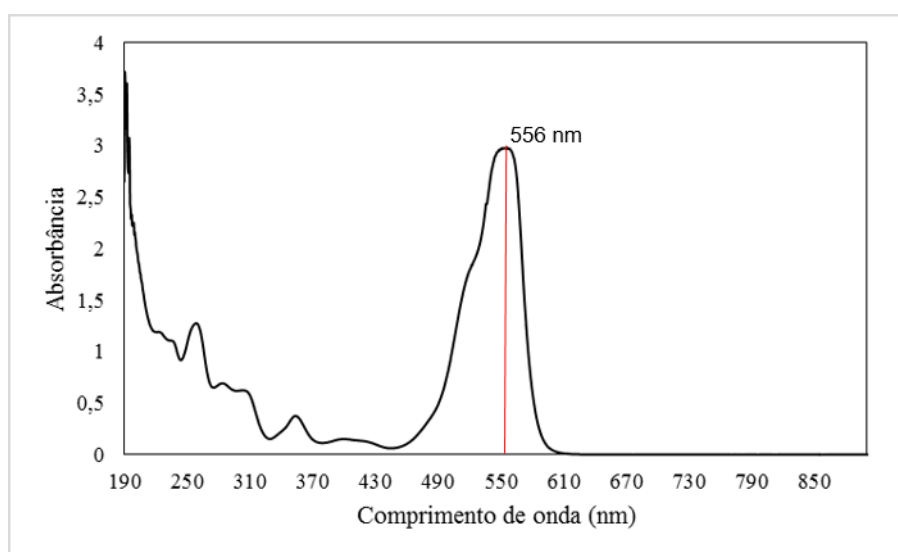


Figura 3.2 – Espectro de absorção do corante Rodamina B (Fonte: Autor, 2023).

Para a determinação da concentração da RhB em solução sintética nos testes de degradação, foi construída uma curva de calibração. Inicialmente foi preparada uma solução mãe de 1000 ppm, a partir dela obteve-se uma solução de 50 ppm que foi diluída para 10, 8, 6, 4 e 2 ppm, e leituras de suas absorbâncias foram realizadas, em duplicata. Plotando os dados de concentração versus absorbância, obteve-se uma análise de regressão linear sob a curva (figura 3.3), obtendo-se a equação 3.4, a qual relaciona o valor da concentração do corante (C) em ppm com a absorbância (abs), com um ajuste conveniente de 0,9957.

$$C = \frac{abs - 0,0077}{0,095} \quad (\text{Equação 3.4})$$

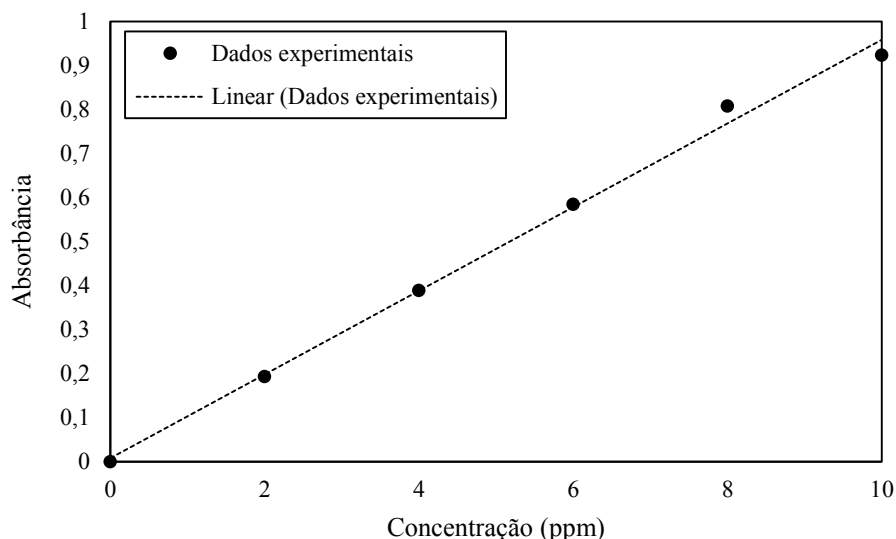


Figura 3.3 – Curva de calibração para o corante Rodamina B, com diferentes concentrações (Fonte: Autor, 2023).

3.2.3.2 Testes Preliminares

Os testes preliminares tiveram como objetivo avaliar comparativamente a maior eficiência da fotocatalise frente à fotólise. Para isso utilizou-se metodologia semelhante à Dhiwihar et al. (2021), que emprega um material semelhante e o mesmo corante, o qual encontrou melhores condições de reação para uma carga de catalisador de 0,31 g/L, concentração de rodamina B de 9 mg/L e pH 2. Dessa forma, nesses testes iniciais foi adotada a mesma carga de catalisador (0,31 g/L) e o mesmo pH (pH =2), aumentando a concentração de corante para 10 ppm e um volume de 50 mL devido ao reator utilizado. Para os experimentos de fotólise não houve adição de o catalisador.

O sistema reacional utilizado foi totalmente controlado (figura 3.4), no qual o reator foi operado com um volume de 50 mL, a fonte de luz (OSRAM ULTRA-VITALUX 300) possui filamento de tungstênio gera uma radiação semelhante ao espectro solar, a temperatura do sistema foi mantida constante semelhante a ambiente (25 °C), com o auxílio de um banho ultratermostático, e para promover o contato do catalisador com todo o fluido foi utilizado um agitador magnético, com auxílio de uma purga de ar que também promoveu saturação de oxigênio no sistema, todas as reações foram realizadas durante 240 minutos, havendo coleta das alíquotas para análise em intervalos de 30 minutos.

O catalisador foi isolado da solução por separação magnética, durante 5 minutos. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro visível (M-V5, Bel Engineering), utilizando o comprimento de onda de 556 nm. Após a medição o catalisador foi misturado novamente na solução retornando para o sistema reacional, mantendo a quantidade de solução e catalisador

no sistema sempre constante. Um fluxograma do processo é mostrado na figura 3.5. Todos os equipamentos utilizados para os testes de degradação estavam disponíveis no Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC/ UFRN).

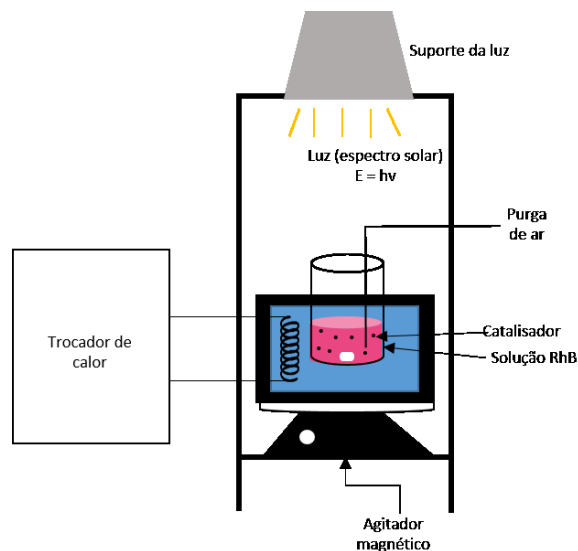


Figura 3.4 – Esquema de reator fotocatalítico (Fonte: Autor, 2023).

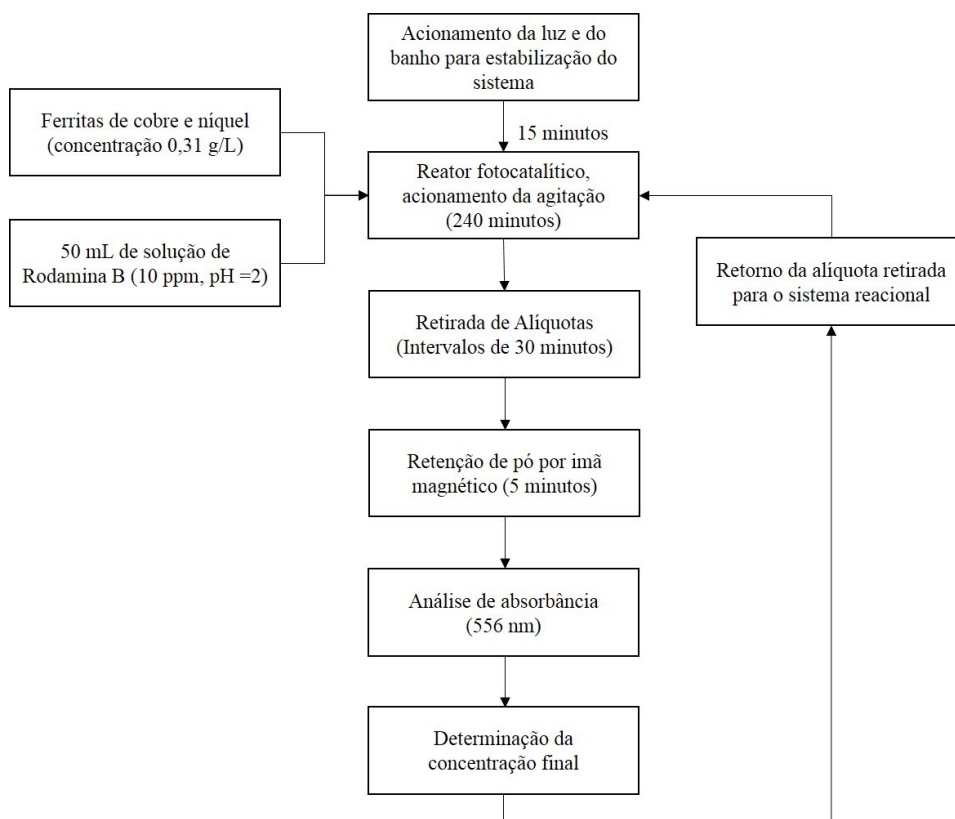


Figura 3.5 – Fluxograma dos testes preliminares (Fonte: Autor, 2023).

3.2.3.3 Otimização dos parâmetros de reação

Após a identificação da maior eficiência da fotocatalise, a carga de catalisador foi modificada para cargas de catalisador com concentração entre 0,5 e 1 g/L, encontradas mais comumente na literatura (SOLTANI; ENTEZARI, 2013; SHARMA; BANSAL; SINGHAL, 2015; KODASMA et al., 2020) que possuem maior eficácia, dessa forma para seguir um padrão, utilizou-se uma nova carga de concentração 0,62 g/L. O pH também foi variado, utilizando o pH da solução sem adição de controladores (pH = 6), e utilizando HCl para deixar a solução em pH ácido (pH = 2) e NaOH para conferir pH básico (pH = 10). Variar o pH é de suma importância, pois é uma variável que interfere a interação entre o catalisador e o corante ((SOLTANI; ENTEZARI, 2013)). O pH foi variado apenas na carga de concentração 0,62 g/L.

Nos testes de otimização o mesmo sistema reacional citado na seção 3.2.3.1 foi utilizado, sendo assim mantido a concentração de Rodamina B de 10 ppm, volume de solução de 50 mL, mudando a concentração da carga de catalisador para 0,62 g/L e variando o pH em 2, 6 e 10, o tempo de reação em 240 minutos com alíquotas retiradas em intervalos de 30 minutos foram mantidos, separadas magneticamente por 5 minutos e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda 556 nm. A figura 3.6 mostra o fluxograma de otimização dos parâmetros de reação.

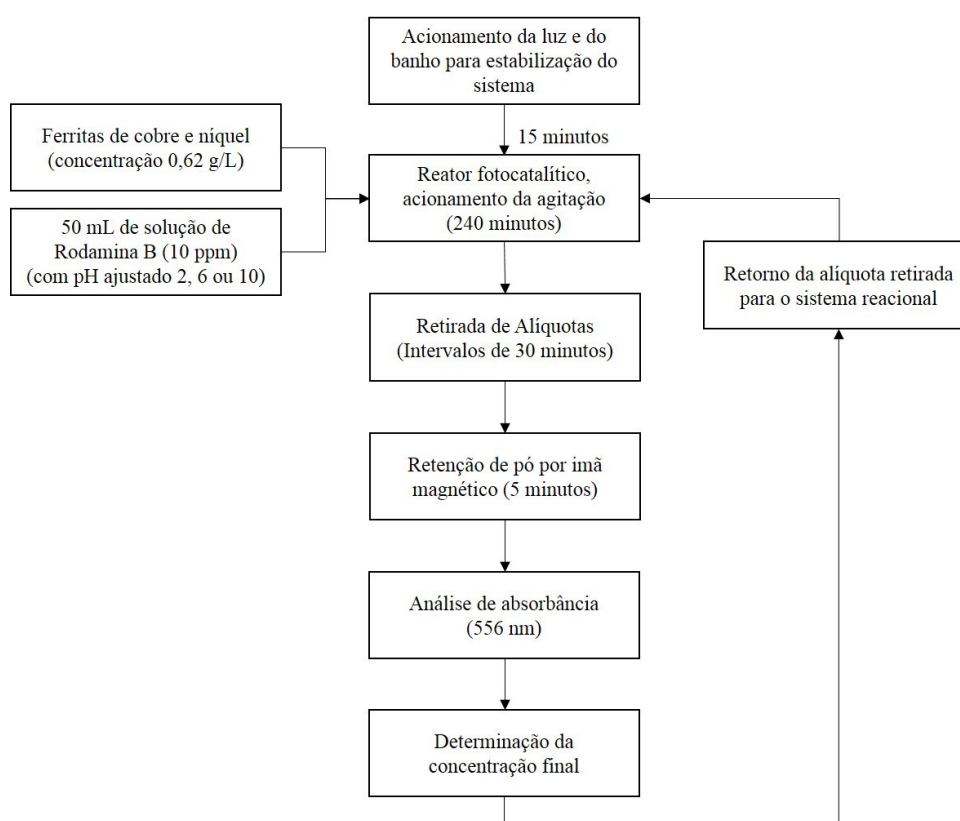


Figura 3.6 – Fluxograma da otimização dos parâmetros de reação (Fonte: Autor, 2023).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussões

4.1 Eficiência mássica da síntese

Após as calcinações, à 700 °C, as cerâmicas tiveram suas massas medidas na balança de precisão, que foram comparadas com a massa inicial almejada de 2 gramas para cada precursor. A tabela 4.1 apresenta as massas obtidas:

Tabela 4.1 – Eficiência de síntese pós-calcinação frente ao almejado inicialmente (Fonte: Autor, 2023).

Precursor	Massa (g)	Eficiência (%)
X0	1,7966	89,83
X20	1,8281	91,41
X80	1,9188	95,94
X100	1,9649	98,25

Na tabela 4.1 fica evidente que houve perdas de massa no processo, isso é esperado dado que há um manejo considerável durante todo o processo de síntese. Em nenhum dos casos houve vazamento nas etapas do processo, então essas perdas são associadas as transferências de recipiente (béquer para cápsula cerâmica de aquecimento, cápsula para almofariz, almofariz para tubo falcon), ocasionando a retenção de massa nesses recipientes, assim como na barra magnética utilizada para agitação da solução até uma consistência mais viscosa. Atrelado a isso, como os nitratos são materiais muito higroscópicos, a presença de uma pequena quantidade de água na pesagem dos mesmos, pode afetar diretamente na massa final do material requerido. Apesar da perda, a massa não interfere no aspecto qualitativo da síntese, que serão analisados a seguir.

4.2 Caracterizações

4.2.1 Avaliação da Estabilidade Térmica

A análise térmica (TG/DTG) foi realizada para compreender o processo de decomposição térmica do gel formado durante a síntese. As curvas de TG/DTG mostradas na Figura 4.1, correspondem aos precursores de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$, X0, X20, X80 e X100, respectivamente, sintetizadas com pH cima de 9 e pré-calcinadas à 230 °C por 180 minutos à uma taxa de 5 °C/min. Em todas as curvas identifica-se uma etapa de perda de massa menor de 30 °C até aproximadamente 250 °C, essa menor perda de massa é relacionada à perda de umidade e resquícios de solvente (água e hidróxido de amônio) aprisionados nos precursores, que compreende por volta de 15% de massa.

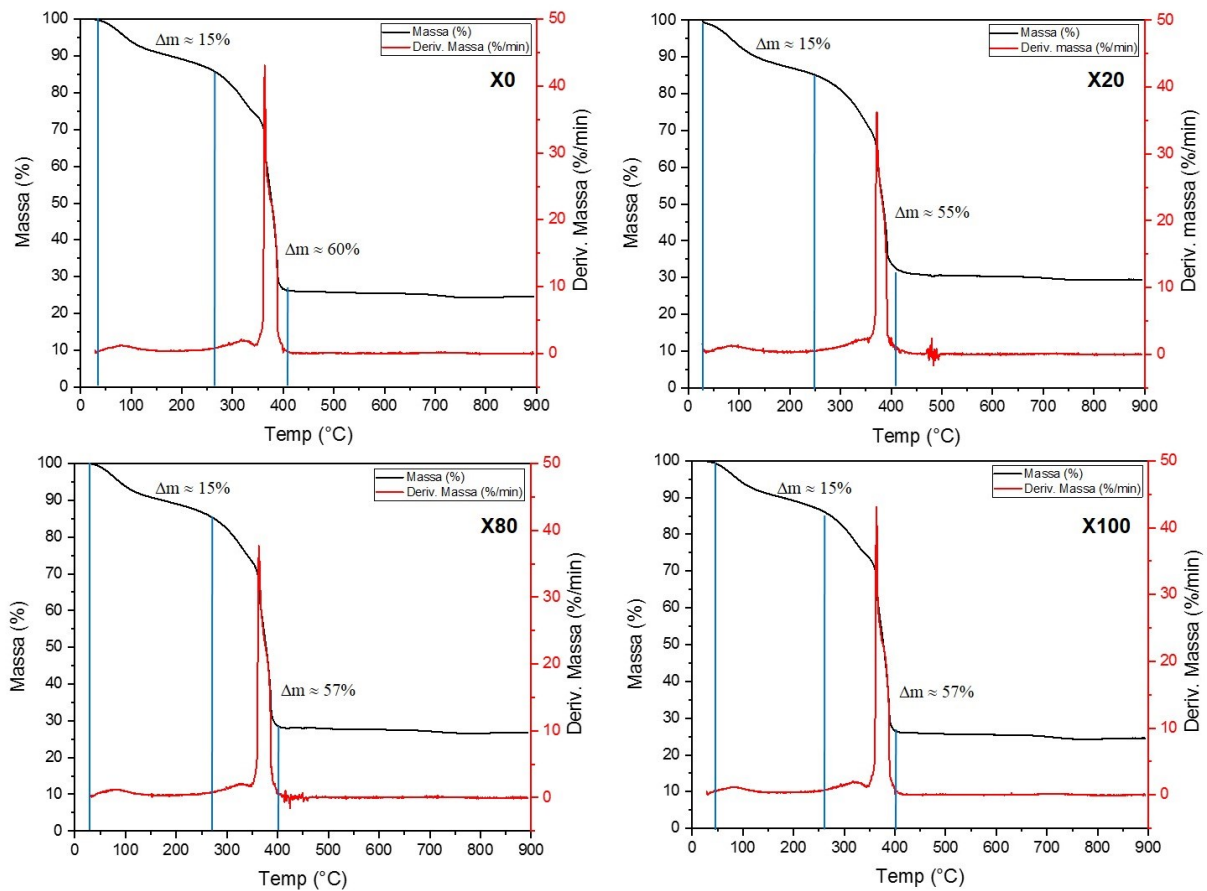


Figura 4.1 – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras de $Ni_xCu_{(1-x)}Fe_2O_4$: X0, X20, X80 e X100. (Fonte: Autor, 2023).

Em seguida é observada uma etapa de decréscimo de massa principal em aproximadamente 250°C até 400°C, em torno de 55% à 60% de redução de massa, assim como um pico nas curvas de DTG. Para as figuras 4.1-A os eventos são relacionados a degradação dos nitratos de cobre e ferro, e 4.1-B inclui a degradação de o nitrato de níquel, assim como, em ambos os casos, decomposição térmica do restante de ácidos, e consequentemente, degradação do precursor das ferritas com maior percentual de cobre, formando X0 ($CuFe_2O_4$) e X20 ($Cu_{0,8}Ni_{0,2}Fe_2O_4$) (PONHAN; MAENSIRI, 2009; TASCA et al., 2011).

Para as figuras 4.1-C e 4.1-D, assim como, 4.1-A e 4.1-B, há combustões geradas pelas interações *in situ* dos nitratos e complexo EDTA/Citrato, ocasionando a geração de óxidos intermediários de ferro, níquel e cobre, até ocorrer a formação de X80 ($Cu_{0,2}Ni_{0,8}Fe_2O_4$) e X100($NiFe_2O_4$) (SIVAKUMAR et al., 2011b). A partir de 400°C, há uma estabilização de massa indicando que a partir dessa temperatura haverá a calcinação dos pós precursores, acompanhados da liberação de CO_2 , H_2O e NO_x (SHEN et al., 2010; TASCA et al., 2011).

Apesar da estabilidade mássica do material ocorrer à 400°C, um estudo anterior semelhante a este (RODRIGUES, 2020), do mesmo grupo de pesquisa, fez a utilização de três temperaturas de calcinação diferentes (500 °C, 600 °C e 700 °C), entretanto o mesmo identificou a presença de CuO e Fe₂O₃ para as amostras com maior percentual de cobre à 500°C e 600 °C (X0 e X20) que não foram encontradas nas amostras calcinadas a 700 °C, atrelado a isso, as amostras calcinadas na maior temperatura apresentaram maior grau de cristalinidade. E a partir disso, foi escolhido a utilização da temperatura de calcinação 700 °C, neste trabalho.

4.2.2 Avaliação da Cristalinidade

As figuras 4.2 e 4.3 são referentes aos difratogramas dos materiais sintetizados, Ni_xCu_{1-x}Fe₂O₄, correspondentes às amostras X0 e X20. Em ambos os casos, observa-se a presença dos picos principais característicos, indexados na ficha JCPDS n° 34-0425 (anexo A) com grupo espacial I41/amd e estrutura cristalina de fase tetragonal sendo caracterizados como ferrita de cobre, semelhante aos resultados de Lv et al. e Marinca, Chicinas e Isnard (2008; 2013).

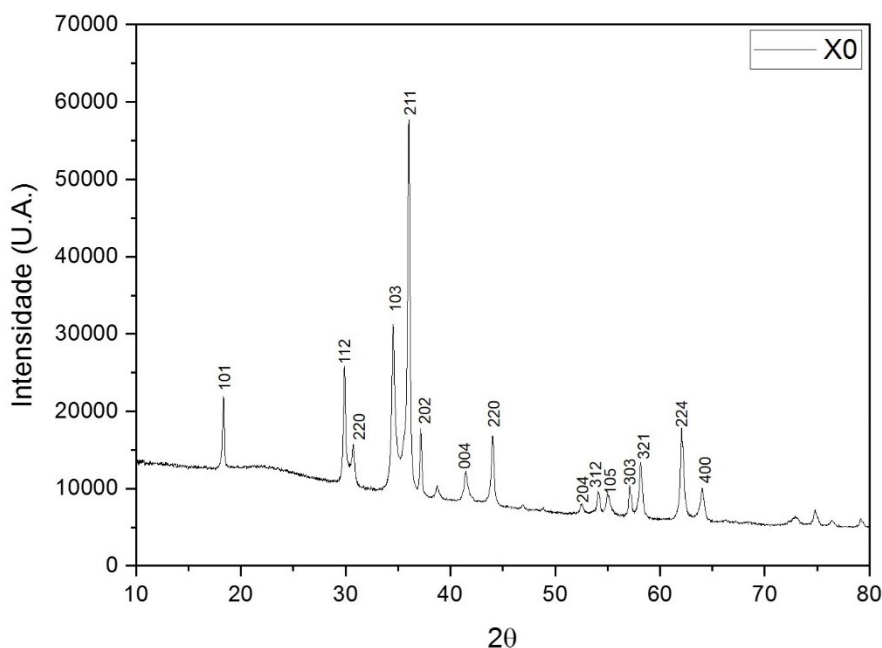


Figura 4.2 – Difratograma de raios-X referente a amostra X0 (CuFe₂O₄). (Fonte: Autor, 2023).

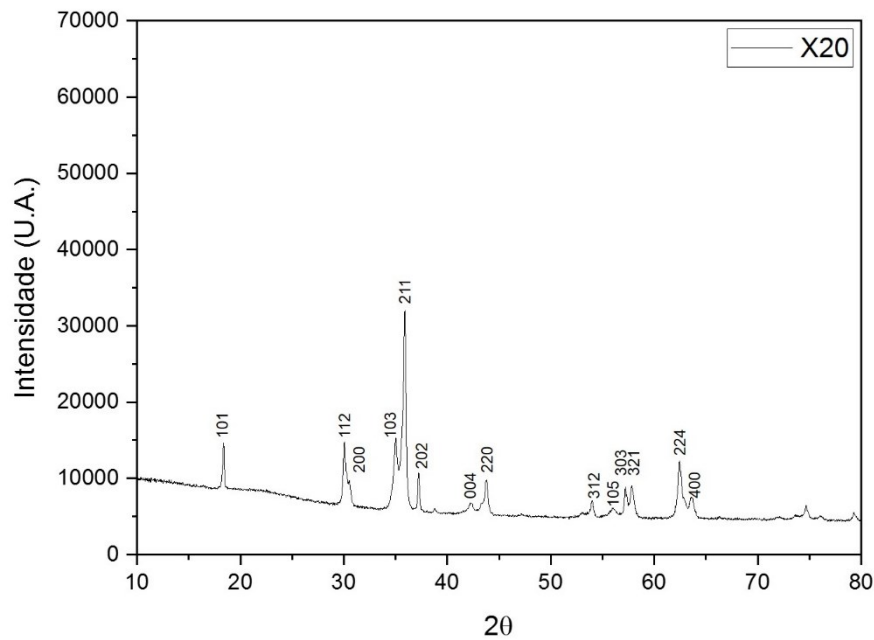


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X referente a amostra X20 ($\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$) (Fonte: Autor, 2023).

Ao comparar os dois difratogramas é possível identificar que os picos apresentam menores intensidade na amostra X20, isso se dá pela presença de níquel na amostra, dado que o resultado apresentado para tal amostra foi indexado à carta de ferrita de cobre pura. Além disso, essa inserção de níquel na estrutura de ferrita de cobre provocou o deslocamento do pico mais intenso (211) para a esquerda, tornando-se menos simétrica e indicando a presença de uma cauda para a esquerda do ponto central do pico, assim como, provocou o deslocamento para a direita dos picos (103) e (202), sendo em maior intensidade para o primeiro.

Este fenômeno pode se dar seja pela presença de outra fase cristalina junto à estrutura, seja por defeitos pontuais presentes na estrutura cristalina, neste caso causada pela inserção de níquel na matriz de CuFe_2O_4 como relatado por Naz et al. (2022). Não tendo sido detectada outra estrutura além da citada.

Utilizando os dados da difração de raios X e a equação de Scherrer (3.1), os tamanhos dos cristalitos das ferritas foram estimados com valor médio de 51,59 nm, 47,53 nm, para X0 e X20, respectivamente. A adição de níquel à 20% (x20), à ferrita de cobre, faz com que diminua o tamanho médio do cristalito, em reação a ferrita de cobre puro (x0).

Já as figuras 4.4 e 4.5 são referentes aos difratogramas dos materiais sintetizados, $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, correspondentes às amostras X80 e X100. Novamente, em ambos os casos, foi observado a presença dos picos principais característicos, indexados na ficha JCPDS n° 74-2081(an. A), com grupo espacial Fd-3m e estrutura cristalina de fase cúbica correspondente a ferrita de níquel, como obtido por Salavati-Niasari et al. e Shanmugavel et al. (2009; 2015).

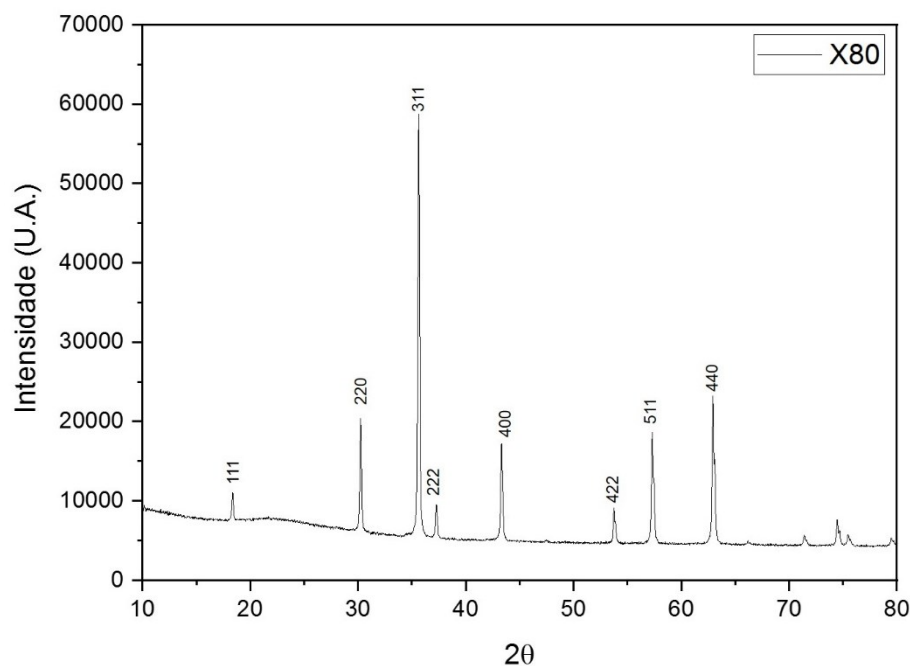


Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X referente a amostra X80 ($\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$). (Fonte: Autor, 2023).

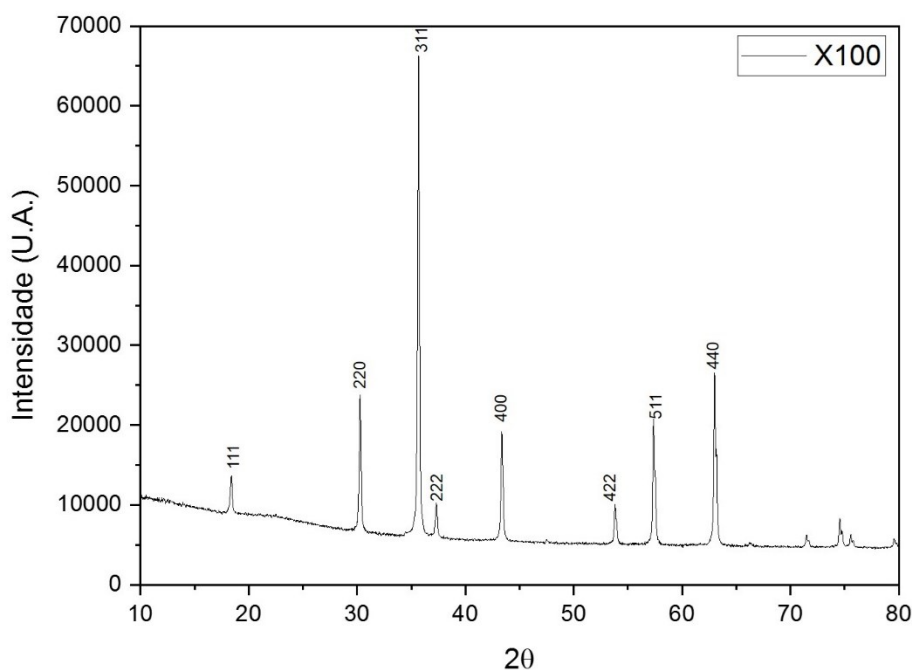


Figura 4.5 – Difratoograma de raios-X referente a amostra X100 (NiFe_2O_4) (Fonte: Autor, 2023).

Assim como nas estruturas com maiores percentuais de cobre, ao comparar os dois difratogramas (X80 e X100), também foi possível identificar que os picos apresentam menores intensidade na amostra X80, atrelado igualmente à presença de cobre na estrutura, dado que o resultado apresentado para tal amostra foi indexado à carta de ferrita de níquel pura. A inserção

de cobre não provocou alteração significativa na largura dos picos da estrutura cúbica de NiFe_2O_4 , apenas seu deslocamento, indicando a expansão da rede cristalina.

Os tamanhos de cristalitos para X80 e X100 também foram estimados pela equação de Scherrer (equação 3.1), sendo de 81,75 nm e 75,43 nm, respectivamente. Foi percebido que para maiores quantidades de níquel há um aumento no tamanho do cristalito, entretanto, a ferrita de níquel puro (X100), quando comparada a X80, há uma redução do tamanho de cristalito.

4.2.3 Refinamento Rietveld

Os parâmetros de rede dos materiais sintetizados foram obtidos através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, com o auxílio dos programas X'Pert e GSAS2 (ExpGui), as cartas JCPDS foram adquiridas provenientes do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD) e os arquivos de informação cristalográfica (CIF), respectivamente, que foram utilizados para averiguar os resultados dos modelos.

As figura 4.6 e 4.7, apresentam os refinamentos para X0 e X20, respectivamente, onde foi observado a presença dos picos característicos da estrutura cristalina de fase tetragonal (JCPDS n°34-0425), a carta CIF N° 9011012 foi obtida através do Crystallography Open Database (COD), para refino de ambas as composições. Há uma boa correlação entre os padrões observados e calculados, e também, entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg para X0. Para X20, há uma sobreposição de picos, entretanto as intensidades dos mesmos são diferentes em virtude da adição de níquel à estrutura.

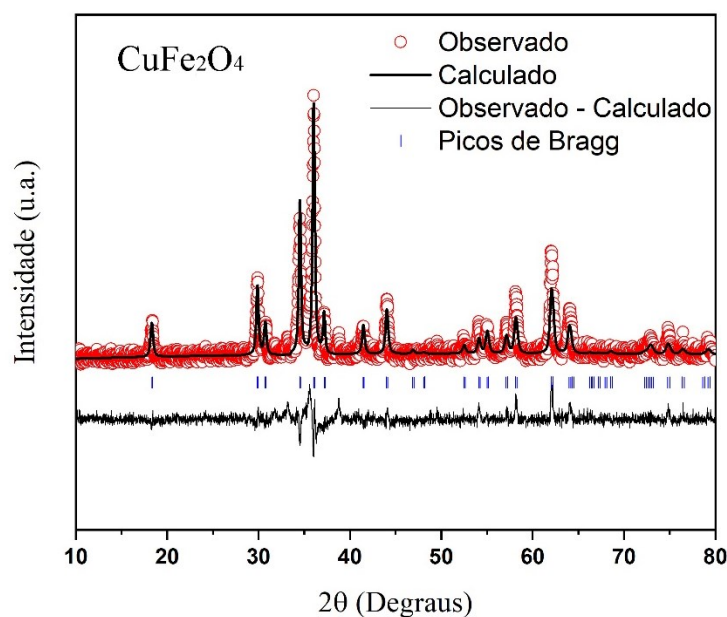


Figura 4.6 – Dados de refinamento para a amostra X0 (CuFe_2O_4) segundo o método Rietveld. (Fonte: Autor, 2023).

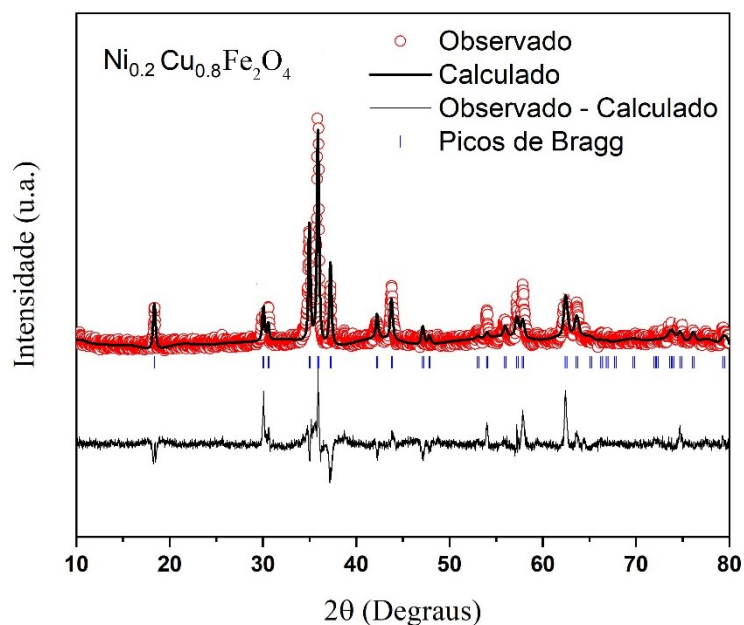


Figura 4.7 – Dados de refinamento para a amostra X20 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) segundo o método Rietveld. (Fonte: Autor, 2023).

Do mesmo modo as figuras 4.8 e 4.9, apresentam os refinamentos para X80 e X100, respectivamente, onde foi observado a presença dos picos característicos da estrutura cristalina de fase cúbica (JCPDS n°74-2081), a carta CIF N° 2300289 foi utilizada para refino de ambas as composições. Neste caso, em ambas as amostras (X80 e X100), a correlação entre os padrões calculados e observados, intensidades e posições dos picos de Bragg foram adequadas.

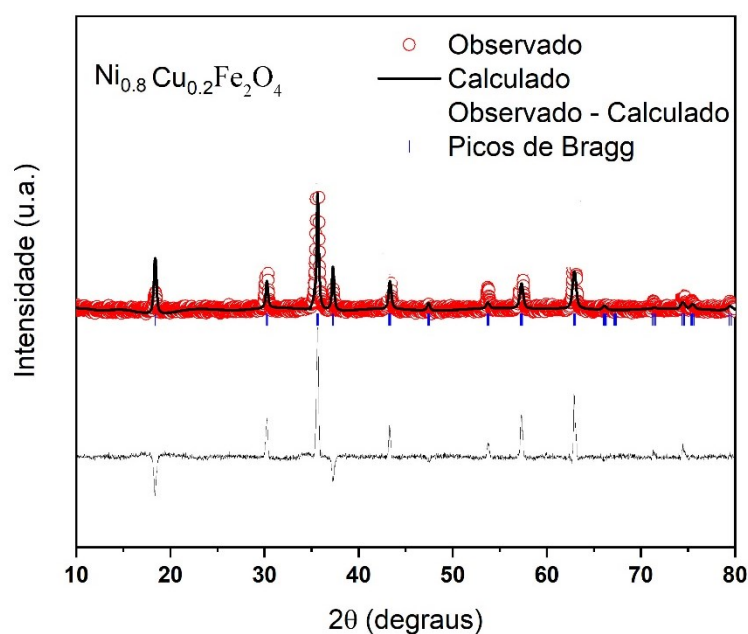


Figura 4.8 – Dados de refinamento para a amostra X80 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$) segundo o método Rietveld. (Fonte: Autor, 2023).

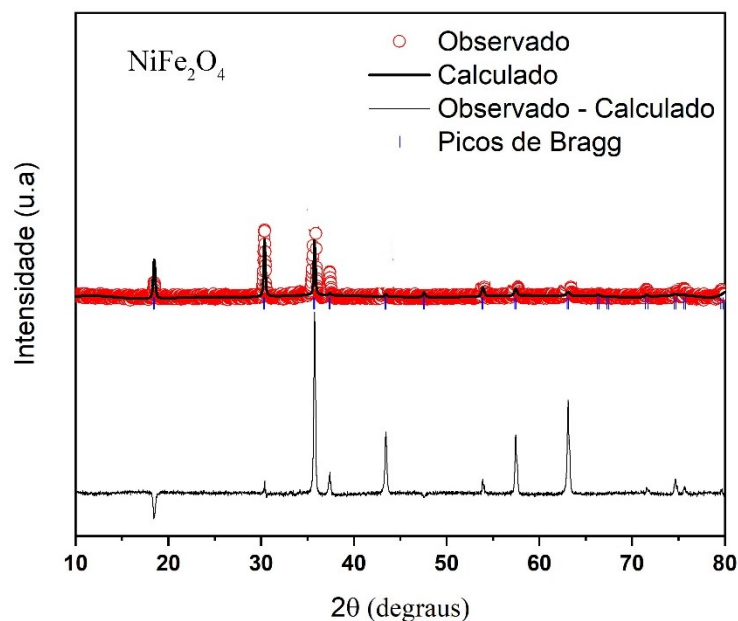


Figura 4.9 – Dados de refinamento para a amostra X100 (NiFe_2O_4) segundo o método Rietveld. (Fonte: Autor, 2023).

Os parâmetros de refinamento dos sólidos sintetizados foram obtidos e são apresentados na tabela 4.2. Tanto na tabela 4.2, quanto na figura 4.10 foi averiguado que a composição do material afeta diretamente no sistema cristalino das ferritas mudando sua estrutura de tetragonal para cúbica a medida que a porcentagem de níquel é aumentada. É válido ressaltar que a ferrita de cobre pura pode se apresentar tanto na estrutura cristalina de fase cúbica, quanto tetragonal (RASHAD et al., 2012), enquanto a ferrita de níquel pura se apresenta apenas na forma cúbica.

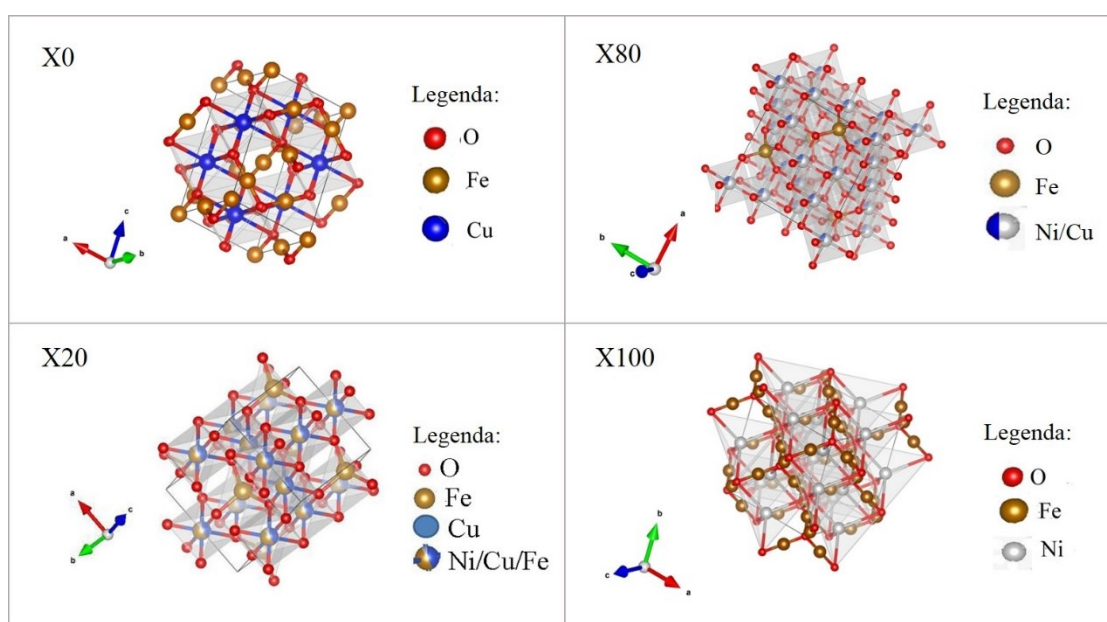


Figura 4.10 – Modelagem dos cristallitos de X0, X20, X80 e X100 pelo programa VESTA (Fonte: Autor, 2023).

Tabela 4.2 – Parâmetros de refinamento das amostras analisadas pelo método Rietveld. (Fonte: Autor, 2023).

Amostras	X0	X20	X80	X100
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Cúbica	Cúbica
Grupo Espacial	I 41/ a m d	I 41/ a m d	F d - 3 m	F d - 3 m
A	5,8143	5,8000	8,341	8,3415
B	5,8143	5,8000	8,341	8,3415
C	8,7063	8,7300	8,341	8,3415
V (Å³)	294,35	293,67	580,30	580,41
X²	1,69	2,67	2,76	3,01
Rwp (%)	15,95	17,87	31,44	41,62
Rp (%)	12,64	13,42	42,45	29,43
ε (x10⁻³)	0,0006	0,0007	0,006	0,005

Comparando as amostras X0 e X20 os parâmetros A e B de dimensão tende a diminuir, enquanto o parâmetro C aumenta, promovendo uma diminuição do volume de célula de X0 para X20. Já para as amostras X80 e X100 há um aumento de todos os parâmetros, o que é refletido no aumento de volume de célula de X80 para X100. Pode-se assumir que o cristalito se torna mais próximo do cubo, estrutura da amostra X100, que também possui o maior volume dentre as nanopartículas. A amostra X0 foi tomada como padrão, sabendo-se que o fator X², representa o quanto a amostra se afasta do padrão, observa-se que os mesmos apresentam valores coerentes: quanto mais se adiciona níquel, menos semelhantes à ferrita de cobre os espécimes se tornam, ou seja, menos obedecem ao grupo espacial I 41/a m d.

4.2.4 Avaliação morfológica e composicional

As quatro amostras obtidas após calcinação foram estudadas com auxílio de microscopia eletrônica de alta resolução (MEV-FEG), obtendo-se imagens resultantes com diferentes níveis de aproximação. As amostras (X0, X20, X80 e X100) apresentam padrões de morfologia distintos entre si, atrelados a mudança da composição de cada material.

A figura 4.11, refere-se a amostra X0, que apresenta aglomerados irregulares, numa aproximação de 1.0 KX (4.10-A) foi possível verificar a presença de superfícies que se assemelham à orifícios, e ao aproximar (20.0 KX) foi percebido que as partículas estão aglomeradas e possuem formato irregular, algumas com laterais retas e outras arredondadas, porém com tamanhos semelhantes, esses resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos por Zhuravlev et al. e Subha et al. (2017; 2018), que utilizaram o método de síntese sol-gel,

próximo ao utilizado neste trabalho, sendo assim, comprovando que o método de síntese tem total influência sobre a forma dos materiais obtidos.

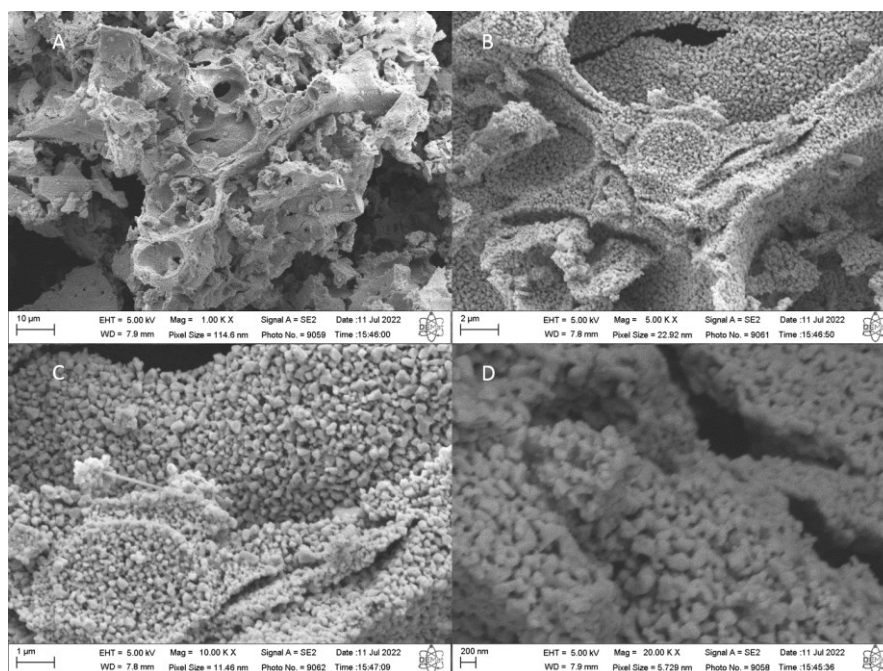


Figura 4.11 – Microscopia eletrônica para amostra X0 (CuFe₂O₄), com aproximações de 1000 (A), 5000 (B), 10000 (C) e 20000 (D) vezes (Fonte: Autor, 2023).

Na figura 4.12, referente a amostra X20, os orifícios semelhantes a imagem anterior se apresentam com menor profundidade, mas ainda foi possível identificá-los, assim como as partículas dos aglomerados continuam apresentando os formatos irregulares semelhantes aos encontrados na amostra de cobre puro (X0).

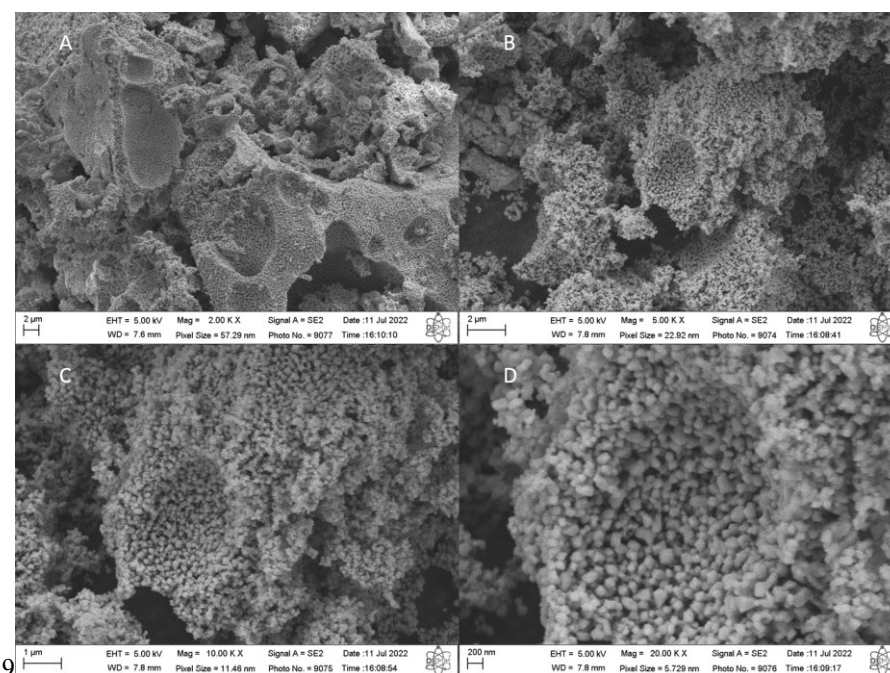


Figura 4.12 – Microscopia eletrônica para amostra X20 (Cu_{0.8}Ni_{0.2}Fe₂O₄), com aproximações de 2000 (A), 5000 (B), 10000 (C) e 20000 (D) vezes (Fonte: Autor, 2023).

A variação para maior percentual de níquel ao cobre na ferrita provoca mudanças consideráveis na morfologia da amostra, como foi verificado na figura 4.13, referente a amostra X80. Nesta imagem também foi possível perceber alguns orifícios, porém estes apresentam formatos irregulares, ao aumentar a aproximação da imagem foi observado a maior diferença que se dá em virtude da presença de estrutura semelhantes a triângulos que também foram observados por Rodrigues e Silva (2020; 2022), que sintetizaram ferritas de cobre e níquel e ferritas de níquel, respectivamente, pelo método de complexação combinado EDTA-Citrato, caracterizando a forma triangular obtida em função deste método de síntese.

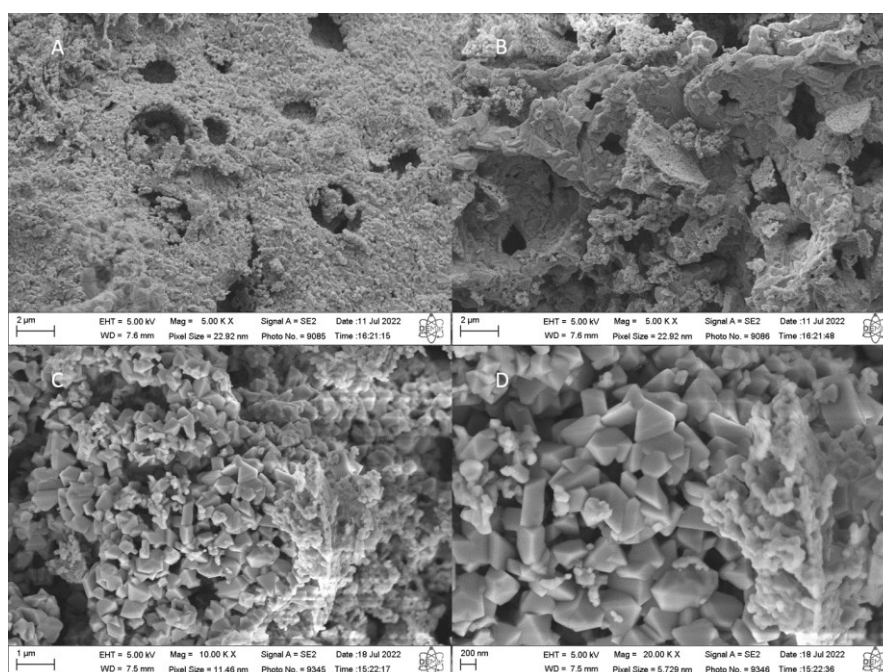


Figura 4.13 – Microscopia eletrônica para amostra X80 ($\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$), com aproximações de 5000 (A), 5000 (B), 10000 (C) e 20000 (D) vezes (Fonte: Autor, 2023).

A morfologia da amostra X100, apresentada na figura 4.14, é bem semelhante a amostra x80, porém as estruturas semelhantes a orifícios apresentam-se de forma mais profundas, apesar de serem mantidos formatos irregulares, outra diferença é que os arranjos triangulares ajustam-se de forma mais aglomerada. É destacado que de acordo com Silva (2022), o pH reacional da síntese tem grande influência sobre a forma triangular apresentada, devido a sua interferência direta na complexação dos cátions, ocasionando o surgimento dessa forma característica nas partículas.

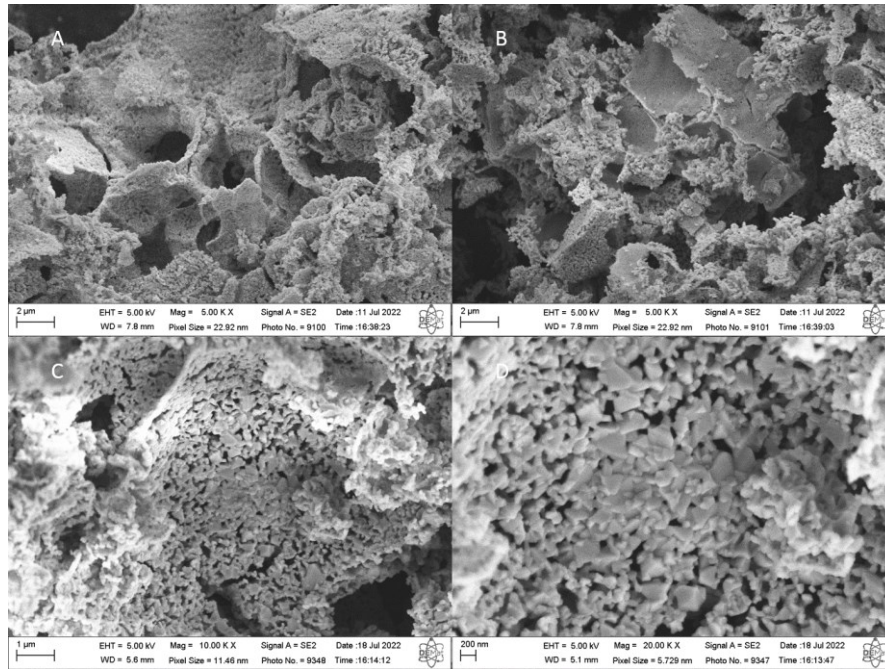


Figura 4.14 – Microscopia eletrônica para amostra X100 (NiFe_2O_4), com aproximações de 5000 (A), 5000 (B), 10000 (C) e 20000 (D) vezes (Fonte: Autor, 2023).

Junto as análises de MEV-FEG, também obtiveram-se medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), onde os elementos químicos foram mapeados de acordo com as figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, para X0, X20, X80 e X100 respectivamente.

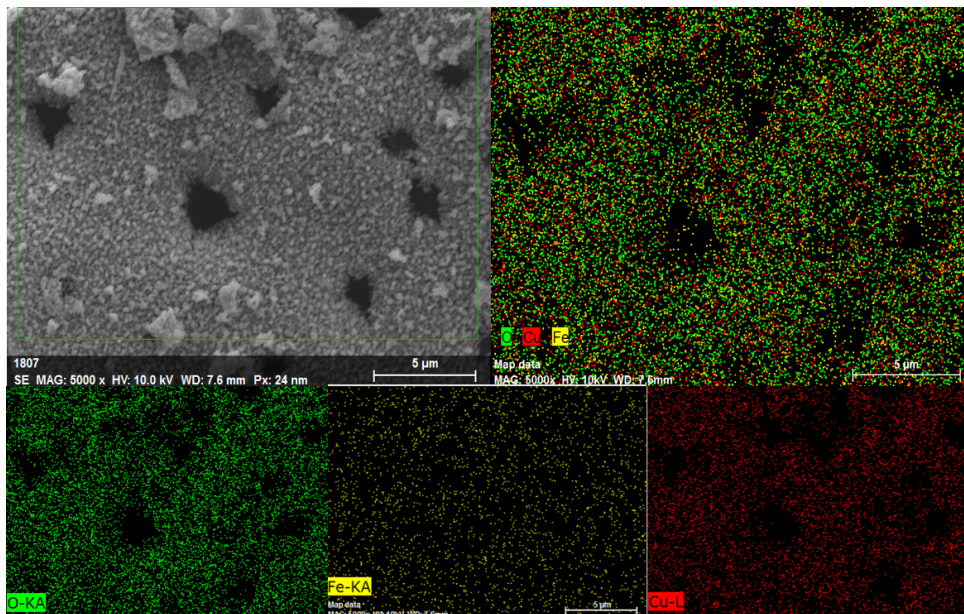


Figura 4.15 – Mapeamento elemental para amostra X0 (CuFe_2O_4) (Fonte: Autor, 2023).

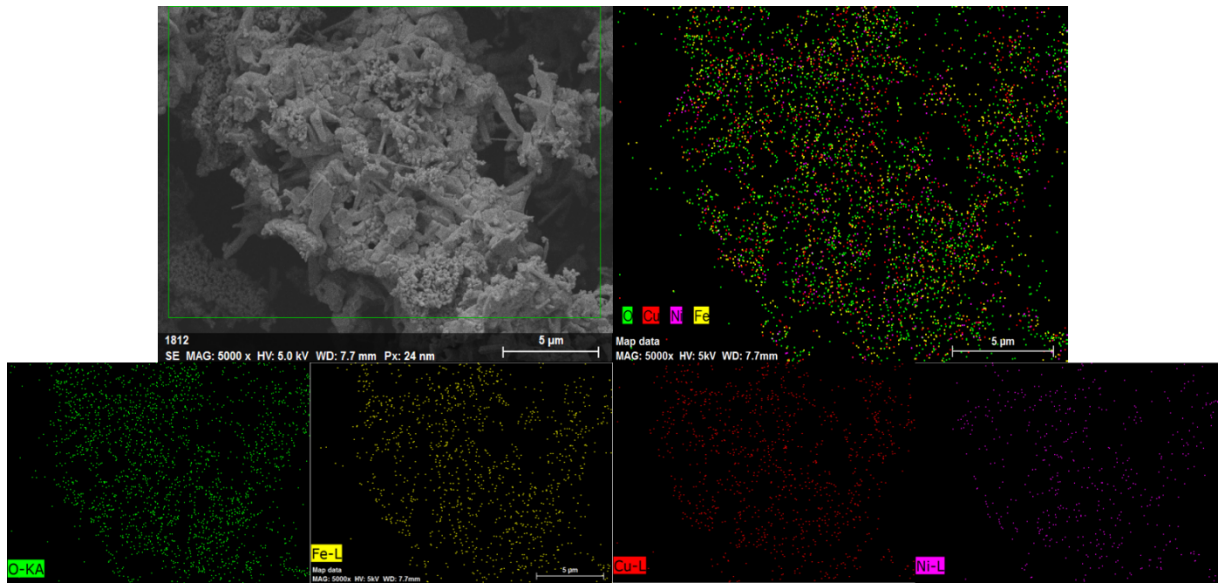


Figura 4.16 – Mapeamento elemental para amostra X20 ($\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) (Fonte: Autor, 2023).

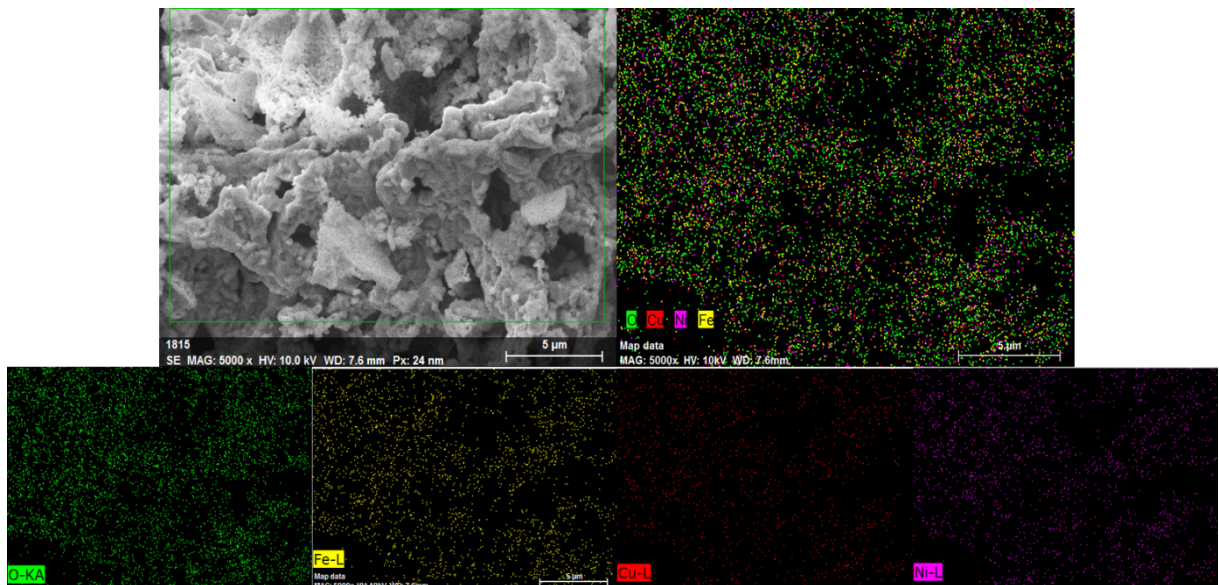


Figura 4.17 – Mapeamento elemental para amostra X80 ($\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$) (Fonte: Autor, 2023).

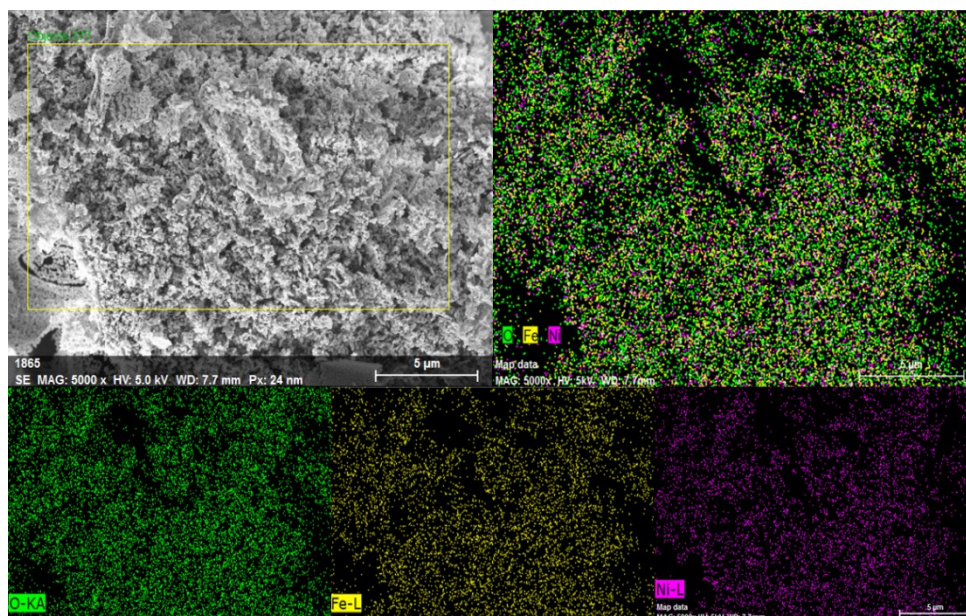


Figura 4.18 – Mapeamento elemental para amostra X100 (NiFe_2O_4) (Fonte: Autor, 2023).

Em todas as imagens foi possível identificar regiões com alta densidade de pontos, indicando a presença dos elementos em altas concentrações. A cor verde é atribuída ao oxigênio, amarelo ao ferro, vermelho ao cobre e fúcsia ao níquel.

Na figura 4.15 (X0) foi identificado a presença significativa dos três elementos (oxigênio, ferro e cobre) de forma homogênea em toda a amostra, confirmando a formação da ferrita de cobre pura (CuFe_2O_4). Enquanto na figura 4.16 (X20) a intensidade de pontos vermelhos (cobre) foi diminuída e houve o surgimento do níquel (fúcsia), em pequena quantidade, comprovando a substituição de íons de cobre por níquel como requerido, formando $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Já na figura 4.17 houve uma inversão da intensidade de pontos vermelho e fúcsia, ou seja, uma maior intensidade de níquel do que cobre, demonstrando que ocorreu a formação da ferrita mista de cobre e níquel com maior percentual de níquel: $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$. E por fim na imagem 4.18, foi constatado o aparecimento do oxigênio, ferro e níquel de forma homogênea, indicando a formação da ferrita de níquel pura (NiFe_2O_4).

4.2.5 Avaliação das ligações químicas

A figura 4.19 contém os espectros no infravermelho à temperatura ambiente das amostras de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100), registrados num comprimento de onda de 4000 à 400 cm^{-1} , os materiais foram calcinados à $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Inicialmente, foi identificado que as bandas de alta frequência para todas as amostras são em locais bem

próximos, diferindo apenas na intensidade das mesmas, essa semelhança indica a formação das ferritas de espinélio, em virtude das posições características das mesmas (NIHORE et al., 2019).

A primeira banda de alta frequência, entre 600 e 500 cm^{-1} , corresponde às vibrações inerentes ao estiramento dos metais nos sítios tetraédricos (TAN et al., 2009; ANJANA et al., 2018). A segunda banda, localizada próxima a 400 cm^{-1} , corresponde à vibração do alongamento do grupo octaédrico dos metais, a intensidade desses picos variam em virtude da mudança de cátions (Cu^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+}) nesses sítios, percebendo-se que as frequências ficam mais baixas com o aumento da concentração de cobre (TAN et al., 2009; GAYATHRI MANJU; RAJI, 2019b).

Para ambas as ferritas puras (cobre e níquel) a estrutura de espinélio esperada é a inversa, ou seja, os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons Fe^{3+} e O^{2-} que é refletido pela proximidade da intensidade da primeira banda de alta frequência. Os sítios octaédricos, representados pela segunda banda de alta frequência, são divididos por íons: Cu^{2+} , Fe^{3+} e O^{2-} (X0); Fe^{3+} , Cu^{2+} em maior quantidade e Ni^{2+} em menor quantidade e O^{2-} (X20); Fe^{3+} , Cu^{2+} em menor quantidade e Ni^{2+} em maior quantidade e O^{2-} (X80); Ni^{2+} , Fe^{3+} e O^{2-} (X100).

Essa mudança de íons nos sítios octaédricos é visível pela mudança de intensidade na segunda banda de alta frequência (400 cm^{-1}) onde o maior percentual de cobre (X0 e X20) promove uma maior absorção nessa região, enquanto o níquel promove uma menor absorção. Esses espectros somam-se às outras análise na formação das ferritas mistas de níquel e cobre $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nas proporções esperadas.

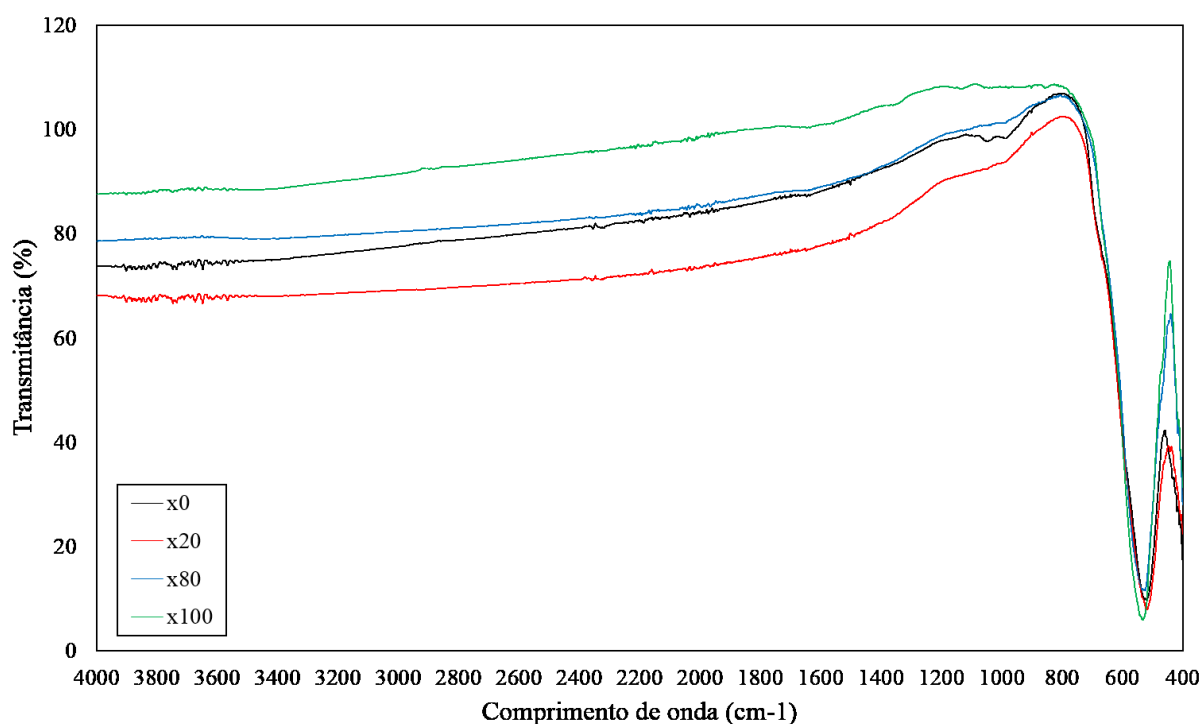


Figura 4.19 – Espectros FT-IR de amostras de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100) (Fonte: Autor, 2023).

4.2.6 Avaliação do potencial fotocatalítico

A identificação do *bandgap* é crucial para o funcionamento de todos os tipos de fotocatalisadores. A Figura 4.20 apresenta o intervalo do *bandgap* óptico para as amostras $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100), o valor de cada energia de gap foi obtida pela extrapolação da região linear com mais inclinação da curva obtida através da espectroscopia de reflectância difusa (ERD), utilizando as equações de Kubelka-Monk (equação 3.2) e Wood & Tauc (equação 3.3) (YOUSAF et al., 2020). As ferritas de espinélio apresentam baixos valores de *bandgap*, em torno de 2 eV, em virtude das suas bandas de valência serem derivadas do caráter de íon positivo, tornando-as aptas a absorver luz na faixa do visível (ISMAEL, 2021).

Os valores de energia de *bandgap* obtidos foram 1,57 eV, 1,48 eV, 1,61 eV e 1,51 eV, para X0, X20, X80 e X100, respectivamente, apresentando valores semelhantes a (GAYATHRI MANJU; RAJI, 2019a; GHOSH et al., 2021). Dessa forma as amostras são capazes de absorver uma quantidade de luz considerável na região do visível, em função da excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

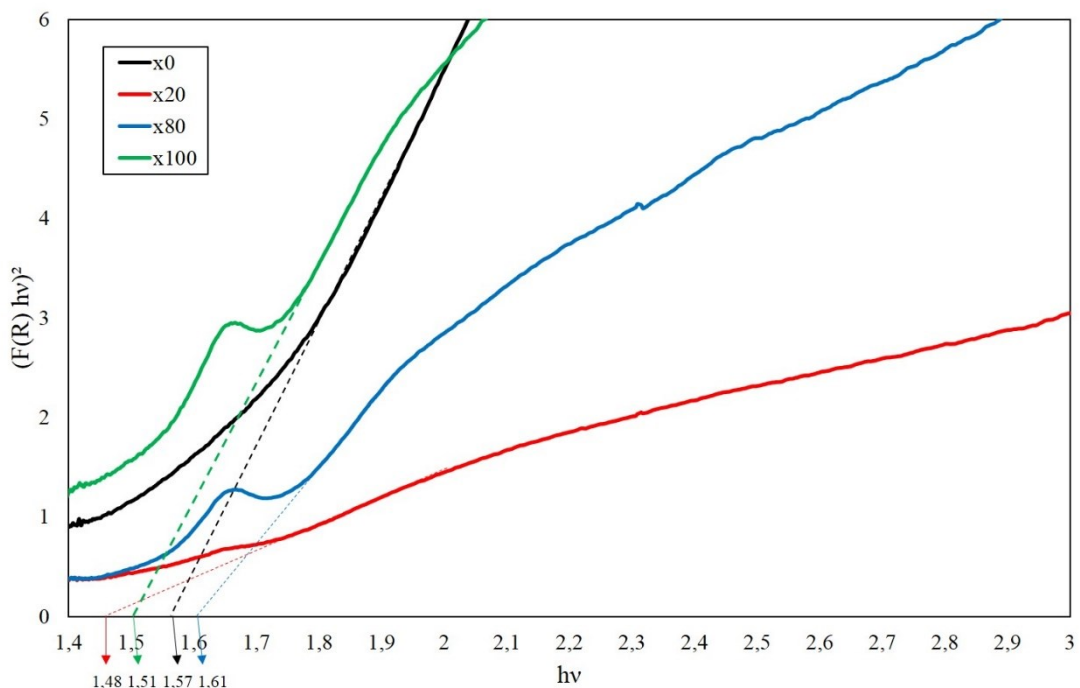


Figura 4.20 – Espectro UV-Vis através de análise de reflectância difusa para amostras de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100) (Fonte: Autor, 2023).

Todas as caracterizações comprovaram a formação eficiente das ferritas mistas de níquel e cobre ($\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$), sendo apresentado, a partir do próximo tópico, a aplicação das mesmas em degradações fotocatalíticas.

4.3 Testes de degradação fotocatalítica de corantes

4.3.1 Testes Preliminares

Inicialmente foram realizados testes com todas as amostras (X0, X20, X80 e X100) para avaliar comparativamente se as atividades fotocatalíticas (presença de catalisador) eram mais eficientes do que apenas a fotólise (ausência de catalisador), as quantidades de carga de catalisador, pH e concentração de corante foram utilizadas baseadas em Dhiwahar et al. (2021): uma carga de catalisador de 0,31 g/L, concentração de rodamina B de 10 ppm e pH 2. Além disso, os experimentos foram realizados na presença de uma purga de ar, com temperatura controlada e exposto a uma luz que simula o espectro solar, esse fator possui grande importância, pois ao se imaginar um processo real, os custos com gastos energéticos serão consideravelmente reduzidos ao utilizar a fonte de luz natural, o sol. A figura 4.21 representa a fotodegradação do corante com essas condições durante um período de 4 horas.

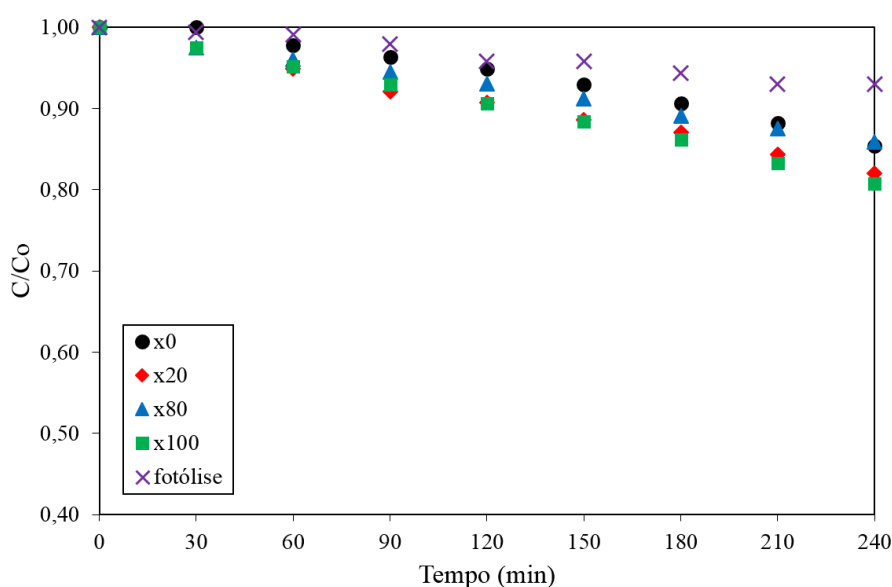


Figura 4.21 – Fotodegradação da RhB durante 4 horas, sem catalisador (fotólise), e com a presença de todos os catalisadores (X0, X20, X80 e X100), com carga de 0,31 g/L, pH =2 e concentração de corante de 10 ppm (Fonte: Autor, 2023).

É notório que a fotocatalise é mais eficiente que a fotólise, dado que para todos os experimentos esta obteve uma maior degradação do que a fotólise (7% de remoção). Entretanto, os resultados atingidos pelos processos fotocatalíticos não foram satisfatórios, tendo percentuais de remoções de apenas: 14,6 %, 18,0%, 14,1% e 19,2% para X0, X20, X80 e X100, respectivamente.

Dessa forma foi percebida a necessidade de alterar os parâmetros de reação em busca de melhorar a degradação do corante. A partir disso, foi decidido alterar o pH reacional, assim como a carga de catalisador, que serão apresentados na próxima seção.

4.3.2 Otimização dos parâmetros de reação

Em virtude da baixa eficiência fotocatalítica na seção anterior, estabeleceu-se novos parâmetros de reação, inicialmente dobrando a carga de catalisador, tornando-se 0,62 g/L e mantendo os outros parâmetros iguais: concentração de corante = 10 ppm, pH = 2 e tempo de reação de 4 horas, com exposição a luz simulando o espectro solar, temperatura reacional controlada e purga de ar, tais resultados são expostas na figura 4.22.

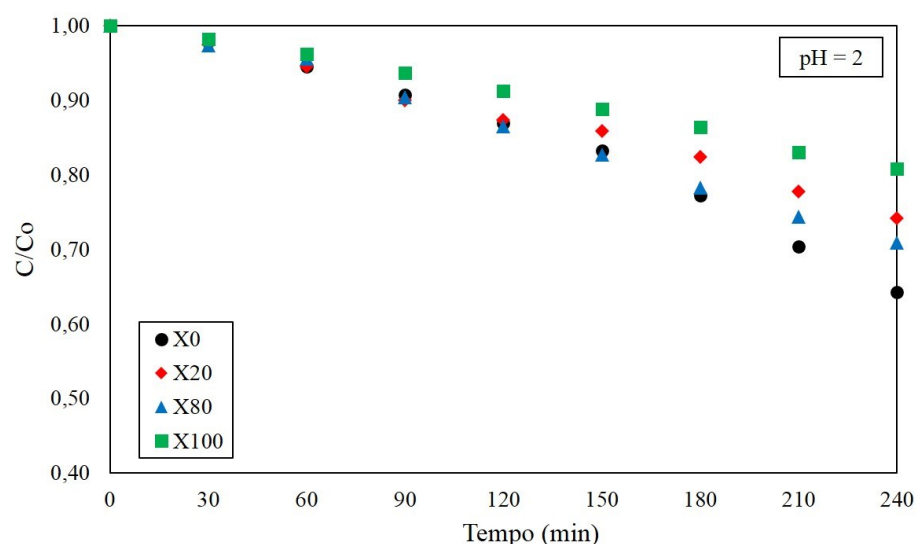


Figura 4.22 – Fotodegradação da RhB durante 4 horas, na presença dos catalisadores (X0, X20, X80 e X100), com carga de 0,62 g/L, pH = 2 e concentração de corante de 10 ppm (Fonte: Autor, 2023).

Quando comparado com a figura 4.21 é possível identificar que há um aumento de degradação do corante, para X0, X20 e X80 de 21,1%, 7,83%, 14,97%, respectivamente, aumentando no total para 35,7%, 25,79% e 29,07%, entretanto para X100 não foi observada nenhuma diferença. Foi percebido também, que as amostras que obtiveram um aumento da taxa de degradação possuem cobre em sua estrutura, chamando atenção para a observação desse fator nos resultados dos próximos testes obtidos. Nesse primeiro momento, como houve um aumento de degradação para 3 amostras, foi decidido manter a concentração, em virtude dessa melhora atribuída ao aumento da carga de catalisador, e modificar o pH da solução em busca de obter maiores taxas de degradação.

O terceiro grupo de dados experimentais, expressos na figura 4.23, foram obtidos nas condições de carga de catalisador de 0,62 g/L, pH = 6 (pH próprio da solução de rodamina B, sem correção) e concentração de corante de 10 ppm, durante 4 horas, com temperatura controlada e exposição à luz.

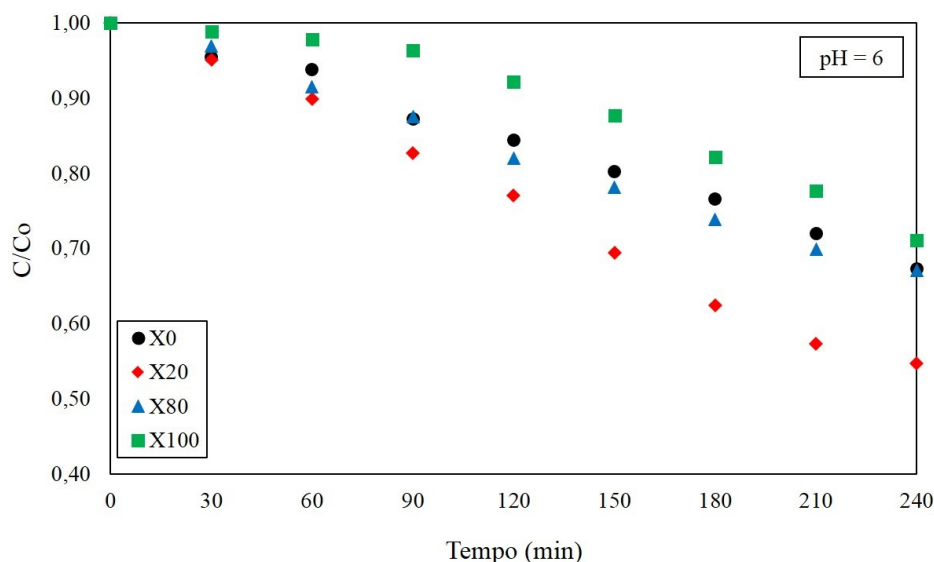


Figura 4.23 – Fotodegradação da RhB durante 4 horas, na presença dos catalisadores (X0, X20, X80 e X100), com carga de 0,62 g/L, pH = 6 e concentração de corante de 10 ppm (Fonte: Autor, 2023).

Para pH = 6, foi identificado uma mudança de comportamento das amostras em virtude da variação do pH, que pode estar diretamente relacionado com as propriedades de superfície do catalisador, apenas a amostra X20 obteve um aumento de degradação considerável de 19,48%, quando comparado ao pH = 2, alcançando um total de remoção de 45,27%. Para a amostra de níquel puro (X100), também houve um aumento de 9,77% quando comparado ao resultado de pH = 2 (remoção total de 28,92%), entretanto continuou sendo a amostra que obteve menor taxa de remoção de corante.

Seguindo alterando o pH, tomado um pH básico (pH = 10) para a realização dos testes, que são apresentados na figura 4.24, também foram mantidos a mesma carga de catalisador, concentração de corante, exposição à luz e temperatura regulada.

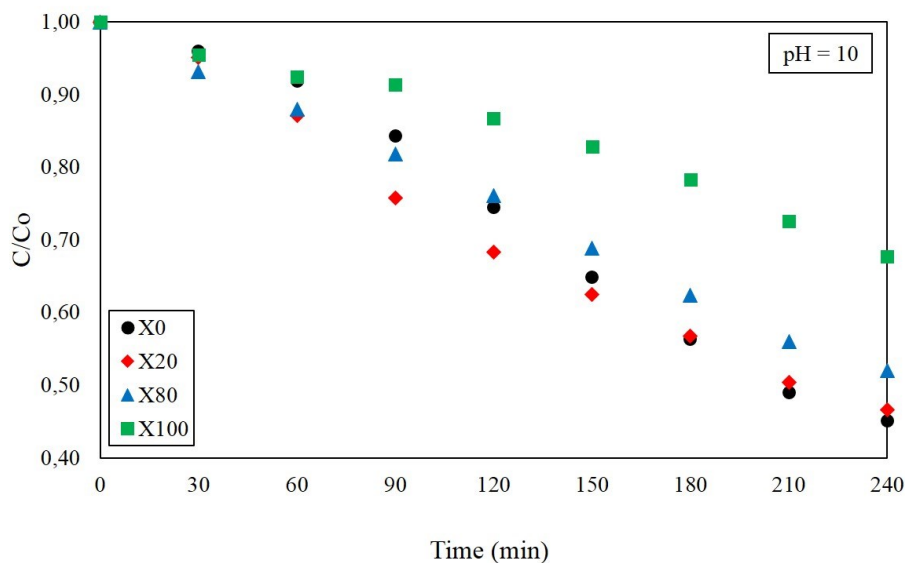


Figura 4.24 – Fotodegradação da RhB durante 4 horas, na presença dos catalisadores (X0, X20, X80 e X100), com carga de 0,62 g/L, pH = 10 e concentração de corante de 10 ppm (Fonte: Autor, 2023).

Notoriamente, em pH = 10, os resultados foram consideravelmente melhorados chegando a quase 60% de remoção. As amostras com maior percentual de cobre (X0 e X20) obtiveram maior destaque, com remoção de Rodamina B de 54,87% e 53,36%, respectivamente. A amostra X80, que também apresentou resultado satisfatório de 48,04% de remoção. Todavia, mais uma vez a ferrita de níquel pura não apresentou resultados satisfatórios, com uma remoção de apenas 32,28%.

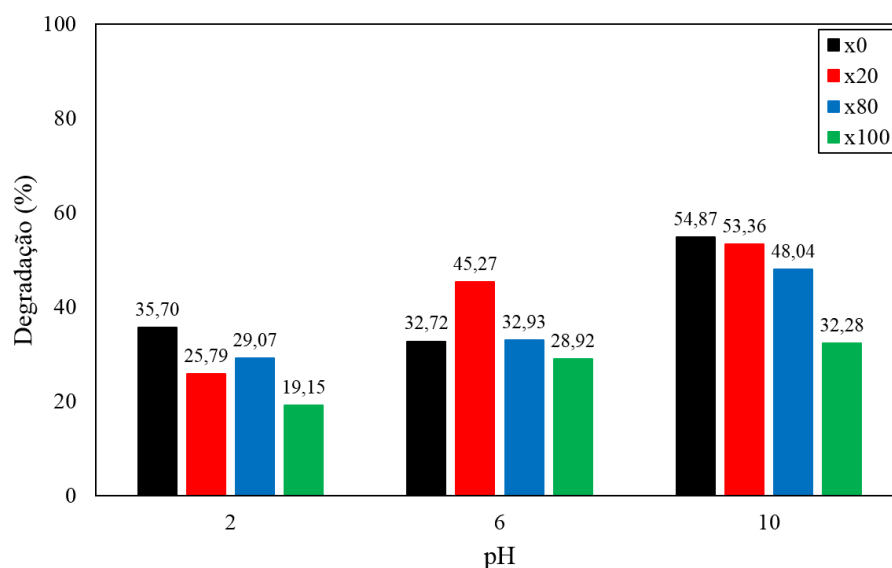


Figura 4.25 – Efeitos da variação pH na degradação da RhB por fotocatalise heterogênea, utilizando $Ni_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (X0, X20, X80 e X100) (Fonte: Autor, 2023).

A figura 4.25, comprovou que o pH é um parâmetro crucial a ser considerado na fotocatalise heterogênea em virtude da sua influência sobre a superfície do catalisador, assim como a formação dos radicais hidroxila, e a dissociação das moléculas de corantes (NAGARAJA et al., 2012), para as ferritas mistas de cobre e níquel e o corante rodamina B, as reações em pH básico obtiveram melhor resultado. Os efluentes têxteis podem ser descartados em diversos pH, como mostrado na tabela 2.2, mas ainda assim é perceptível uma inclinação maior por pH's com caráter mais básicos, acima de 7, que corresponderam à 83% dos dados coletados em tal tabela. Sendo assim as ferritas de níquel e cobre podem ser utilizadas como catalisadores em processos reais sem a necessidade de adicionar outro tipo de produto químico para ajuste de pH, tornando o processo menos oneroso.

É notório que as ferritas com maior percentual de cobre apresentam atividades fotocatalíticas melhores que as com maior percentual de níquel, apesar dos valores próximos de bandgap para todas as amostras (Tabela 4.3). Entretanto, esse comportamento pode ser devido as ferritas de cobre possuem menor tamanho de cristalito (51,59 nm e 47,53 nm) comparado com as ferritas com maior percentual de níquel (81,75 nm e 75,43 nm), o que proporciona o aumento da área superficial do catalisador, onde mais sítios ativos são expostos aumentando o contato com o corante, e conseqüentemente a sua degradação (CASBEER; SHARMA; LI, 2012; LI et al., 2015).

Atrelado a isso, na catálise utilizando ferritas de espinélio, os íons presentes nos sítios octaédricos são responsáveis por iniciar as reações catalíticas dado que esses sítios estão expostos na superfície do catalisador. As ferritas de níquel e de cobre possuem estrutura espinélica inversa, onde os sítios octaédricos são ocupados por Ni^{2+} e Fe^{3+} e Cu^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente, porém o Ni^{2+} é estável no seu nível de oxidação, enquanto o cobre pode apresentar-se em duas formas $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, assim como o $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, onde ocorrer a transferência de elétrons entre os pares de íons promovendo mais reações de oxidação-redução e gerando mais radicais hidroxilas, conseqüentemente, potencializando a atividade catalítica das ferritas com maior percentual de cobre (GOYAL; BANSAL; SINGHAL, 2014; LI et al., 2015; SHARMA; BANSAL; SINGHAL, 2015).

Tabela 4.3 – Quadro comparativo de caracterizações das ferritas mistas de níquel e cobre $Ni_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (X0, X20, X80 e X100) (Fonte: Autor, 2023).

	Fórmula molecular	Tamanho de Cristalito (nm)	Estrutura Cristalina	Bandgap (eV)
X0	$CuFe_2O_4$	51,59	Tetragonal	1,57
X20	$Cu_{0,8}Ni_{0,2}Fe_2O_4$	47,53	Tetragonal	1,48
X80	$Cu_{0,2}Ni_{0,8}Fe_2O_4$	81,75	Cúbica	1,61
X100	$NiFe_2O_4$	75,43	Cúbica	1,51

4.3.3 Cinética das reações

Como todos os experimentos foram realizados durante um período de 4 horas, aplicou-se um teste “*t student*”, descrito a seguir, para definir com precisão a ordem da reação (DAVIS; DAVIS, 2012) identificando qual o comportamento cinético das degradações com o objetivo de completar dados quantitativos das atividades fotocatalíticas das amostras de $Ni_xCu_{(1-x)}Fe_2O_4$.

Como o volume do sistema é constante e as concentrações dos reagentes são muito pequenas considerou-se $C_A = C_B$, tem-se:

$$\text{Assume-se: } X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \tag{Equação 4.1}$$

$$\text{Cinética de 1ª ordem: } -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k \cdot t \tag{Equação 4.2}$$

$$\text{Cinética de 2ª ordem: } \frac{X_A}{1-X_A} = C_{A0} \cdot k \cdot t \tag{Equação 4.3}$$

Para testar os modelos para as variações de pH (2, 6 e 10), foi plotado ambas as cinéticas (primeira e segunda ordem) (figuras 4.26, 4.27 e 4.28).

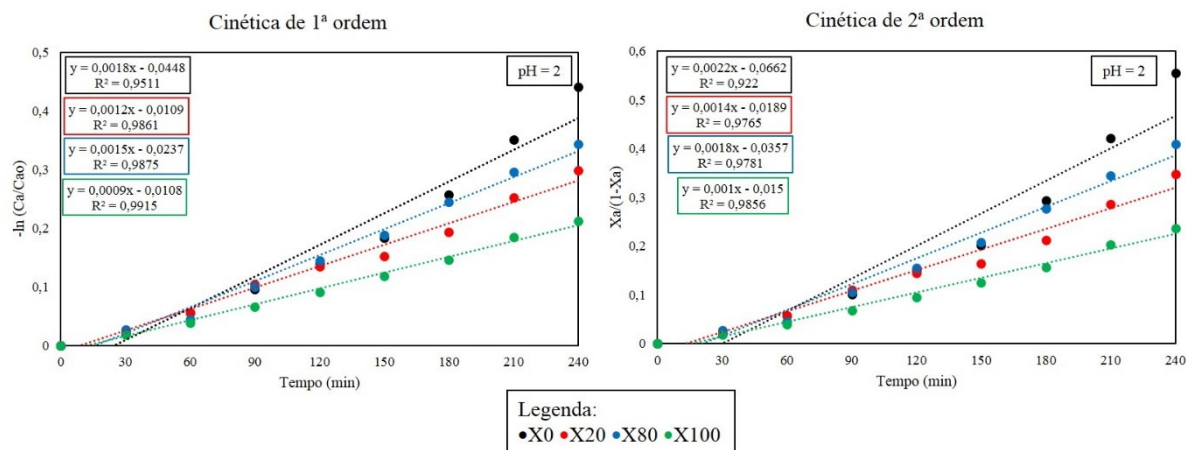


Figura 4.26 – Comportamento cinético na degradação da RhB em pH = 2 X0, X20, X80 e X100 (Fonte: Autor, 2023).

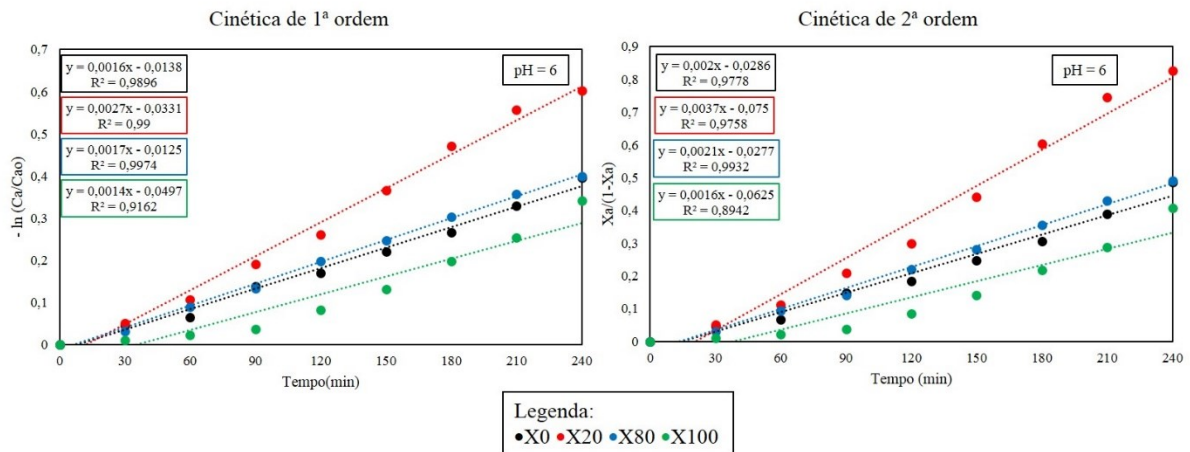


Figura 4.27 – Comportamento cinético na degradação da RhB em pH = 6 X0, X20, X80 e X100 (Fonte: Autor, 2023).

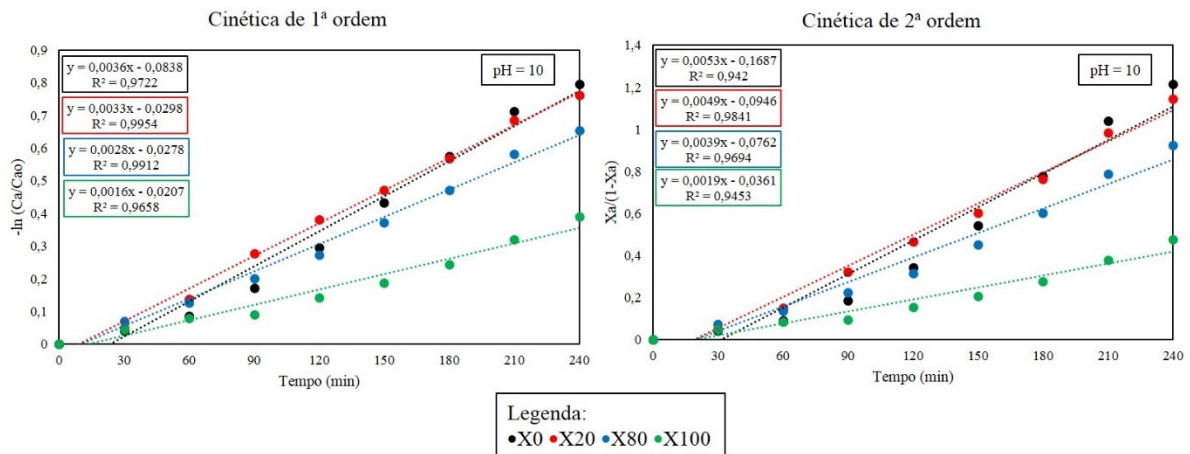


Figura 4.28 – Comportamento cinético na degradação da RhB em pH = 10 X0, X20, X80 e X100 (Fonte: Autor, 2023).

Pela inspeção visual das figuras 4.26, 4.27 e 4.28 foi verificado que o modelo de primeira ordem apresentou um melhor ajuste em todos os casos (pH = 2, pH = 6 e pH = 10). Entretanto, como os coeficientes de correlação (R) são altos para ambos os modelos foi necessário encontrar outra forma de determinar melhor a adequação de ajuste.

Sendo assim utiliza-se um teste *t student* para testar a significância (equação 4.4), com 95% de confiança ($t^*_{exp} = 1,895$), de que o coeficiente linear (b) da equação não é estatisticamente diferente de zero, onde EP é o erro padrão.

$$t^* = \frac{|b-0|}{EP(b)} \quad \text{(Equação 4.4)}$$

Se $t^*_1 > t^*_{exp}$ e $t^*_2 < t^*_{exp}$ então o modelo de segunda ordem é aceito.

Tabela 4.4 – Teste de significância *t student* pH = 2 (Fonte: Autor, 2023).

t^*_{exp} (95%)	1,895	pH = 2			
		Cinética de 1º ordem			
		X0	X20	X80	X100
t^*_1	2,027	1,392	2,629	2,396	
		VERDADEIRO	FALSO	VERDADEIRO	VERDADEIRO
		Cinética de 2ª ordem			
		X0	X20	X80	X100
t^*_2	1,900	1,602	2,516	2,300	
		FALSO	VERDADEIRO	FALSO	FALSO

Tabela 4.5 – Teste de significância *t student* pH = 6 (Fonte: Autor, 2023).

t^*_{exp} (95%)	1,895	pH = 6			
		Cinética de 1º ordem			
		X0	X20	X80	X100
t^*_1	1,536	2,269	2,607	2,161	
		FALSO	VERDADEIRO	VERDADEIRO	VERDADEIRO
		Cinética de 2ª ordem			
		X0	X20	X80	X100
t^*_2	1,779	2,404	2,916	2,051	
		VERDADEIRO	FALSO	FALSO	FALSO

Tabela 4.6 – Teste de significância *t student* pH = 10 (Fonte: Autor, 2023).

t^*_{exp} (95%)	1,895	pH = 10			
		Cinética de 1º ordem			
		X0	X20	X80	X100
t^*_1	2,570	2,446	1,967	1,302	
		VERDADEIRO	VERDADEIRO	VERDADEIRO	FALSO
		Cinética de 2ª ordem			
		X0	X20	X80	X100
t^*_2	2,364	2,793	2,042	1,472	
		FALSO	FALSO	FALSO	VERDADEIRO

Como em todos os casos a condição ($t^*_1 > t^*_{exp}$ e $t^*_2 < t^*_{exp}$) não foi satisfeita então, a degradação da rodamina B, assemelhou-se a uma cinética de 1ª ordem descrita pela equação 4.2, como também foi evidenciado por (SUNDARARAJAN et al., 2017), (DHIWAHAR et al., 2021), (LI et al., 2008), entre outros. A tabela 4.7 demonstra as constantes cinéticas de velocidade.

Tabela 4.7 – Valores das constantes de velocidade aparente para fotodegradação de Rodamina B, sob diferentes pHs (2, 6 e 10) e diferentes fotocatalisadores de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X0, X20, X80 e X100) em 4 horas min sob irradiação de luz visível (Fonte: Autor, 2023).

	X0	X20	X80	X100
k (min⁻¹) p/ pH=2	0,0018	0,0012	0,0015	0,0009
k (min⁻¹) p/ pH=6	0,0016	0,0027	0,0017	0,0014
k (min⁻¹) p/ pH=10	0,0036	0,0033	0,0028	0,0016

As maiores constantes de velocidade foram atreladas ao pH básico, assim como para as amostras com presença de cobre X0, X20 e X80, comprovando o relatado anteriormente. E que as ferritas de níquel e cobre ($\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$) possuem potencial catalisador, para aplicações em fotocatalise heterogênea com efluentes sintéticos simulando efluentes têxteis.

Capítulo 5

Conclusões Gerais

5. CONCLUSÕES GERAIS

Após todo o apresentado, foi concluído que o método de complexação combinado EDTA/Citrato mostrou-se eficiente para a síntese dos pós de ferritas mistas de níquel e cobre, com bom rendimento para todas as amostras. Assim como o estudo termogravimétrico dos precursores demonstrou uma perda de massa de aproximadamente 70%, para todos os materiais, alcançando a estabilidade térmica após atingir 400°C.

Com relação aos aspectos estruturais, as amostras com maior teor de cobre (X0 e X20) apresentaram espinélio tetragonal, enquanto as amostras com maior teor de níquel (X80 e X100), possuem estrutura de espinélio cúbica, apresentando picos intensos característicos de tais estruturas (ferrita de cobre e ferrita de níquel) provando que há cristalinidade de todos os materiais, tal como o método de refinamento Rietveld forneceu com boa precisão os parâmetros de rede.

Quanto aos aspectos morfológicos e composicionais, as análises de MEV e EDS mostraram que as composições das ferritas afetam diretamente na sua forma, e o método de complexação combinado EDTA-Citrato, promoveu em ferritas de níquel ou com alto percentual de níquel a formação de estruturas semelhantes a triângulos, além de haver uma boa distribuição de todos os elementos em todas as amostras.

Os espectros de FT-IR comprovaram a formação de ferritas de espinélio para todas as amostras, em virtude das bandas de alta frequência entre 600 a 500 cm^{-1} , com estiramento dos metais nos grupos tetraédricos (ferro), e em aproximadamente 400 cm^{-1} atribuídos também ao estiramento dos metais, porém, agora, nos grupos octaédricos (cobre, níquel e ferro).

De acordo com a espectroscopia de reflectância difusa identificou-se que a energia de *bandgap* para as ferritas de níquel e cobre, estavam dentro da faixa esperada, 2 eV ou menos, apresentando valores de 1,57 eV, 1,48 eV, 1,61 eV e 1,51 eV, para X0, X20, X80 e X100, respectivamente.

Para os testes fotocatalíticos preliminares, utilizando carga de catalisador de 0,31 g/L e pH = 2, foi possível identificar que a fotocatalise é mais eficiente do que a fotólise, para todos os catalisadores utilizados, permitindo que fosse dada continuidade ao estudo modificando os parâmetros de reação quanto a carga de catalisador (0,62 g/L) e o pH (2, 6 e 10).

No processo de otimização dos parâmetros, foi observado que o aumento da carga de catalisador (0,62 g/L) promoveu uma melhora na degradação do corante Rodamina B, e o pH tem uma grande influência sobre as reações de fotocatalise em virtude, da sua relação direta de afinidade tanto com a superfície do catalisador como com o corante. Onde os melhores

resultados foram obtidos ao tornar o meio reacional básico ($\text{pH} = 10$), para todos os catalisadores, com 54,87%, 53,36%, 48,04% e 32,28% de remoção do corante rodamina B, para X0, X20, X80 e X100, respectivamente.

Atrelado a isso, a composição da ferrita tem efeito sob a degradação do corante. As amostras que continham a presença de cobre obtiveram os melhores resultados em todas as condições experimentais utilizadas, devido aos dois níveis de oxidação do cobre e também por possuírem menor tamanho de cristalito. Sendo comprovadas pelas constantes de velocidade das cinéticas de primeira ordem.

De forma geral, as ferritas de níquel e cobre ($\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$) possuem potencial catalisador, para aplicações em fotocatalise heterogênea com efluentes sintéticos simulando efluentes têxteis, onde destaca-se que em efluentes brutos reais, os pH's são mais básicos, podendo ser utilizadas em um meio real sem a adição de reguladores de pH químicos, assim como sem gasto energético com a fonte de luz UV, pois pode-se utilizar os raios solares.

→ **Sugestões a trabalhos futuros:**

Para um estudo mais completo sobre as ferritas mistas de níquel e cobre é recomendado a realização da síntese pelo método de complexação EDTA-Citrato com calcinação à $700\text{ }^\circ\text{C}$ e todas as caracterizações aqui realizadas das amostras com $x = 0,4$ ($\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e $x = 0,6$ ($\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$), assim como a realização dos testes preliminares e otimização dos parâmetros nas mesmas condições descritas por este trabalho.

Quanto aos testes fotocatalíticos é sugerido a utilização de todas as ferritas mistas de cobre e níquel em outros Processos Oxidativos Avançados como o processo fenton ou foto-fenton a fim de verificar se há uma degradação mais eficaz do corante Rodamina B em um tempo mais rápido. Também é aconselhado a realização de testes solares para verificar a eficiência real deste processo sob condições reais de irradiação e temperatura. Por fim, é aconselhado a utilização desses materiais em degradações fotocatalíticas de outros reagentes, sendo eles, outros corantes, ou poluentes emergentes como fármacos e pesticidas.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULVAKHIDOV, K. et al. The influence of the structural defects on the physical properties of Er₃Fe₅O₁₂ ferrite-garnet. **Results in Physics**, v. 22, p. 103905, 1 mar. 2021.
- ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p. 4681–4715, 1 out. 2001.
- AL-BURIAHI, A. K. et al. Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. **Chemosphere**, v. 287, p. 132162, 1 jan. 2022.
- ANANDAN, S. et al. Magnetic and catalytic properties of inverse spinel CuFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 432, p. 437–443, 15 jun. 2017.
- ANJANA, V. et al. Magnetic Properties of Copper Doped Nickel Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co Precipitation Method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 310, p. 012024, fev. 2018.
- ARAÚJO, K. S. DE et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387–401, jun. 2016.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J.-E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 2, p. 117–130, 1 ago. 2008.
- ASKELAND, D. R. **Ciencia e Ingeniería de los Materiales**. [s.l.] International Thomson Editores México, 1998. v. 3
- BALAVIJAYALAKSHMI, J.; SURIYANARAYANAN, N.; JAYAPRAKASH, R. Role of copper on structural, magnetic and dielectric properties of nickel ferrite nano particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 385, p. 302–307, 1 jul. 2015.
- BUSCIO, V. et al. Reducing the environmental impact of textile industry by reusing residual salts and water: ECUVal system. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 161–170, 1 out. 2019.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 7 Edição. **São Paulo**, 2008.
- CALVO-DE LA ROSA, J.; SEGARRA RUBÍ, M. Influence of the synthesis route in obtaining the cubic or tetragonal copper ferrite phases. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 13, p. 8775–8788, 2020.

- CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X.-Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p. 1–14, 2012.
- CAVALCANTI, A. M.; DOS SANTOS, G. F. A indústria têxtil no Brasil: uma análise da importância da competitividade frente ao contexto mundial. **Exacta**, v. 20, n. 3, p. 706–726, 2022.
- CHEQUER, F. M. D. et al. **Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact**. [s.l.] IntechOpen, 2013.
- DA COSTA, W. K. O. C. et al. Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse and Removal of Color and Organic Matter from Real Textile Wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 232, n. 9, p. 358, 2021.
- DALARI, B. L. S. K. et al. Application of heterogeneous photo-fenton process using chitosan beads for textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103893, 2020.
- DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering**. [s.l.] Courier Corporation, 2012.
- DE ARAÚJO, C. M. et al. Real textile wastewater treatment using nano graphene-based materials: optimum pH, dosage, and kinetics for colour and turbidity removal. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 6, p. 1429–1440, 2020.
- DE LEON, V. B. et al. Artificial neural network for prediction of color adsorption from an industrial textile effluent using modified sugarcane bagasse: Characterization, kinetics and isotherm studies. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 14, p. 100387, 2020.
- DE MAMAN, R. et al. Oxidation of textile dye through electrocoagulation process using scrap iron electrodes. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 3, p. 90, 2022.
- DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167–176, 1 set. 2015.
- DHIWAHAR, A. T. et al. Improved photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light and magnetic properties using microwave combustion grown Ni doped copper ferrite spinel nanoparticles. **Solid State Sciences**, v. 113, p. 106542, 1 mar. 2021.
- Difração de Raio X**. Disponível em: <<https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>>. Acesso em: 1 mar. 2023.

- DOMINGUES, F. S. et al. Photocatalytic degradation of real textile wastewater using carbon black-Nb₂O₅ composite catalyst under UV/Vis irradiation. **Environmental Technology**, v. 42, n. 15, p. 2335–2349, 2021.
- FAVERO, B. M. et al. Evaluation of the efficiency of coagulation/flocculation and Fenton process in reduction of colour, turbidity and COD of a textile effluent. **Environmental technology**, 2018.
- GARCIA, J. C. et al. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. **Solar Energy**, v. 83, n. 3, p. 316–322, 2009.
- GAYATHRI MANJU, B.; RAJI, P. Biological synthesis, characterization, and antibacterial activity of nickel-doped copper ferrite nanoparticles. **Applied Physics A**, v. 125, n. 5, p. 313, 9 abr. 2019a.
- GAYATHRI MANJU, B.; RAJI, P. Biological synthesis, characterization, and antibacterial activity of nickel-doped copper ferrite nanoparticles. **Applied Physics A**, v. 125, n. 5, p. 313, 9 abr. 2019b.
- GHOSH, M. P. et al. Copper doped nickel ferrite nanoparticles: Jahn-Teller distortion and its effect on microstructural, magnetic and electronic properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 263, p. 114864, 1 jan. 2021.
- GOYAL, A.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe₂O₄ (M= Ni, Cu, Zn) nano ferrites. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 10, p. 4895–4908, 2014.
- GUNJAKAR, J. L. et al. Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe₂O₄) nano-sheets. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 18, p. 5844–5848, 15 jul. 2008.
- HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica–UV/H₂O₂–para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 2006.** [s.l.] Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- HONG, Y. et al. Sol–gel synthesis of visible-light-driven Ni(1–x)Cu(x)Fe₂O₄ photocatalysts for degradation of tetracycline. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, Part B, p. 1477–1486, 1 jan. 2015.
- ISMAEL, M. Ferrites as solar photocatalytic materials and their activities in solar energy conversion and environmental protection: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 219, p. 110786, 1 jan. 2021.
- JADHAV, S. A. et al. Magnetically retrievable nanoscale nickel ferrites: An active photocatalyst for toxic dye removal applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 28623–28633, 15 out. 2021.

- JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático, Campinas**, v. 3, p. 1–83, 2004.
- 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. 4, p. 4676–4697, 1 ago. 2018.
- KHOSO, W. A. et al. Synthesis, characterization and heavy metal removal efficiency of nickel ferrite nanoparticles (NFN's). **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 3790, 15 fev. 2021.
- KODASMA, R. et al. Photocatalytic activity of copper ferrite graphene oxide particles for an efficient catalytic degradation of Reactive Black 5 in water. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 6284–6292, 1 abr. 2020.
- KOWALSKA, K. et al. Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes. **Chemosphere**, v. 238, p. 124665, 1 jan. 2020.
- KUMAR, Y. et al. Efficient electrochemical detection of guanine, uric acid and their mixture by composite of nano-particles of lanthanides ortho-ferrite $XFeO_3$ ($X = La, Gd, Pr, Dy, Sm, Ce$ and Tb). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 830–831, p. 95–105, 1 dez. 2018.
- LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **brazilian journal of microbiology**, v. 47, p. 39–46, 2016.
- LI, Y. et al. Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO_2 -coated activated carbon catalyst: Effects of initial RhB content, light intensity and TiO_2 content in the catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 2, p. 147–155, 15 ago. 2008.
- LI, Y. et al. General flame approach to chainlike MFe_2O_4 spinel ($M = Cu, Ni, Co, Zn$) nanoaggregates for reduction of nitroaromatic compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 40, p. 9750–9757, 2015.
- LIMA, J.; AGUIAR, A. PRESENÇA DE METAIS PESADOS E PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS BRASILEIRAS. Em: [s.l: s.n.]. p. 806–819.
- LIU, K. et al. Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 477, p. 35–41, 20 jul. 2015.

- LV, W. et al. XRD studies on the nanosized copper ferrite powders synthesized by sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, n. 1, p. 261–264, 6 out. 2008.
- MAHALAKSHMI, S.; SRINIVASA MANJA, K.; NITHIYANANTHAM, S. Structural and morphological studies of copper-doped nickel ferrite. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 10, p. 3093–3098, 2015.
- MARINCA, T. F.; CHICINAŞ, I.; ISNARD, O. Structural and magnetic properties of the copper ferrite obtained by reactive milling and heat treatment. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 4179–4186, 1 maio 2013.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103–107, 2012.
- MASUNGA, N. et al. Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103179, 1 jun. 2019.
- MAYRINCK, C. et al. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.
- MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 1 ago. 2018.
- NAGARAJA, R. et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. **Powder Technology**, v. 215–216, p. 91–97, 1 jan. 2012.
- Nanoferritasniquel multifuncionais_Silva_2022.pdf**, [s.d.]. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/49154/1/Nanoferritasniquel multifuncionais_Silva_2022.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2023
- NAZ, K. et al. Structural, dielectric, impedance and electric modulus analysis of Ni substituted copper spinel ferrites nanoparticles for microwave device applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 285, p. 126091, 1 jun. 2022.
- NIHORE, A. et al. Synthesis and Characterization of Copper doped Nickel ferrite Prepared by Sol-gel Method. **9th International Conference of Materials Processing and Characterization, ICMPC-2019**, v. 18, p. 3651–3656, 1 jan. 2019.
- O’NEILL, C. et al. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, n. 11, p. 1009–1018, 1 nov. 1999.

- OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2 dez. 2014.
- PATIL, S. P. et al. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi₂O₃-bentonite nanocomposites: A kinetic study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 356–363, 25 fev. 2016.
- PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, p. 98–106, 2013.
- PONHAN, W.; MAENSIRI, S. Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite (CuFe₂O₄) nanofibers. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 2, p. 479–484, 1 fev. 2009.
- RAMOS, M. D. N. et al. A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102273, 1 out. 2021.
- RAO, P.; GODBOLE, R. V.; BHAGWAT, S. Copper doped nickel ferrite nano-crystalline thin films: A potential gas sensor towards reducing gases. **Materials Chemistry and Physics**, v. 171, p. 260–266, 1 mar. 2016.
- RASHAD, M. M. et al. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 3, p. 315–323, 1 maio 2012.
- RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. . 2005.
- RIBEIRO, FRG. et al. Alternativa Sustentável de Tingimento Têxtil com Líquido Iônico. 2013.
- RODRIGUES, M. V. Síntese e caracterização de ferritas mistas de níquel e cobre pelo método de complexação combinado EDTA/Citrato. 30 jun. 2020.
- SAIGL, Z. M. Various Adsorbents for Removal of Rhodamine B Dye: A Review. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 1039–1056, 23 jun. 2021.
- SALAVATI-NIASARI, M.; DAVAR, F.; MAHMOUDI, T. A simple route to synthesize nanocrystalline nickel ferrite (NiFe₂O₄) in the presence of octanoic acid as a surfactant. **Polyhedron**, v. 28, n. 8, p. 1455–1458, 10 jun. 2009.
- SALEEM, A. et al. Nickel doped copper ferrite Ni_xCu_{1-x}Fe₂O₄ for a high crystalline anode material for lithium ion batteries. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 1456–1462, 2021.
- SHANMUGAVEL, T. et al. Cost effective preparation and characterization of nanocrystalline nickel ferrites (NiFe₂O₄) in low temperature regime. **Journal of King Saud University - Science**, v. 27, n. 2, p. 176–181, 1 abr. 2015.

- SHARMA, R.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe_2O_4) by incorporating different cations ($M = Cu, Zn, Ni$ and Co) in the structure. **RSC Advances**, v. 5, n. 8, p. 6006–6018, 2015.
- SHEN, X. et al. Synthesis and magnetic properties of nanocomposite $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ – $BaTiO_3$ fibers by organic gel-thermal decomposition process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 405–411, 1 fev. 2010.
- SILVA LISBOA, D. et al. Requalification of a Brazilian Trichoderma collection and screening of its capability to decolourise real textile effluent. **International journal of environmental research and public health**, v. 14, n. 4, p. 373, 2017.
- SIMONSEN, M. E. et al. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. **3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, SP-3, April, 2010, Glasgow UK**, v. 216, n. 2, p. 244–249, 15 dez. 2010.
- SIVAKUMAR, P. et al. Preparation and properties of nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles via sol–gel auto-combustion method. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2204–2207, 1 dez. 2011a.
- SIVAKUMAR, P. et al. Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2208–2211, 1 dez. 2011b.
- SOLANO, A. M. S. et al. Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: viability and disadvantages of this electrochemical technology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130, p. 112–120, 2013.
- SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, p. 197–203, 1 out. 2013.
- SUBHA, A. et al. Structural transformation and magnetic properties of copper ferrite nanoparticles prepared by sol–gel method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 24, p. 20790–20799, 1 dez. 2018.
- SULTAN, M.; SINGH, R. Magnetization and crystal structure of RF-sputtered nanocrystalline $CuFe_2O_4$ thin films. **Materials Letters**, v. 63, n. 21, p. 1764–1766, 31 ago. 2009.
- SUNDARARAJAN, M. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, Part A, p. 540–548, 1 jan. 2017.

- TAFFA, D. H. et al. Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($M_xFe_{3-x}O_4$) for water splitting: a mini-review. **Journal of Photonics for Energy**, v. 7, n. 1, p. 012009–012009, 2017.
- TAN, X. et al. The effect of Cu content on the structure of $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ spinels. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 12, p. 2160–2168, 1 dez. 2009.
- TASCA, J. E. et al. Preparation and characterization of $CuFe_2O_4$ bulk catalysts. **Ceramics International**, v. 37, n. 3, p. 803–812, 1 abr. 2011.
- TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 137222, 15 maio 2020.
- TORRES, N. H. et al. Real textile effluents treatment using coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment. **Chemosphere**, v. 236, p. 124309, 2019.
- TRUKHANOV, A. V. et al. Correlation of the Fe content and entropy state in multiple substituted hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure. **Ceramics International**, v. 47, n. 12, p. 17684–17692, 15 jun. 2021.
- XIE, X. et al. Spinel structured MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn$) and their composites for microwave absorption: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131160, 15 jan. 2022.
- XUE, J. et al. Characterization and microwave absorption of spinel MFe_2O_4 ($M = Mg, Mn, Zn$) nanoparticles prepared by a facile oxidation-precipitation process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 514, p. 167168, 15 nov. 2020.
- YOUSAF, M. et al. Magnetic characteristics and optical band alignments of rare earth (Sm^{+3} , Nd^{+3}) doped garnet ferrite nanoparticles (NPs). **Ceramics International**, v. 46, n. 10, Part B, p. 16524–16532, 1 jul. 2020.
- ZHURAVLEV, V. A. et al. Structural parameters and magnetic properties of copper ferrite nanopowders obtained by the sol-gel combustion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 692, p. 705–712, 25 jan. 2017.

Anexos

Anexo A: Cartas padrões utilizadas na identificação das amostras por difração de raios-X.

CARTA: JCPDS 34-0425

Name and formula

Reference code:	00-034-0425
Compound name:	Copper Iron Oxide
Common name:	copper ferrite
PDF index name:	Copper Iron Oxide
Empirical formula:	CuFe ₂ O ₄
Chemical formula:	CuFe ₂ O ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	5,8444
b (Å):	5,8444
c (Å):	8,6304
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,39
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	294,79
Z:	4,00
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Common Phase Corrosion Educational pattern Inorganic NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Blackish yellow-green
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Sample Preparation:	The sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. Stoichiometric amounts of CuO + Fe ₂ O ₃ were heated in a platinum boat in pure oxygen with intermittent grinding. 850 C for 18 hours; 875 C for 21 hours; 925 C for 23 hours; 975 C for 20 hours; 975 C for 20 hours; 5 weight of CuO was then added; 900 C for 20 hours; 975 C for 26 hours. The sample contained traces of CuO and an unidentified phase
Structures:	It is a tetragonally distorted inverse spinel. The structure was determined by Prince and Treuting (1956). The 'a' dimension given by Prince and Treuting was divided by the square root of 2 to make it conform to the body-centered space group. A cubic phase has also been reported by Verveij and Heilman (1947)
Additional Patterns:	To replace 6-545
Color:	Blackish yellow-green.

References

Primary reference:

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 47, (1983)

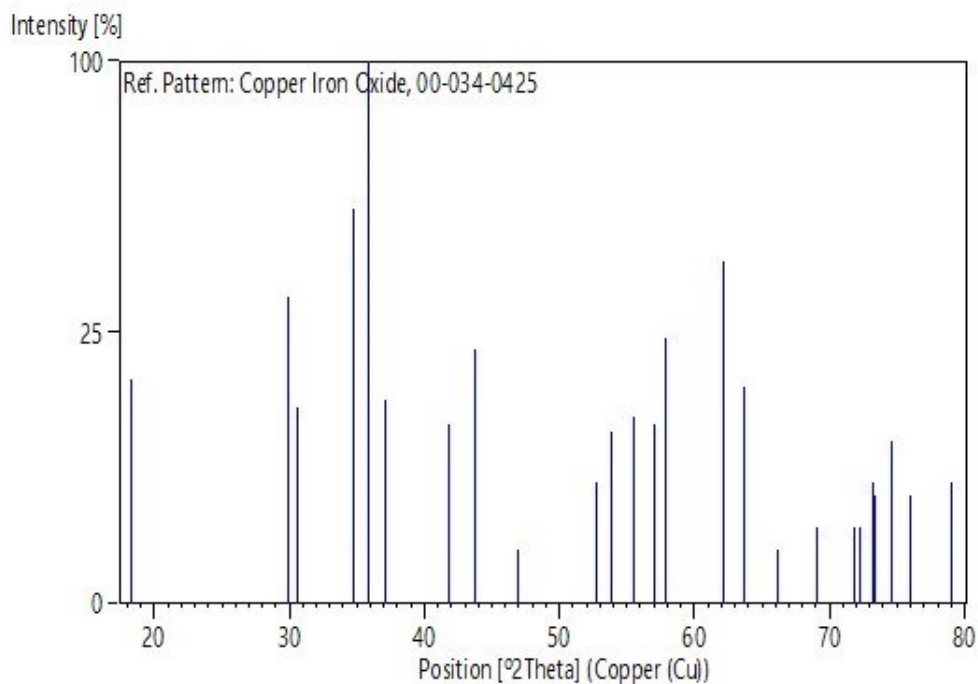
Other:

Vervey, E., Heilman., J. Chem. Phys., 15, 174, (1947)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4,83907	18,319	17,0
2	1	1	2	2,98515	29,908	32,0
3	2	0	0	2,92303	30,559	13,0
4	1	0	3	2,58172	34,719	53,0
5	2	1	1	2,50202	35,862	100,0
6	2	0	2	2,41993	37,122	14,0
7	0	0	4	2,15800	41,826	11,0
8	2	2	0	2,06665	43,768	22,0
9	2	1	3	1,93451	46,930	1,0
10	2	0	4	1,73600	52,683	5,0
11	3	1	2	1,69897	53,923	10,0
12	1	0	5	1,65500	55,477	12,0
13	3	0	3	1,61344	57,035	11,0
14	3	2	1	1,59316	57,829	24,0
15	2	2	4	1,49219	62,158	40,0
16	4	0	0	1,46113	63,632	16,0
17	3	2	3	1,41192	66,127	1,0
18	1	1	6	1,35827	69,099	2,0
19	3	3	2	1,31177	71,920	2,0
20	4	2	0	1,30673	72,241	2,0
21	3	0	5	1,29220	73,184	5,0
22	2	0	6	1,28998	73,331	4,0
23	4	1	3	1,27135	74,586	9,0
24	4	2	2	1,25066	76,037	4,0
25	4	0	4	1,20981	79,094	5,0

Stick Pattern



CARTA: JCPDS 74-2081

Name and formula

Reference code:	01-074-2081
Mineral name:	Trevorite (Mn-doped), syn
Compound name:	Nickel Iron Oxide
ICSD name:	Nickel Iron Oxide
Empirical formula:	Fe ₂ NO ₄
Chemical formula:	NiFe ₂ O ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	8,3379
b (Å):	8,3379
c (Å):	8,3379
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,37
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	579,66
Z:	8,00
RIR:	4,83

Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion ICSD Pattern Inorganic Mineral
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	028108
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	028108
Test from ICSD:	No R value given
Test from ICSD:	At least one TF missing
Additional Patterns:	See PDF 10-325 and PDF 86-2267
Test from ICSD:	Calc. density unusual but tolerable. Neutron and X-Ray diffraction studies of certain doped nickel ferrites.

References

Primary reference:	Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Structure:	Subramanyam, K.N., J. Phys. C: Solid State Phys., 4 , 2266, (1971)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,81389	18,416	11,4
2	2	2	0	2,94789	30,295	29,9
3	3	1	1	2,51397	35,686	100,0
4	2	2	2	2,40694	37,330	7,4
5	4	0	0	2,08448	43,375	20,2
6	3	3	1	1,91285	47,494	0,5
7	4	2	2	1,70197	53,820	8,1
8	5	1	1	1,60463	57,377	26,1
9	4	4	0	1,47395	63,015	33,1
10	5	3	1	1,40936	66,263	0,8
11	4	4	2	1,38965	67,327	0,1
12	6	2	0	1,31834	71,506	2,4
13	5	3	3	1,27152	74,574	5,9
14	6	2	2	1,25699	75,586	2,3
15	4	4	4	1,20347	79,593	1,9
16	7	1	1	1,16754	82,564	0,4
17	6	4	2	1,11420	87,474	2,3

Stick Pattern