

PALOMA VIANA FERREIRA DE SOUSA

**DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS POR NANOPARTÍCULAS DE
COBRE DE VALÊNCIA ZERO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S725d
2019
Sousa, Paloma Viana Ferreira de, 1984-
Degradação de poluentes orgânicos por nanopartículas de
cobre de valência zero / Paloma Viana Ferreira de Sousa. –
Viçosa, MG, 2019.
xvi,124f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Cobre. 2. Nanopartículas. 3. Poluentes. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.


CDD 22 ed. 669.3

PALOMA VIANA FERREIRA DE SOUSA


**DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS POR NANOPARTÍCULAS DE
COBRE DE VALÊNCIA ZERO**

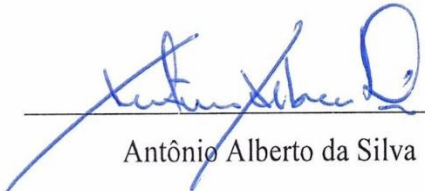
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.


APROVADA: 25 de fevereiro de 2019.


Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira


Guilherme Dias Rodrigues


Róbson Ricardo Teixeira


Antônio Alberto da Silva


Renata Pereira Lopes Moreira
(Orientadora)

*Dedico esta obra aos meus
pais Antônio e Nadir, meu
esposo José e meu filho
Rafael.*

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito curta, para ser insignificante”.

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar o meu caminho e me fortalecer diante das situações difíceis.

Aos meus pais Antônio Ferreira de Sousa e Nadir Viana de Sousa pelo amor, incentivo e por tornar possível minha formação profissional.

Ao meu esposo José, pelo amor, paciência e companheirismo em todos os momentos.

A Professora Renata Pereira Lopes Moreira pela amizade e orientação na realização deste trabalho, pela oportunidade de ingressar em seu grupo de pesquisa e tornar possível minha formação acadêmica.

Aos professores André Fernando de Oliveira e Antônio Alberto da Silva pela coorientação. Aos professores, Sergio Antonio Fernandes, Leonardo Luiz Okumura e Andréa de Oliveira Barros Ribon pelas análises espectrofotométricas, análises voltamétricas e pelos estudos de avaliação da atividade antimicrobiana, respectivamente. Aos professores Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira, Guilherme Dias Rodrigues e Róbson Ricardo Teixeira pela participação da banca examinadora.

A Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pelas condições materiais para realização do trabalho.

Aos amigos(as) do Laboratório de Nanomateriais e Química Ambiental pelas conversas agradáveis e contribuições importantes para o desenvolvimento deste trabalho. Aos estagiários Gabriela e Yuri por toda ajuda na execução dos experimentos.

Por fim agradeço a todos os amigos e familiares, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
INTRODUÇÃO GERAL	1
OBJETIVO GERAL	3
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
CAPÍTULO I: PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO AMBIENTAL POR COBRE DE VALÊNCIA ZERO: MECANISMOS DE REAÇÃO	5
RESUMO	5
1. INTRODUÇÃO	6
2. OBTENÇÃO DO COBRE DE VALÊNCIA ZERO.....	9
3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS Á BASE DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO	9
3.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica ou Ressonância de spin eletrônico (EPR ou ESR)	10
3.2 XPS- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	11
3.3. Difração de raios X	13
4. INVESTIGAÇÃO DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES DE DEGRADAÇÃO MEDIADAS POR Cu(0) EM SISTEMAS AQUOSOS	15
4.1. Atmosfera óxica e anóxica.....	15
4.2. Adição de inibidores de radicais	16
4.3. Testes com enzimas.....	17
4.4. Adição de agente quelante e espécies de cobre.....	18
5. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES POR Cu(0)	19
6. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES POR Cu(0) E SUAS COMBINAÇÕES.....	26
6.1. Cu(0) e agentes redutivos.....	26
6.2. Cu(0) e agentes oxidantes	30
6.2.1. Peróxido de hidrogênio	31
6.2.2. Persulfato/ Peroxissulfato de sódio.....	32
6.3. Cu(0) e cavitação.....	34
6.4. Outros.....	37
7. Cu(0) SUPORTADO	39

8. CONCLUSÃO E PESQUISAS FUTURAS	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
CAPÍTULO II: ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINA EMPREGANDO NANOPARTÍCULAS DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO	57
RESUMO	57
1. INTRODUÇÃO	58
2. MATERIAIS E MÉTODOS	61
2.1. Materiais.....	61
2.2. Síntese das NPs Cu	61
2.3. Caracterização das NPs Cu	61
2.4. Ensaios geral de degradação da CIP pelas NPs Cu.....	62
2.5. Avaliação da toxicidade dos subprodutos	64
2.5.1. Avaliação da atividade antimicrobiana dos subprodutos de degradação da CIP	64
2.5.2. Avaliação da ecotoxicidade dos subprodutos da degradação da CIP	65
2.6. Métodos de análises da CIP e seus produtos de degradação.....	66
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
3.1. Caracterização das NPs Cu	67
3.2. Degradação de CIP em condições óxicas, anóxicas e em presença de TBA	69
3.3. Efeito das espécies de cobre.....	71
3.4. Efeito da concentração inicial de ciprofloxacina	73
3.5. Efeito da dose de nanopartículas na degradação de ciprofloxacina.....	74
3.6. Efeito do pH inicial	75
3.7. Efeito da temperatura	77
3.8. Efeito da adição de ânions	78
3.9. Reuso das NPs Cu	80
3.10. Remoção do cobre residual	80
3.11. Elucidação dos principais produtos de degradação por Espectrometria de Massas	81
3.12. Avaliação da atividade antimicrobiana dos subprodutos de degradação da CIP....	83
3.13. Avaliação da ecotoxicidade dos subprodutos da degradação da CIP	84
4. CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
CAPÍTULO III: ESTUDO DA REATIVIDADE DAS NPs Cu PARA DIFERENTES CLASSES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS	94
RESUMO	94
1. INTRODUÇÃO	95
2. MATERIAIS E MÉTODOS	97

2.1. Materiais.....	97
2.2. Ensaio de degradação	97
2.3. Caracterização eletroquímica do corante RP5, AP, 2,4-D e CIP	98
2.4. Métodos analíticos	98
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
3.1. Estudos com o corante Reativo preto 5 (RP5)	100
3.1.1. Efeito das condições óxicas e anóxicas e adição de TBA.....	100
3.1.2. Efeito das espécies de cobre.....	102
3.1.3. Efeito da enzima catalase	103
3.1.4. Efeito da adição de H ₂ O ₂	104
3.2. Estudos com o ácido pícrico	106
3.3. Estudos com o herbicida 2,4-D	108
3.3.1. Efeito das NPs Cu combinado com ondas ultrassônicas.....	108
3.3.2. Efeito das NPs Cu e agente oxidante	109
3.3.3. Efeito do pH inicial e massa de NPs Cu	110
3.3.4. Efeito das espécies de cobre.....	111
3.4. Comportamento eletroquímico do corante RP5, AP, 2,4-D e CIP.....	112
4. CONCLUSÃO	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	121
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	123
ANEXOS	124

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS** – *Atomic Absorption Spectrometry* – Espectrometria de absorção atômica
- AP** – Ácido Pícrico
- CAT** – catalase
- CE** – Contaminante emergente
- CE₅₀** – Concentração efetiva que produz efeito na locomoção de 50% dos organismos em teste
- ChV** – *Chronic Value* – valor crônico
- CIP** – Ciprofloxacina
- CL₅₀** – Concentração letal para 50% dos organismos em teste
- DQO** – Demanda Química de Oxigênio
- ECOSAR** – *Ecological Structure Activity Relationship*
- EDS** – *Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia de energia dispersiva
- EPR** – *Electron Paramagnetic Resonance* – Ressonância Eletrônica Paramagnética
- HPLC-UV** – *High Performance Liquid Chromatography with UV Detector* – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de ultravioleta
- NCP** – neocuproína
- NPs Cu** – Nanopartículas de cobre
- PMS** – Peroximonosulfato
- POA** – Processos oxidativos avançados
- POD** – peroxidase
- PS** – Persulfato
- ROS** – *Reactive Oxygen Species* – Espécies Reativas de Oxigênio
- RP5** – Reativo Preto 5
- SOD** – *Superoxide Dismutase* – Superóxido Dismutase
- TBA** – *tert-butyl alcohol* – Álcool terc-butílico
- TEM** – *Transmission Electron Microscopy* – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- TOC** – *Total Organic Carbon* – Carbono Orgânico Total
- VC** – Voltametria Cíclica
- XPS** – *X-ray photoemission spectroscopy* – espectroscopia de fotoemissão de raios X
- XRD** – *X-ray diffraction* – Difração de raios X

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I: PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO AMBIENTAL POR COBRE DE VALÊNCIA ZERO: MECANISMOS DE REAÇÃO

- Figura 1.** Diagrama de Pourbaix para cobre a 25 °C [11]. O cobre é termodinamicamente instável em H₂O deionizada (com oxigênio dissolvido) a pH abaixo de 7 [12]. 7
- Figura 2.** Espectro de EPR para (a) DMPO-[•]OH obtido a partir da solução aquosa de Cu(0)/Ar; (b) DMPO-[•]O₂⁻ obtido a partir da solução metanólica de Cu(0)/Ar [14]. 11
- Figura 3.** Espectros XPS de Cu 2p de Cu(0) antes e depois do experimento de degradação de alaranjado de metila e vermelho do congo [33]. 12
- Figura 4.** Padrões de difração de raios X do Cu(0) antes e após a reação com Cu(0)/PMS [40]. 14
- Figura 5.** Representação esquemática da remoção de cefadroxil e ceftriaxona por Cu(0) [72]. 21
- Figura 6.** Ilustração esquemática da degradação do ACT pelo sistema Cu(0)/ar [14]. 22
- Figura 7.** Proposta do modelo de comportamento do Cu(0) em solução durante a degradação do corante preto direto [79]. 23
- Figura 8.** Proposta de modelo de degradação da ciprofloxacina pelo Cu(0) [71]. 23
- Figura 9.** Mecanismo de degradação catalítica do diclorometano usando nanopartículas de Cu(0) sob condições de redução com NaBH₄ [81]. 27
- Figura 10.** Diagrama esquemático da degradação do corante azul de metileno pelo compósito de Cu/CuFe₂O₄ na presença de H₂O₂ [121]. 43

CAPÍTULO II – ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINA EMPREGANDO NANOPARTÍCULAS DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO

- Figura 1.** Fórmula estrutural da ciprofloxacina..... 58
- Figura 2.** Curva analítica da CIP na faixa de concentração entre 0,250 e 50 mg L⁻¹ (pH 4,7), analisadas por HPLC-UV. 67
- Figura 3.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs Cu (a) 200 nm e (b) 50 nm..... 68
- Figura 4.** Espectro de Energia Dispersiva das NPs Cu. 68
- Figura 5.** Análise por Difração de Raios X das NPs Cu (a) antes da reação e (b) após 120 minutos de reação. Condições experimentais: [CIP]₀ = 20 mg L⁻¹; pH₀ = 3,7; dose NPs Cu = 0,5g L⁻¹; T = 22 °C. 69
- Figura 6.** Efeito da atmosfera (■) óxica, (●) anóxica e (▲) adição de TBA e (▼) catalase na degradação de CIP pelas NPs Cu. Condições experimentais: [CIP]₀ = 20 mg L⁻¹; [TBA] = 10 mmol L⁻¹; CAT = 200 unidades/ mL; pH₀ = 3,7; dose NPs Cu = 0,5 g L⁻¹; T = 22 °C. 70
- Figura 7.** Cromatogramas de CIP em diferentes intervalos da reação. Condições experimentais: [CIP]₀ = 20 mg L⁻¹; dose NPs Cu = 0,50 g L⁻¹; pH₀ = 3,7; tempo de reação = 120 min; T = 22 °C. (—) 0 min, (—) 10 min, (—) 20 min, (—) 40 min, (—) 60 min, (—) 80 min, (—) 100 min e (—) 120 min. 71
- Figura 8.** (a) Efeito de diferentes espécies de cobre na degradação de CIP. Condições experimentais: [CIP]₀ = 20 mg L⁻¹; [CuSO₄] = 1 mmol L⁻¹; pH₀ = 3,7; dose NPs Cu = 0,5g L⁻¹; dose de Cu₂O = 0,64 g L⁻¹; T = 22 °C. (b) Cromatogramas obtidos para as diferentes espécies após 120 min de reação. (■) NPs Cu, (●) Cu₂O e (▲) CuSO₄..... 72
- Figura 9.** Efeito de Cu₂O na degradação de CIP sob condições óxicas (●) e anóxicas (■). Condições experimentais: [CIP]₀ = 20 mg L⁻¹; pH₀ = 3,7; dose de Cu₂O = 0,64 g L⁻¹; T = 22 °C. 73

- Figura 10.** (a) Efeito da concentração inicial de CIP na degradação por NPs Cu. (b) Cinética de degradação de CIP para diferentes concentrações. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3,5$; dose NPs Cu = 1 g L^{-1} ; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) 10 mg L^{-1} , (●) 20 mg L^{-1} , (▲) 30 mg L^{-1} e (▼) 40 mg L^{-1} 74
- Figura 11.** (a). Cinética de degradação de CIP para diferentes doses de NPs Cu. (b) k_{obs} versus dose. Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,7$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) $0,25 \text{ g L}^{-1}$, (●) $0,50 \text{ g L}^{-1}$, (▲) $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e (▼) $1,25 \text{ g L}^{-1}$ 75
- Figura 12.** (a) Efeito do pH inicial de CIP na degradação por NPs Cu. (b) Cinética de degradação de CIP para diferentes valores de pH. Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) pH 3,7, (●) pH 4,0, (▲) pH 6,0 e (▼) 8,0. ... 76
- Figura 13.** Efeito da atmosfera (▲) óxica (■) anóxica e (●) adição de TBA na degradação de CIP pelas NPs Cu. Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TBA}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 8,0$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ 77
- Figura 14.** (a) Efeito da temperatura de CIP na degradação por NPs Cu. Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,5$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$. (■) $12 \text{ }^\circ\text{C}$, (●) $22 \text{ }^\circ\text{C}$, (▲) $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e (▼) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 78
- Figura 15.** (a) Efeito da adição de ânions na degradação de CIP por NPs Cu. (b) Cinética de degradação para diferentes ânions. Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,7$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) ausência de ânions, (●) cloreto, (▲) nitrato e (▼) sulfato. 79
- Figura 16.** Reutilização das NPs Cu. Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,7$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) NPs Cu recém-preparadas e (●) NPs Cu recicladas. 80
- Figura 17.** Espectros ESI(+)-MS obtidos a partir de alíquotas da reação de degradação da CIP promovida pelo sistema NPs Cu. (a) Solução padrão; (b) 60 min; (c) 120 min de reação. 82

Figura 18. Proposta dos produtos de degradação de CIP de m/z 362 e 318 por NPs Cu em condições ácidas..... 83

CAPÍTULO III - ESTUDO DA REATIVIDADE DAS NPs Cu PARA DIFERENTES CLASSES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Figura 1. Estrutura química dos compostos (a) RP5, (b) AP, (c) 2,4-D e (d) CIP. 96

Figura 2. Efeito do oxigênio e adição de TBA na degradação do RP5. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; pH inicial: 3,65; concentração de TBA: 10 mmol L⁻¹. 100

Figura 3. Espectros UV-vis do corante RP5 em condições (a) óxicas e (b) anóxicas. 101

Figura 4. Efeito das espécies de cobre na degradação do RP5. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; massa de Cu₂O: 0,256 g; massa de CuSO₄.5H₂O: 0,786 g; pH inicial: 3,65. 103

Figura 5. Efeito da adição de TBA e catalase na degradação do RP5. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; pH inicial: 3,65; concentração de TBA: 10 mmol L⁻¹; concentração de catalase: 200 unidades/ mL. 104

Figura 6. Efeito da adição de H₂O₂ na degradação do RP5. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; pH inicial: 3,65; concentração de H₂O₂: 10 mmol L⁻¹. 105

Figura 7. Espectros UV/vis do corante RP5 e H₂O₂ em condições (a) óxicas e (b) anóxicas. 105

Figura 8. (a) Efeito da atmosfera; (b) Efeito das espécies de cobre e (c) Efeito da adição de H₂O₂ na degradação do ácido pícrico. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; massa de Cu₂O: 0,256 g; massa de CuSO₄.5H₂O: 0,786 g; concentração de H₂O₂: 10 mmol L⁻¹; pH inicial: 3,65. . 107

Figura 9. Efeito das NPs Cu e irradiação ultrassônica na degradação do 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial: $9,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 100 mL; massa de NPs Cu: 0,050 g; pH inicial: 3,65; Potência: 240 W, frequência: 20 kHz, Temperatura: 25 ± 2 °C. 108

Figura 10. (a) Efeito das NPs Cu/H₂O₂ na degradação do 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial do 2,4-D: $9,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 100 mL; massa de NPs Cu: 0,050 g; pH inicial: 3,65; concentração de H₂O₂: 10 mmol L⁻¹. (b) Cromatograma do 2,4-D em diferentes intervalos de tempo após reação com NPs Cu/ H₂O₂. 109

Figura 11. (a) Efeito do pH inicial na degradação do 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial do 2,4-D: $9,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 100 mL; massa de NPs Cu: 0,050 g; concentração de H₂O₂: 10 mmol L⁻¹. (b) Efeito da dose de NPs Cu na degradação de 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial: $9,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 100 mL; concentração de pH: 10 mmol L⁻¹; pH inicial: 3,65. 110

Figura 12. Efeito das espécies de cobre na degradação do 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial do 2,4-D: $9,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 100 mL; pH inicial: 3,65; massa de NPs Cu: 0,050 g; massa de Cu₂O: 0,064 g; massa de CuSO₄: 0,1965 g; concentração de H₂O₂: 10 mmol L⁻¹. 111

Figura 13. Voltamogramas cíclicos para oxidação eletroquímica do (a) RP5, (b) ácido pícrico, (c) 2,4-D e (d) CIP sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono em meio de tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,0), nas seguintes condições: (1) Eletrólito suporte; (2) 1 mmol L⁻¹ do composto modelo repetição 1 e 2. Condições: $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 113

Figura 14. Voltamogramas cíclicos para redução eletroquímica do (a) RP5, (b) ácido pícrico, (c) 2,4-D e (d) CIP sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono em meio de tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,0), nas seguintes condições: (1) Eletrólito suporte; (2) 1 mmol L⁻¹ do composto modelo repetição 1 e 2. Condições: $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 114

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I: PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO AMBIENTAL POR COBRE DE VALÊNCIA ZERO: MECANISMOS DE REAÇÃO

Tabela 1. Condições experimentais e eficiência de degradação de diferentes contaminantes por Cu(0) 25

CAPÍTULO II: ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACIAN EMPREGANDO NANOPARTÍCULAS DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO

Tabela 1. Parâmetros instrumentais da Espectrometria de absorção atômica com chama 62

Tabela 2. Concentração inibitória mínima ($\mu\text{g mL}^{-1}$) de CIP e subprodutos sobre o crescimento das bactérias 84

Tabela 3. Toxicidade aguda e crônica da CIP e seus subprodutos de degradação..... 84

Tabela 4. Classificação das toxicidades aguda e crônica (mg L^{-1})..... 84

RESUMO

SOUSA, Paloma Viana Ferreira de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Degradação de poluentes orgânicos por nanopartículas de cobre de valência zero.** Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientador: André Fernando de Oliveira

Neste trabalho foram sintetizadas as nanopartículas de cobre metálico (NPs Cu) e aplicadas na degradação das moléculas ciprofloxacina (CIP), ácido pícrico, herbicida 2,4-D e do corante preto reativo 5. A síntese das NPS Cu foi realizada via redução química, empregando borohidreto de sódio como agente redutor. As NPS Cu foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica Transmissão (TEM), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Difração de Raios X (XRD). Nos estudos realizados com a ciprofloxacina, com uma dose de 0,5 g L⁻¹ de NPS Cu foi obtido aproximadamente 100% de degradação, em 120 minutos de reação. Estudos mecanísticos de reação mostraram que a degradação da CIP ocorre em condições ácidas via espécies radicalares ativas de oxigênio, formadas a partir do Cu(I). Para o corante RP5 com uma dose de 1 g L⁻¹ de NPs Cu, em condições óxicas e anóxicas, a degradação em 90 minutos de reação foi de 89 e 51%, respectivamente. Estes resultados indicam a presença de dois processos, via redução e via oxidação. Para o ácido pícrico, a degradação em 90 minutos de reação, sob condições óxicas e anóxicas foi de 6,0 e 10%, respectivamente. As espécies de cobre avaliadas não mostraram resultados significativos. Entretanto, quando o H₂O₂ foi adicionado ao sistema reacional, a degradação aumentou para 18%. Para o 2,4-D a eficiência de remoção do herbicida empregando NPs Cu e peróxido de hidrogênio foi de 90% em 90 minutos de reação utilizando-se uma dose de 0,5 g L⁻¹ de NPs Cu. Os estudos voltamétricos realizados comprovaram o comportamento experimental das reações de degradação das moléculas em estudo com as NPs Cu. O RP5 possui dois picos de oxidação em +0,89 V e +1,31 V e de redução em -0,37 V, -0,21 V e -0,08 V, sendo verificado que a sua degradação ocorre por processos oxidativos e redutivos. O ácido pícrico possui um pico de oxidação em +1,67 V e de redução em -0,79 V e -0,53 V. A sua degradação ocorreu por oxidação, e em menor quantidade devido ao seu maior valor de potencial em relação às outras moléculas. Além disso, não ocorre degradação por redução devido ao alto valor de potencial. O 2,4-D possui um pico de oxidação em +1,41 V e a CIP apresenta um pico de oxidação +1,24 V, para estas moléculas a degradação ocorre via de processos oxidativos.

ABSTRACT

SOUSA, Paloma Viana Ferreira de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Degradation of organic pollutants by zero valence copper nanoparticles.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-Adviser: André Fernando de Oliveira

In this work the metallic copper nanoparticles (Cu NPs) were synthesized and applied to the degradation of the molecules ciprofloxacin (CIP), picric acid, 2,4-D herbicide and reactive black dye 5. The synthesis of Cu NPS was carried out by chemical reduction using sodium borohydride as a reducing agent. The Cu NPs were characterized by Electron Microscopy Transmission (TEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and X-ray Diffraction (XRD). In the studies conducted with ciprofloxacin at a dose of 0.5 g L^{-1} of NPS Cu was obtained 100% degradation in 120 minutes of reaction. Mechanistic reactions studies have shown that CIP degradation occurs in acidic conditions via radical active oxygen species formed from Cu(I). For the dye RB5 with a dose of 1 g L^{-1} of Cu NPs, under oxic and anoxic conditions, the degradation in 90 minutes of reaction was of 89 and 51%, respectively. These results indicate the presence of two processes, via reduction and via oxidation. For picric acid, the degradation in 90 minutes of reaction under oxic and anoxic conditions was 6.0 and 10%, respectively. The copper species evaluated did not show significant results. However, when H_2O_2 was added to the reaction system, the degradation increased to 18%. For 2,4-D the herbicide removal efficiency using Cu NPs and hydrogen peroxide was 90% in 90 minutes of reaction using a 0.5 g L^{-1} dose of Cu NPs. The voltammetric studies carried out confirmed the experimental behavior of the degradation reactions of the studied molecules with Cu NPs. The RB5 has two oxidation peaks at +0.89 V and +1.31 V and reduction at -0.37 V, -0.21 V and -0.08 V, being verified that its degradation occurs by processes oxidative and reductive. Picric acid has an oxidation peak at +1.67 V and reduction at -0.79 V and -0.53 V. Its degradation occurred by oxidation, and to a lesser extent due to its higher potential value in relation to other molecules. In addition, degradation by reduction does not occur due to the high potential value. 2,4-D has an oxidation peak at +1.41 V and CIP has a +1.24 V oxidation peak. For these molecules degradation occurs via oxidative processes.

INTRODUÇÃO GERAL

A poluição dos ambientes aquáticos tem sido destacada nas últimas décadas devido ao grande volume de lançamento de resíduos nos corpos hídricos, causado pela expansão acelerada das cidades, atividades industriais e das atividades agropecuárias. Além dos grandes volumes de efluentes gerados, a diversidade de poluentes tem aumentado com o passar dos anos e novas substâncias entram em contato com o ambiente aquático. Entre os diversos poluentes gerados nas atividades humanas atuais, encontram-se as substâncias recalcitrantes, denominados Contaminantes Emergentes (CE), que apresentam resistência à degradação. Além disso, apresentam-se em pequenas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) que as tornam impossíveis de serem removidos por tratamentos convencionais.

Diante da necessidade de tratamento dos efluentes gerados nas atividades humanas surge a motivação para o desenvolvimento de materiais que sejam efetivos na remoção dos CE. A degradação empregando os metais de valência zero é um método alternativo e viável para remoção destes poluentes, como antibióticos, corantes, e agroquímicos. Entre os metais de valência zero, as nanopartículas de ferro (NPs Fe) e de cobre (NPs Cu) são as mais empregadas em processos de degradação. Entretanto, as nanopartículas de Cu(0) (NPs Cu) vem ganhando destaque no meio acadêmico por apresentar um mecanismo similar às nanopartículas de Fe(0). Além disso, apresentam as vantagens de maior dispersão em meio aquoso e maior estabilidade química que as NPs Fe. As NPs Cu despertam interesse pelo baixo custo e fácil disponibilidade [1]. Além da remediação ambiental, estudos apontam que as NPs Cu podem ser aplicadas em áreas distintas como óptica [2], catálise [3] e medicina [4].

Diante das possíveis aplicações das NPs Cu e de sua importância nos processos de degradação de poluentes, este trabalho foi dividido em três capítulos, nos quais foram estudados os mecanismos de reação de degradação para diferentes compostos orgânicos. No *Capítulo 1* foi realizada uma revisão geral sobre os diferentes mecanismos de reação que envolvem a degradação de compostos orgânicos por meio de NPs Cu. No *Capítulo 2* foram avaliadas as condições de reação e o mecanismo de degradação do antibiótico ciprofloxacina. Esta substância pertence à classe das fluoroquinolonas e sua presença já confirmada em corpos hídricos, o caracteriza como um CE [5]. No *Capítulo 3*, foram

investigados os mecanismos de degradação dos compostos ácido pícrico, corante reativo preto 5 (RP5) e herbicida 2,4-D. Neste capítulo os estudos dos mecanismos de degradação foram complementados com medidas voltamétricas, sendo que além dos compostos citados anteriormente investigou-se também o comportamento redox da ciprofloxacina. Para melhor do nosso conhecimento, não é relatado na literatura estudos envolvendo a degradação dos compostos ciprofloxacina, ácido pícrico, corante reativo 5 e o herbicida 2,4-D por NPs Cu. Os mecanismos de reação e os fatores que influenciam o processo de degradação, bem como as características redox das moléculas foram avaliadas neste trabalho de modo que pudesse ser compreendido o processo de degradação e reatividade das NPs Cu.

OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma tecnologia para o uso de NPs Cu na degradação dos compostos ciprofloxacina, corante reativo preto, ácido pícrico e o herbicida 2,4-D e investigar os principais mecanismos de degradação.

Objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar as nanopartículas metálicas por Microscopia Eletrônica de Transmissão acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva, análise de difração de Raios X e Espectrometria de Absorção Atômica de Chama.
- Avaliar os fatores que influenciam a degradação dos poluentes orgânicos através do estudo dos parâmetros operacionais: concentração inicial, dose de NPs Cu, pH e temperatura.
- Investigar os principais mecanismos de degradação pela adição do inibidor de radical hidroxil álcool terc-butílico, enzima catalase, peróxido de hidrogênio e o efeito de condições anóxicas com borbulhamento de N₂.
- Avaliar e comparar o efeito de diferentes espécies de cobre (Cu(II) e Cu(I)) no processo de degradação;
- Avaliar o comportamento redox dos compostos: ciprofloxacina, corante reativo preto 5, ácido pícrico e 2,4-D.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, and M. S. Rafique, "Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles," *Nano* **7**, 1230005 (2012).
2. T. M. T. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg-blanc, and M. C. Dang, "Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2**, 15009 (2011).
3. M. Srivastava, A. Mishra, A. Goyal, and A. Srivastava, "Synthesis and characterization of copper nano particles: application , in field of oxidation of aromatic hydrocarbons cerium (IV) sulphate under microwave irradiation," *Green Chem. Technol. Lett.* **1**, 6–16 (2015).
4. B. A. Camacho-Flores, O. Martinez-Alvarez, M. C. Arenas-Aroccena, R. Contreras-Garcia, L. Argueta-Figueroa, J. Fuente-hernández, and L. S. Acosta-Torres, "Copper: Synthesis Techniques in Nanoscale and Powerful Application as an Antimicrobial Agent," *J. Nanomater.* **2015**, 1–10 (2015).
5. X. Van Doorslaer, J. Dewulf, H. Van Langenhove, and K. Demeestere, "Fluoroquinolone antibiotics : An emerging class of environmental micropollutants," *Sci. Total Environ.* **500–501**, 250–269 (2014).

CAPÍTULO I**PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO AMBIENTAL POR COBRE DE VALÊNCIA ZERO: MECANISMOS DE REAÇÃO****RESUMO**

Este trabalho consta de uma revisão detalhada das aplicações de Cu(0) em processos de remediação de poluentes orgânicos e inorgânicos. O foco específico foram os mecanismos de reação relacionados a processos de adsorção, oxidação e redução. Inicialmente, foram apresentados os recursos que possibilitam a compreensão do mecanismo de reação, como as técnicas de caracterização e as condições experimentais para investigação das espécies envolvidas no processo. Os estudos descritos nesta revisão foram avaliados separadamente, mostrando os mecanismos envolvidos apenas com a aplicação do Cu(0) de forma pura e isolada e em associação a reagentes oxidantes ou redutivos, combinado a fontes de irradiação e ondas ultrassônicas e na forma suportada em matrizes poliméricas. Constatou-se na literatura disponível a participação exclusiva do Cu(0) nos mecanismos de reações propostos, sendo o processo de remoção explicado apenas pelo comportamento redox do cobre. Concluiu-se que são necessárias pesquisas futuras referentes ao comportamento redox dos contaminantes, para melhor entendimento e aprimoramento do processo.

Palavras-chave: cobre de valência zero, remediação ambiental, mecanismo de reação

1. INTRODUÇÃO

O cobre é um elemento químico pertencente ao grupo dos metais do bloco da tabela periódica. Apresenta número atômico 29, massa molar de 63,546 g mol⁻¹ e elevada condutividade térmica (4,01 W cm⁻¹ K⁻¹ a 27 °C) e elétrica (5,84 x 10⁻¹¹ μS cm⁻¹ a 25 °C). A abundância de cobre estimada na crosta terrestre é de 60 mg kg⁻¹ e na água do mar em 2,5 x 10⁻⁴ mg L⁻¹ [1]. Encontrado na natureza através dos minerais bornita (Cu₂S), cuprita (Cu₂O), calcopirita (CuFeS₂), malaquita (CuCO₃.Cu(OH)₂), tenorite (CuO), entre outros [2].

A descoberta do cobre ocorreu por volta de 3500 anos a.C., quando o homem passou a usar o cobre nativo para fabricação de armas. Posteriormente, a partir da redução da malaquita, objetos fundidos começaram a ser produzidos, incluindo as ligas metálicas de cobre e estanho (bronze) e cobre e zinco (latão) [2]. Atualmente, materiais à base de cobre possuem aplicações em áreas distintas, tais como: catálise [3], medicina [4], agrícola [5] e remediação ambiental [6].

O cobre possui quatro estados de oxidação Cu(0), Cu(I), Cu(II) e Cu(III). Sendo os mais comuns o Cu(I) e Cu(II) [7]. As semi-reações de redução dos quatro estados de oxidação são mostradas nas Equações 1-4 [8].



No processo redox envolvendo o cobre metálico em sistemas aquosos, reações distintas podem ocorrer simultaneamente formando espécies de cobre na forma de óxidos/hidróxidos de cobre. Em condições alcalinas, o Cu(I) forma o hidroxocomplexo CuOH pouco estável, que se decompõe em Cu₂O e água (Eqs. 5 e 6) [9]. Entretanto, o Cu₂O pode ser oxidado a CuO, sendo esta reação termodinamicamente favorável (Eq. 7)

[1]. Enquanto, o Cu(II) em valores de pH superiores a 5 forma o hidroxocomplexo que precipita na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [10] (Eq. 8):



O diagrama de Pourbaix, que relaciona o potencial com o pH, pode ser usado para verificar o comportamento redox do cobre. Na Figura 1 observam-se três regiões distintas: estabilidade, corrosão e passivação.

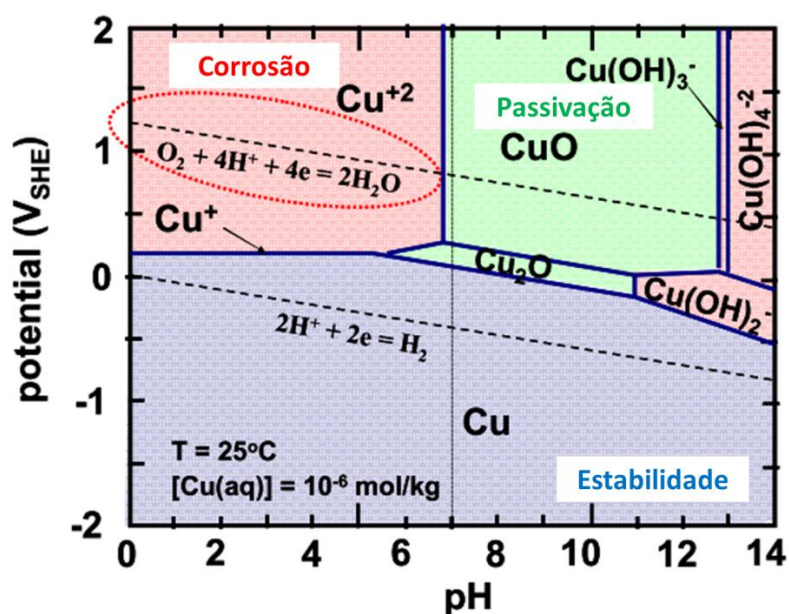


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para cobre a 25 °C [11]. O cobre é termodinamicamente instável em H_2O deionizada (com oxigênio dissolvido) a pH abaixo de 7 [12].

A estabilidade ocorre para valores de potencial negativo, no qual o metal está na fase sólida e não sofre corrosão. A oxidação do $\text{Cu}(\text{s})$ pode ocorrer em ampla faixa de pH, entretanto, é necessário a presença de oxigênio e valores de potencial mais elevados. Na região de corrosão, o meio ácido favorece a formação de espécies termodinamicamente

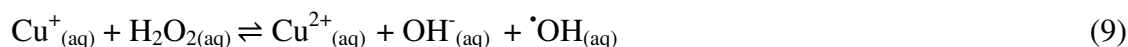
estáveis como produto da reação de dissolução do metal. Enquanto, na região de passivação, o meio alcalino favorece a o revestimento do metal pela formação de um filme ou camada passivadora formada por óxido ou hidróxido. Esta camada passivadora protege o metal, impedindo a corrosão [11].

As linhas tracejadas no diagrama demarcam os limites de estabilidade em água, ou seja, nesta região estão as espécies que não reagem com água. Desta forma, verifica-se que $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$ é estável em soluções aquosas ácidas ou neutras, $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$ é estável em soluções aquosas para valores de pH entre 6 e 11 e $\text{Cu}(\text{OH})_2^-_{(\text{aq})}$ para valores de pH superior a 11. Enquanto, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{CuO}_{(\text{s})}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-_{(\text{aq})}$ e $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}_{(\text{aq})}$ serão estáveis em soluções aquosas em determinados valores de pH, mas conforme o potencial é deslocado para parte superior da linha tracejada essas espécies passam a reagir com a água. Na área de corrosão as linhas pontilhadas marcam a região de instabilidade do cobre para pH abaixo de 7, devido à presença do oxigênio. O aumento do oxigênio dissolvido pode consumir o excesso de elétrons produzidos pela dissolução de Cu e acelerar a corrosão [12].

O Cu(s) ou Cu(0) juntamente com outros metais de valência zero vêm se destacando na área de remediação ambiental, sendo considerados materiais promissores para o tratamento de águas superficiais e efluentes industriais [13–15]. Este fato está relacionado à capacidade do Cu(0), em gerar elétrons, espécies iônicas (Cu(I) e Cu(II)) e óxidos/hidróxidos próximo à superfície metálica durante o processo redox [16,17].

Os processos de remoção de poluentes que ocorrem próximo à superfície metálica do Cu(0) incluem processos redutivos e oxidativos. Enquanto a estrutura que reveste a superfície do Cu(0) formada por óxidos/hidróxidos de cobre favorece a remoção via processos de adsorção.

A oxidação do Cu(0) a Cu(I)/Cu(II) e liberação de elétrons *in situ* pode favorecer o processo de redução de poluentes. Este processo ocorre exclusivamente por duas vias, isto é, pela transferência direta de elétrons ou por meio da formação do hidrogênio atômico. Por outro lado, a oxidação do Cu(0) a Cu(I) em meio óxico pode favorecer a reação *Fenton-like*. Esta reação ocorre entre Cu(I) e H_2O_2 formando radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$ (Eq. 9).



Neste caso o oxigênio é o aceptor de elétrons e a degradação de poluentes orgânicos ocorre via espécies radicalares constituídas por oxigênio [18]. A reação entre Cu(I) e H₂O₂ pode originar o Cu(III), menos comum devido à sua instabilidade, entretanto capaz de reagir com os substratos e promover a sua degradação [19]. Por último o processo de adsorção relacionado ao ciclo redox do cobre ocorre nos óxidos/hidroxocomplexos (Cu₂O, CuO e Cu(OH)₂), considerados produtos de corrosão do Cu(0) em sistemas óxicos.

Neste capítulo, os mecanismos de degradação de diferentes classes de contaminantes por Cu(0) são revisados. A revisão enfoca técnicas e procedimentos experimentais para investigação do mecanismo de reação e mostra aplicação do cobre metálico em processos de redução, oxidação e adsorção de contaminantes. Os mecanismos de reação mostram a aplicação do Cu(0) de forma pura e isolada, em associação a reagentes oxidantes ou redutivos, combinado a fontes de irradiação e na forma suportada em matrizes poliméricas. A revisão também sugere a necessidade de pesquisas referentes à estrutura dos contaminantes para compreender o comportamento da estrutura química que pode favorecer ou não a degradação por Cu(0).

2. OBTENÇÃO DO COBRE DE VALÊNCIA ZERO

As partículas metálicas podem ser obtidas comercialmente ou sintetizadas por diferentes métodos químicos como redução química, microemulsão, micro-ondas, e processo eletroquímico [20]. A redução química destaca-se por apresentar simplicidade no preparo, baixo custo e controle do tamanho e distribuição das partículas por meio da otimização das condições experimentais [21]. Este método consiste na redução química de sais de cobre empregando agentes redutores como NaBH₄ [22], hidrazina N₂H₄ [23] e ácido ascórbico (vitamina C) [24].

3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS Á BASE DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO

Algumas das principais técnicas empregadas para verificação das principais espécies de cobre na superfície dos materiais à base de cobre de valência zero são descritas a seguir.

3.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica ou Ressonância de spin eletrônico (EPR ou ESR)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) ou Ressonância de Spin eletrônico (ESR) é uma técnica espectroscópica que detecta espécies que possuem elétrons desemparelhados. A EPR é conhecida como padrão ouro na detecção e caracterização de radicais em sistemas biológicos [25]. Entretanto, vem sendo aplicada na determinação de espécies reativas de oxigênio (ROS), que são geradas por nanomateriais em processos químicos, incluindo degradação de poluentes orgânicos por nanopartículas metálicas [26].

Os radicais são espécies instáveis de vida curta, desta forma, a detecção no espectro ocorre devido à presença de armadilhas de spin. Armadilhas de spin são compostos diamagnéticos estáveis que reagem rapidamente com radicais livres instáveis para dar uma espécie de vida longa (aduto) que pode ser examinada por EPR [27].

Os compostos usados como armadilhas de spin são divididos em dois grupos de compostos orgânicos nitrogenados: nitrona e nitroso. O grupo das nitronas incluem 5,5- N-óxido de dimetil-1-pirrolina (DMPO), N-óxido de 5-dietoxifosforil-5-metil-1-pirrolina (DEPMPO), N-terc-butil-a-fenilnitrona (PBN), e α -(4-piridil-1-óxido) -N-terc-butil-nitrona (POBN). Enquanto no grupo nitroso, encontram-se o 2-metil-2-nitrosopropano (MNP); 3,5-ácido dibromo-4-nitrosobenzeno sulfônico (DBNBS) [28].

A reação dos radicais com as armadilhas de spin produzem espectros de EPR característicos para radicais específicos [29]. Entretanto, quando os radicais hidroxil e ânion superóxido são gerados simultaneamente durante a reação, torna se difícil distinguir os espectros. Neste caso a enzima superóxido dismutase (SOD) pode ser usada para confirmar a presença do radical hidroxil, uma vez que reage com o ânion radical superóxido [26]. Outra alternativa, seria usar um inibidor de radical hidroxil para visualizar apenas o espectro do $\cdot\text{O}_2^-$ [14].

A técnica de EPR acoplada aos inibidores de radicais é muito útil na investigação do mecanismo de reação [30]. Zhang *et al.* [14] usou a EPR para mostrar as espécies reativas de oxigênio formadas durante a degradação de acetaminofeno por Cu(0). Os radicais $\cdot\text{OH}$ e

$\cdot\text{O}_2^-$ foram as espécies radicalares identificadas através dos spins adutos DMPO- $\cdot\text{OH}$ e DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ (Figura 2).

A análise qualitativa dos espectros mostra como é feita a distinção entre os radicais. Enquanto, os espectros do aduto DMPO- $\cdot\text{OH}$ apresentam quatro picos com intensidades relativas de 1:2:2:1, o aduto DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ apresenta seis picos com intensidades muito próximas. Os espectros característicos para a armadilha de spin DMPO confirmam a presença dos radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}_2^-$. Para diferenciar os radicais foram usados metanol como inibidor do radical hidroxil na obtenção do espectro do aduto DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$.

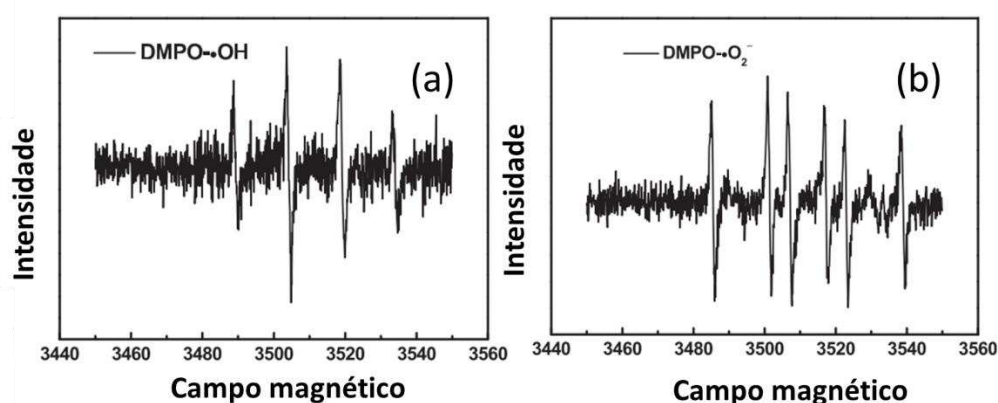


Figura 2. Espectro de EPR para (a) DMPO- $\cdot\text{OH}$ obtido a partir da solução aquosa de Cu(0)/Ar; (b) DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ obtido a partir da solução metanólica de Cu(0)/Ar [14].

3.2 XPS- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica usada para determinar a composição elementar da superfície de um material. O XPS possibilita identificar os elementos químicos e seus estados de valência presentes na superfície das partículas metálicas [31].

Godoi *et al.* [32] empregou a análise de XPS para investigar os mecanismos de sorção de cromato e vanadato em Cu(0) suportada em membrana de quitosana. Outros estudos mostram a aplicação da técnica antes e após o processo de degradação de acetaminofeno [14], alaranjado de metila, vermelho do congo [33] (Figura 3) e laranja

ácido 7, nitrobenzeno, dimetilftalato, dietilestilbestrol, bisfenol A e 2,4-diclorofenol) [34] com Cu(0) para verificar os estados de oxidação do cobre.

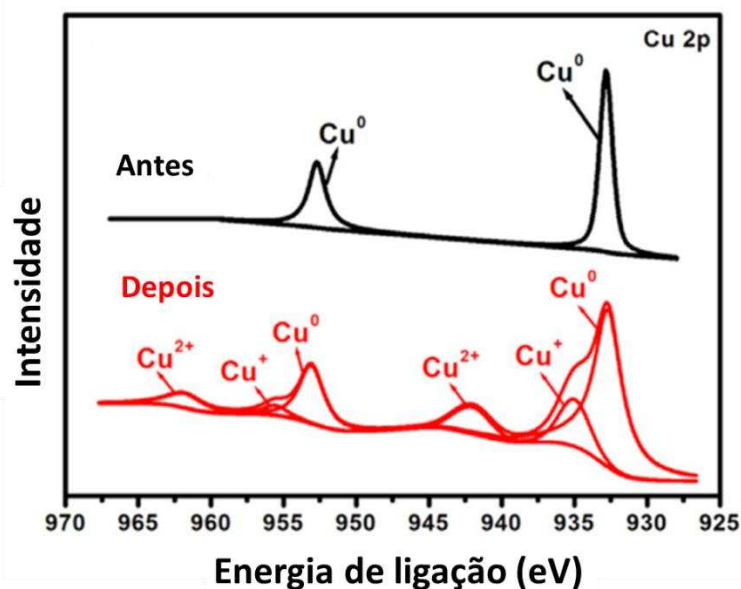


Figura 3. Espectros XPS de Cu 2p de Cu(0) antes e depois do experimento de degradação de alaranjado de metila e vermelho do congo [33].

Como pode ser visto na Figura 3 os espectros de XPS apresentam picos com energia de ligação característicos dos estados de oxidação (Cu⁰; Cu⁺ e Cu²⁺). Os estados de oxidação Cu(II) na forma de CuO podem ser identificados nos espectros Cu 2p como os picos referentes às energias de ligação 933,6 eV [35], 935,1 eV, 942,9 eV, 956 eV e 962,8 eV [36] ou na forma de Cu(OH)₂ estabilizado por CuCO₃ em 934,8 eV [35] ou simplesmente na forma de hidróxido em 934,67 eV [37].

O Cu(I) na forma de Cu₂O é identificado em espectros de O 1s com pico centrado em 530,3 eV e nos espectros Cu 2p através do pico de energia de ligação de 932,4 eV e 952,6 eV [32,35]. A análise de XPS de amostras contendo cobre em diferentes estados de oxidação impede a distinção entre os picos referentes a Cu(I) e Cu(0), pois a diferença pode ser de 0,1 eV [38]. Entretanto, espectros de emissão Auger induzidos por raios X podem ser usados para distinguir os picos (Cu LMM). A diferença entre os picos Cu₂O e Cu(0) passa a ser de 2 eV, com valores de 570 eV e 568 eV, respectivamente [39]. Outra alternativa é

analisar uma amostra padrão de Cu(0), neste caso os picos atribuídos a Cu(0) são 932,8 eV e 952,7 eV [33].

3.3. Difração de raios X

A difração de raios X (XRD) é uma técnica usada na análise de materiais cristalinos para identificar fases e obter informações sobre dimensões das células unitárias. O XRD permite identificar as fases cristalinas do Cu(0), óxido de Cu(I) e óxido/hidróxido de Cu(II). Os picos de difração em 2θ próximos a $16,7^\circ$, $23,8^\circ$, $34,1^\circ$, $35,9^\circ$, $39,8^\circ$ e $53,2^\circ$ são atribuídos a Cu(OH)₂ [JCPDS No. 12-420]. Enquanto, picos localizados em valores de 2θ de $32,7^\circ$, $35,7^\circ$, $38,9^\circ$, $48,9^\circ$, $53,7^\circ$, $58,4^\circ$, $66,5^\circ$ e $68,2^\circ$ correspondem à estrutura CuO [JCPDS No. 80-1917]. Os picos em 2θ de $36,5^\circ$, $42,2^\circ$, $61,4^\circ$ e $74,2^\circ$ são atribuídos a Cu₂O [JCPDS No. 73-2076]. O Cu(0) apresenta picos de difração em 2θ próximos a $43,4^\circ$, $50,5^\circ$ e $73,1^\circ$ [JCPDS No. 85-1326].

A presença de Cu₂O na superfície do Cu(0) sugere que Cu(I) se formou durante a reação. Essa observação pode auxiliar na compreensão do mecanismo de degradação oxidativa, em que a espécie Cu(I) é fundamental nas reações *Fenton-like*.

Zhou *et al.* [40] ao usar Cu(0) e peroximonosulfato (PMS) para degradar o ácido benzoico, verificaram a partir dos picos de difração que antes da reação uma pequena parcela de Cu(0) havia sido oxidada a CuO e, após a reação, havia ocorrido a formação de Cu(OH)₂ (Figura 4). Ao combinar a XRD à microscopia eletrônica de varredura (MEV), estes autores mostraram que Cu(0) havia sido gradualmente dissolvido durante o processo de degradação.

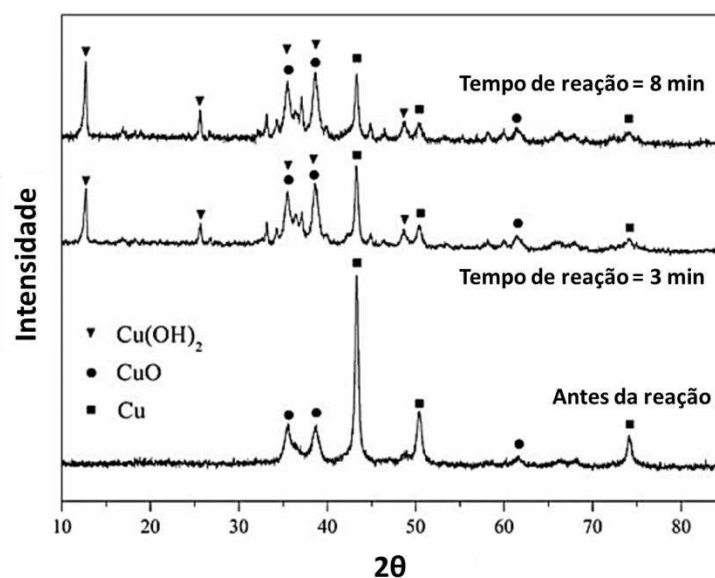


Figura 4. Padrões de difração de raios X do Cu(0) antes e após a reação com Cu(0)/PMS [40].

Zhang *et al.* [14] ao analisar o Cu(0) por XRD observaram apenas picos referentes ao cobre metálico, no entanto, através do XPS verificaram que uma pequena parcela das partículas estava oxidada a CuO. Após a reação com acetaminofeno, estes autores verificaram a formação de Cu₂O na superfície das partículas metálicas, mostrando que o Cu(I) havia sido gerado durante a reação.

Além de óxido e hidróxidos de cobre, outros compostos podem ser identificados na superfície metálica confirmando a oxidação das partículas. Huang *et al.* [22] verificaram a presença de CuCl e CuCl₂ na superfície do Cu(0) após degradação de diclorometano na presença de vitamina B₁₂ e agente redutor. A presença dos sais de cobre foi atribuída à alta concentração de íons cloreto do reagente cloreto de titânio (III) (solução de 15% em 10% de ácido clorídrico) usado na síntese do catalisador. Segundo os autores, a mudança no estado de oxidação do cobre indicou a ligeira oxidação das partículas de Cu(0) durante a reação de de-halogenação.

4. INVESTIGAÇÃO DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES DE DEGRADAÇÃO MEDIADAS POR Cu(0) EM SISTEMAS AQUOSOS

Os processos envolvendo cobre de valência zero envolvem vários processos, redutivos, oxidativos e adsorptivos. Dessa forma, entender as espécies geradas no processo em sistemas aquosos é muito importante. Neste item, serão descritos os principais estudos para identificação dessas espécies.

4.1. Atmosfera óxica e anóxica

A condição redox do meio é um fator importante nos processos envolvendo materiais à base de cobre de valência zero, pois influencia na eficiência de degradação dos poluentes. A degradação de alguns poluentes pode ser favorecida em condições óxicas. Enquanto para outros, as condições anóxicas podem apresentar maior eficiência de remoção [41].

Em condições anóxicas, os elétrons transferidos pelos metais são usados na redução dos poluentes. Por outro lado, sob condições óxicas, o oxigênio age como um acceptor de elétrons gerando espécies reativas de oxigênio que oxidam os contaminantes [13]. Entretanto, não há uma regra de que em condições óxicas ocorra exclusivamente degradação oxidativa. A degradação redutiva e oxidativa podem ocorrer simultaneamente em condições óxicas [42]. Portanto, na condição anóxica a degradação redutiva é superior à oxidativa, uma vez que na ausência de oxigênio dissolvido, a geração de radicais hidroxil é suprimida e a dissolução do metal de valência zero é reduzida [17].

Além de oxidação e redução, outros processos podem ser favorecidos pelas condições óxicas ou anóxicas. Ao comparar a degradação de corantes por Fe(0) sob diferentes condições redox, Wang *et al.* [43] observaram que a remoção de cor e Demanda Química de Oxigênio (DQO) sob condição óxica foram superiores as obtidas nas condições anóxicas. E o aumento nas concentrações de oxigênio dissolvido reduziu a toxicidade da solução. Este fato foi associado ao aumento dos produtos de corrosão do ferro, que aumentaram a remoção de corantes por adsorção e coprecipitação.

Sun *et al.* [44] verificaram que a remoção do corante azul de metileno por Fe(0) sob condição anóxica ocorria por precipitação, enquanto que em condição óxica ocorria via

adsorção nos óxidos/hidróxidos de ferro. Portanto, uma alternativa para evitar a adsorção e aumentar a eficiência de degradação redutiva é adotar a condição anóxica para impedir a formação da camada passivadora constituída por óxidos/hidróxidos sobre a superfície metálica [45].

Neste contexto, os testes preliminares sob diferentes condições reacionais de atmosfera são fundamentais, pois podem direcionar os próximos estudos de investigação do mecanismo de remoção. Os experimentos são simples, rápidos e requerem apenas pequenas adaptações nos reatores. Os estudos conduzidos em atmosfera inerte consistem em borbulhar nitrogênio [46] ou argônio [47] sob o sistema. Enquanto, os experimentos realizados em atmosfera óxica podem ser realizados borbulhando oxigênio puro [40], ou usando o oxigênio dissolvido em solução aquosa [42].

4.2. Adição de inibidores de radicais

Alguns estudos avaliaram a influência de diferentes inibidores de radical. A benzoquinona ou tiron são capazes de inibir o radical superóxido, o álcool *terc*-butílico (TBA) e ácido ascórbico inibem o radical hidroxil e a azida de sódio (NaN_3) inibe o oxigênio no estado singlete [48,49]. Qi *et al.* [50] empregaram TBA, metanol, azida de sódio e *p*-benzoquinona para investigar o mecanismo de degradação radicalar de poluentes orgânicos por peroximonosulfato ativado por base.

Etanol e fenol também podem ser usados como inibidores de radical sulfato e hidroxil. Enquanto o fenol inibe ambos radicais, o etanol inibe em maior proporção o radical hidroxil [51]. Inibidores de radicais como nitrobenzeno, metanol e propanol podem ser usados em estudos que envolvam radical sulfato e hidroxil para diferenciar a influência de determinado radical. Neste caso, o efeito inibitório na degradação estaria relacionado à ação do radical hidroxil, devido à alta constante cinética com os inibidores [52].

O álcool isopropílico é outro inibidor usado juntamente com o TBA para identificar o tipo de radical hidroxil envolvido no mecanismo. Enquanto o TBA inibe o radical hidroxil em solução e o adsorvido na superfície do catalisador, álcool isopropílico é capaz de inibir apenas o radical livre em solução [53,54]. Dependendo do objetivo do estudo, o

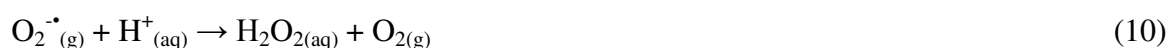
álcool isopropílico pode ser usado juntamente com a benzoquinona para identificação dos radicais hidroxil e superóxido, respectivamente livres em solução [55].

4.3. Testes com enzimas

As enzimas também são inibidores de radicais e são usadas em processos de oxidação avançada para verificar a participação de ROS geradas *in situ*. Dentre as ROS, têm-se as moléculas não radicalares como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), juntamente com radicais livres como o hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e ânion superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), hidroperoxil ($\text{HOO}\cdot$), peroxil ($\text{ROO}\cdot$) e alcóxido ($\text{RO}\cdot$) [56,57].

As principais enzimas antioxidantes são superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT) e peroxidase (POD). Em sistemas biológicos, estas enzimas atuam para suprimir ou impedir a formação de radicais livres ou espécies reativas nas células. Estas enzimas reagem com ânion radical superóxido, peróxido de hidrogênio e hidroperóxidos formando moléculas inofensivas como H_2O_2 , álcool e O_2 [58].

Nos processos de oxidação avançada, as enzimas mais empregadas são SOD e CAT. A SOD converte rapidamente ânion radical superóxido em peróxido de hidrogênio (Eq.10), enquanto a CAT decompõe o peróxido de hidrogênio (Eq.11) [57].



A POD é outra enzima usada em POAs, mas para quantificar o H_2O_2 produzido no meio reacional utiliza-se um método fotométrico. Neste método, a POD catalisa a reação de oxidação de N,N-dietil-*p*-fenilenodiamina (DPD) na presença de H_2O_2 . A reação com H_2O_2 produz uma coloração que pode ser monitorada em 551 nm. A quantificação do H_2O_2 é obtida por meio da curva analítica [59].

Para avaliar a produção de ROS no processo de degradação de 4-clorofenol por nanopartículas de ferro-níquel, Shen *et al.* [60] empregaram os inibidores de radicais. TBA para $\cdot\text{OH}$, SOD para $\text{O}_2^{\cdot-}$ e CAT para H_2O_2 . A enzima peroxidase (POD) de rábano silvestre foi utilizada para quantificar baixas concentrações de H_2O_2 geradas *in situ*. Por meio das

enzimas SOD, CAT e POD, Shen *et al.* [61] verificaram que o mecanismo de remoção de bromato com nanofios de estrutura core-shell Fe@Fe₂O₃ é favorecido por O₂^{•-} e H₂O₂.

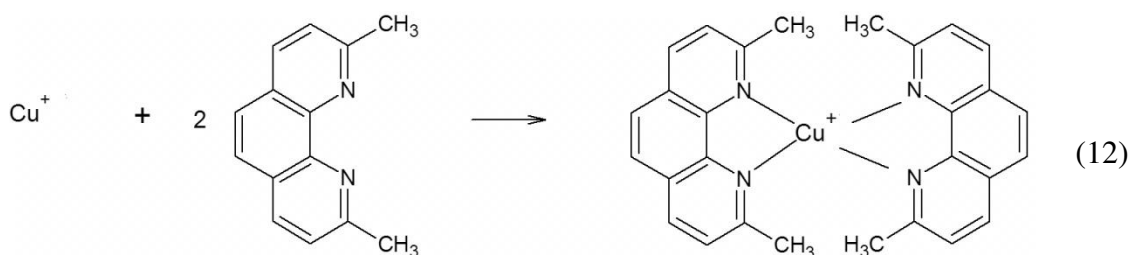
Fang *et al.* [62] ao usar as enzimas SOD, POD e CAT verificaram que o mecanismo de degradação do 2-clorobifenil por nanopartículas de magnetita ocorre em etapas. Inicialmente o O₂^{•-} é o mediador da produção de H₂O₂. A reação entre H₂O₂ e Fe(II) formaria o radical [•]OH.

Wen *et al.* [63] verificaram que a degradação de dietil ftalato por Cu(0) com adição de CAT apresentou inibição de 81% na eficiência de remoção, confirmando a participação do H₂O₂ como intermediário importante na produção de ROS. As enzimas POD e SOD foram usadas por Zhang *et al.* [14] para verificar a participação das ROS na degradação de acetaminofeno por Cu(0). Na presença de POD e SOD foram observadas inibição da degradação de 100% e 50%, respectivamente. A partir destes resultados, o radical hidroxil foi considerado a principal ROS a contribuir com a oxidação do acetaminofeno.

4.4. Adição de agente quelante e espécies de cobre

Para investigar a participação do Cu(I) no mecanismo de reação, um agente quelante específico pode ser adicionado ao sistema reacional. O agente quelante utilizado nos estudos com Cu(0) é o 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (2,9-DMP) [33,64], também conhecido como neocuproína hemehidratada (NCP) [40,65].

A NCP reage com Cu(I) em ampla faixa de pH (3-10) formando o complexo de coloração laranja (Eq. 12), com pico de máxima absorção próximo a 450 nm [66]. O complexo Cu(I)-NCP (log β= 19,1) apresenta constante de estabilidade superior ao complexo Cu(II)-NCP (log β= 11,7) e, na presença de um agente redutor, pode ser usado como método espectrofotométrico para determinação de cobre total em águas naturais [67]. O agente redutor converte todo o Cu(II) em Cu(I), uma vez que a NCP não faz diferenciação entre os estados de oxidação do cobre [68]. Desta mesma forma, o complexo pode ser usado para quantificar agentes redutores [69,70].



Entretanto, em estudos de degradação empregando Cu(0), a função da NCP é apenas confirmar a participação do Cu(I) no mecanismo de degradação. Embora a NCP possa complexar Cu(II), estudos mostram que esta espécie é inerte, ou seja, não participa do mecanismo de degradação [14,71]. Este fato será observado por meio do efeito inibitório na eficiência de degradação quando se adicionar Cu(0) e agente quelante.

Outra forma de verificar a participação do Cu(I) seria reproduzir a reação, mantendo todas as condições experimentais, mas substituindo o Cu(0) por algum sal ou óxido de cobre (I). Neste caso, a participação do Cu(I) será confirmada por meio de efeito contrário ao agente quelante. A adição do óxido de Cu(I) aumentaria a cinética de reação, quando a espécie está envolvida no mecanismo de degradação. Os estudos desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa usou o Cu₂O para investigar a contribuição do Cu(I) no mecanismo de reação [71,72]. Enquanto, Zhang *et al.* [14] usaram CuCl como precursor do Cu(I). Para verificar a influência do Cu(II) no processo de remoção os experimentos podem ser reproduzidos substituindo o Cu(0) por sais de cobre, como CuSO₄ [40] e CuCl₂ [14].

5. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES POR Cu(0)

Estudos recentes mostram que o Cu⁰ pode atuar na remediação ambiental por processos de degradação redutiva e oxidativa dos contaminantes. Nos casos onde há formação de hidróxidos complexos de cobre pouco solúveis, a remoção dos subprodutos de degradação pode ocorrer por adsorção.

Dong *et al.* [33] verificaram em seus estudos, que o mecanismo de reação entre Cu(0) e corantes do grupo azo ocorre via Cu(I) e [•]OH. Inicialmente, o Cu(0) reage com oxigênio molecular e água para produzir H₂O₂ e Cu (I). O Cu (I) pode gerar [•]OH pela decomposição do H₂O₂, formado *in situ*, ou romper a ligação –N=N– dando origem aos radicais de centro de carbono via Reação de Sandmeyer. Reações subsequentes entre os

radicais $\cdot\text{OH}$ e de centro de carbono ocorrem até a completa oxidação com formação de CO_2 .

A Reação de Sandmeyer pode ser descrita em 3 etapas pelas equações 13-15:



A etapa 1 (Eq. 13) mostra a reação do cátion diazônio com o Cu(I) para formação do radical de centro carbono. Esta seria a reação citada por Dong *et al.* [33]. Outros estudos relacionados à degradação de compostos azo por compostos a base de Cu(I) também citam a reação de Sandmeyer como proposta de mecanismo de reação. Shen *et al.* [73] utilizaram óxidos mistos de cobre na degradação do corante azo vermelho do congo e Guo *et al.* [74] e Zhang *et al.* [75] empregaram Cu_2O com diferentes morfologias na degradação fotocatalítica do alaranjado de metila.

Entretanto, não há relatos na literatura do mecanismo de formação do cátion diazônio a partir da decomposição de compostos azos. Sabe-se que compostos azo assimétricos $\text{R}_1\text{-N=N-R}_2$ podem decompor-se térmica ou fotoquimicamente em radicais de centro carbono e N_2 [76].

Segundo o modelo proposto por Dong *et al.* [33] na etapa 1, o Cu(I) atua como catalisador da reação. Na etapa 2, o radical de centro carbono reagiria com o radical hidroxila. Esta reação ocorreria, pois não há no meio reacional o haleto.

No estudo da degradação do corante Azul Reativo 4, Marcelo *et al.* [77] propuseram que o mecanismo de reação ocorre predominantemente via Cu(I) e a partir da remoção de 45% do Carbono Orgânico Total (TOC) verificaram que o processo de degradação ocorria via oxidação.

Entretanto, processos físicos podem ocorrer simultaneamente aos processos de degradação. Oliveira *et al.* [72] constataram a presença de dois mecanismos na remoção

Beta-Lactâmicos, degradação e adsorção (Figura 5). Inicialmente o Cu(0) oxida a Cu(I), espécie responsável pela degradação dos antibióticos. Durante a degradação, o Cu(I) oxida a Cu(II) e o pH alcalino favorece a formação dos hidróxidos/óxidos de Cu(II). Os hidróxidos/óxidos de Cu(II) são poucos solúveis e adsorvem tanto os antibióticos, quanto seus produtos de degradação.

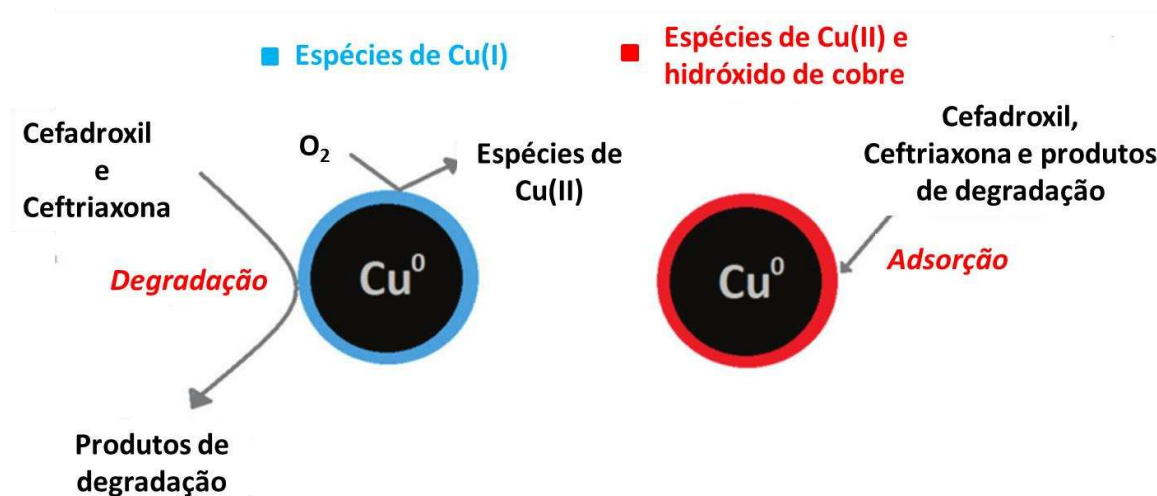
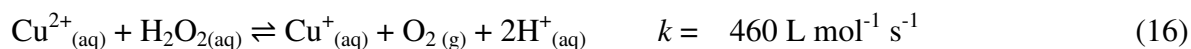


Figura 5. Representação esquemática da remoção de cefadroxil e ceftriaxona por Cu(0) [72].

O mecanismo de reação predominante via radical $\cdot\text{OH}$ foi observado por Wen *et al.* [63]. A reação entre Cu(I) e H_2O_2 formados pela dissolução do Cu(0) e pela redução de O_2 , deu origem ao $\cdot\text{OH}$. O radical hidroxil foi considerado a principal espécie responsável pela degradação do dietil ftalato.

Além do radical hidroxil e H_2O_2 outra espécie reativa de oxigênio pode ser gerada no sistema reacional, como o ânion radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$). Zhang *et al.* [14] observaram que o $\cdot\text{O}_2^-$ é formado juntamente com o $\cdot\text{OH}$ pela decomposição do H_2O_2 gerado *in situ* (Figura 6). A degradação do acetaminofeno (ACT) ocorreria via $\cdot\text{OH}$, pois o $\cdot\text{O}_2^-$ e H_2O_2 possuem fraco poder oxidante. Entretanto, são espécies fundamentais para manter o Cu(I) no sistema [19](Eq. 16-17).



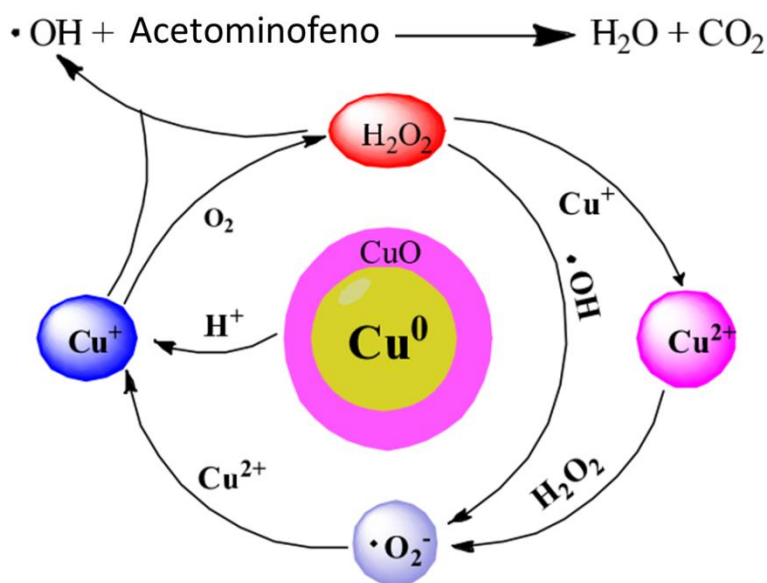


Figura 6. Ilustração esquemática da degradação do ACT pelo sistema Cu(0)/ar [14].

O Cu(0) também pode degradar contaminantes por meio de processos redutivos. Neste caso, o metal atua como adsorvente e redutor. O contaminante é adsorvido na superfície da partícula facilitando o transporte de elétrons. Este é o modelo de mecanismo proposto por Duan *et al.* [78] na degradação do 4-clorofenol por Cu(0). As ligações pi presentes no anel benzênico do 4-clorofenol e os orbitais eletrônicos do Cu(0) possibilita a conjugação. Desta forma, o 4-clorofenol fica adsorvido na superfície do Cu(0). O Cu(0) reduz 4-clorofenol a cicloexanona por meio da transferência direta de elétrons. Entretanto, quando o Cu(0) foi empregado na degradação de compostos organoclorados alifáticos apresentou baixa eficiência. A ausência de ligação pi impede a adsorção. Neste estudo, a conjugação entre as ligações pi e os orbitais do Cu(0) mostrou-se essencial para redução.

Os processos redutivo e adsorvente foram os mecanismos propostos por Ourique *et al.* [79] ao avaliar a degradação do corante preto direto (Figura 7). A degradação do corante ocorre quando o Cu (I) proveniente de uma camada fina de Cu₂O na superfície do Cu(0) é oxidado a Cu (II). Neste processo, ocorre simultaneamente à transferência direta de elétrons para o corante, que é reduzido a produto de degradação. Por outro lado, o Cu (II) em condição de pH favorável, precipita sob a superfície do Cu(0) sob a forma de hidróxido de cobre (Cu(OH)₂). Desta forma a camada formada por Cu(OH)₂ e Cu₂O removem os produtos da solução através do processo de adsorção.

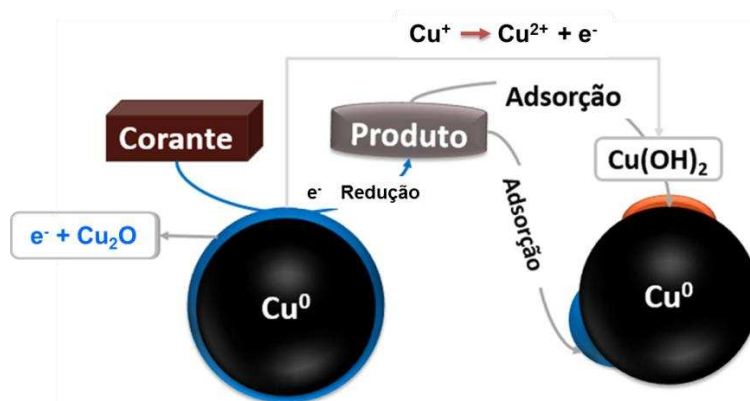


Figura 7. Proposta do modelo de comportamento do Cu(0) em solução durante a degradação do corante preto direto [79].

A importância do Cu_2O também pode ser verificada na degradação oxidativa de ciprofloxacina. Sousa *et al.* [71] constataram que espécies reativas de oxigênio são responsáveis pela degradação do antibiótico (Figura 8).

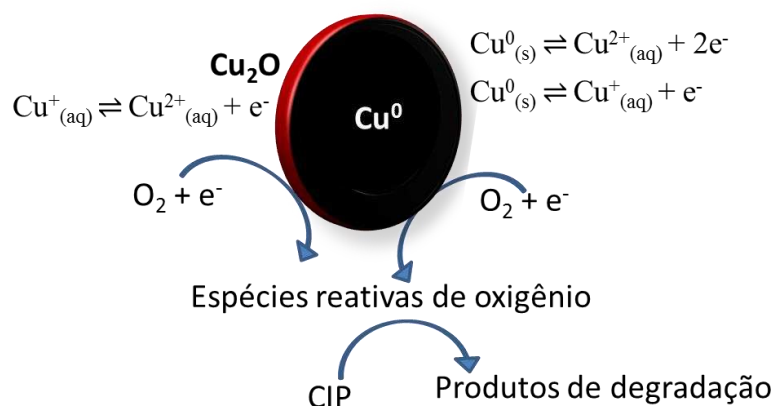


Figura 8. Proposta de modelo de degradação da ciprofloxacina pelo Cu(0) [71].

Segundo Sousa *et al.* [71], estas espécies são geradas por meio da redução do oxigênio pelos elétrons provenientes da oxidação do Cu(0) a Cu(I) e Cu(II). Durante a oxidação a Cu(I), é possível a formação de uma camada de Cu_2O sobre a superfície do Cu(0). Entretanto nesta camada também ocorre à transferência de elétrons para o oxigênio. O radical hidroxila foi considerado a espécie predominante no mecanismo, sendo provavelmente formado pela reação entre Cu(I) e H_2O_2 .

Na Tabela 1 são mostradas algumas informações de degradação/remoção de diferentes contaminantes empregando-se cobre de valência zero.

Tabela 1. Condições experimentais e eficiência de degradação de diferentes contaminantes por Cu(0)

Contaminante	Concentração inicial	pH	Dose de Cu(0)	% remoção/ tempo de reação	Ref.
Alaranjado de metila	20 mg L ⁻¹			100%/ 240 min	
Vermelho do congo	20 mg L ⁻¹			100 %/ 180 min	
Rhodamina B	5 mg L ⁻¹	neutro	0,3 g L ⁻¹	93%/ 7 dias	[33]
Azul de metileno	10 mg L ⁻¹			59%/ 7 dias	
Pentaclorofenato de sódio	10 mg L ⁻¹			34%/ 7 dias	
Ftalato de dietila	10 µM	2,5	0,5 g L ⁻¹	100%/ 120 min	[63]
4-chlorophenol	50 mg L ⁻¹	3,0	100,0 g L ⁻¹	65%/ 480 min	[78]
Acetaminopheno	50 mg L ⁻¹	3,0	5,0 g L ⁻¹	100%/ 240 min	[14]
Azul reativo 4	15 mg L ⁻¹	3,0	2,0 g L ⁻¹	90%/ 15 min	[77]
Cefadroxil	0,21 mmol L ⁻¹	9,5	1,0 g L ⁻¹	85%/ 20 min	[72]
Ceftriaxone	0,09 mmol L ⁻¹			97%/ 20 min	
Preto direto	20 mg L ⁻¹	6,5	1,0 g L ⁻¹	43%/ 10 min	[79]
Ciprofloxacina	20 mg L ⁻¹	3,5	0,5 g L ⁻¹	100%/ 120 min	[71]

6. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES POR Cu(0) E SUAS COMBINAÇÕES

Os estudos descritos anteriormente empregavam apenas o Cu(0). Entretanto, há alguns contaminantes que não são degradados de forma eficiente empregando apenas Cu(0). Neste caso, acrescentar um agente redutor ou oxidante ou até mesmo recorrer a fontes de irradiação como sonicação e micro-ondas são algumas das alternativas adotadas para aumentar a eficiência do Cu(0).

6.1. Cu(0) e agentes redutivos

Huang *et al.* [80] estudaram a degradação de 1,2-dicloroetano (30 mg L⁻¹) usando Cu(0) (2,5 g L⁻¹) sob condições de redução empregando NaBH₄ (25 mmol L⁻¹). A eficiência de redução foi de 88% em 2 horas de reação. Os experimentos controle indicaram que o 1,2-dicloroetano não pode ser reduzido na presença de Cu(0) ou sob redução de borohidreto isoladamente. Para propor o mecanismo de reação, estudos foram realizados com paládio/alumina. O paládio atua como catalisador em reação de hidrodessorção em redução indireta de compostos halogenados via hidrogênio atômico. A formação do hidrogênio atômico ocorre via hidrólise da reação do NaBH₄ com a água. Entretanto, na presença de paládio não ocorreu redução do 1,2-dicloroetano. Portanto, o mecanismo não seria via redução indireta. Neste contexto, o mecanismo proposto consiste em reações com duas vias diferentes. A primeira consiste na reação de haloeliminação redutiva, obtendo como produto o etileno (Eq. 18). E a segunda consiste em duas reações consecutivas de hidrogenólise produzindo cloroetano (Eq. 19) e etano (Eq. 20):



A análise dos produtos mostraram que o etano era o produto principal (79%) e o etileno estava em quantidade de aproximadamente 1%. Entretanto, não pode ser descartada

a possibilidade do etileno sofrer hidrogenação para etano, sendo necessária investigação adicional para confirmar os caminhos de reação.

O NaBH_4 ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) também foi usado por Huang *et al.* [81] juntamente com $\text{Cu}(0)$ ($2,5 \text{ g L}^{-1}$) para degradar diclorometano ($26,4 \text{ mg L}^{-1}$). Após 60 minutos de reação, 90% de diclorometano foram degradado. A análise dos subprodutos de degradação permitiu propor o modelo de reação (Figura 9). A presença de cloreto, metano e clorometano como produtos de degradação mostrou que o mecanismo de degradação ocorre por hidrodescloração do diclorometano. O $\text{Cu}(0)$ atua apenas como catalisador, servindo como superfície para mediar a reação de degradação.

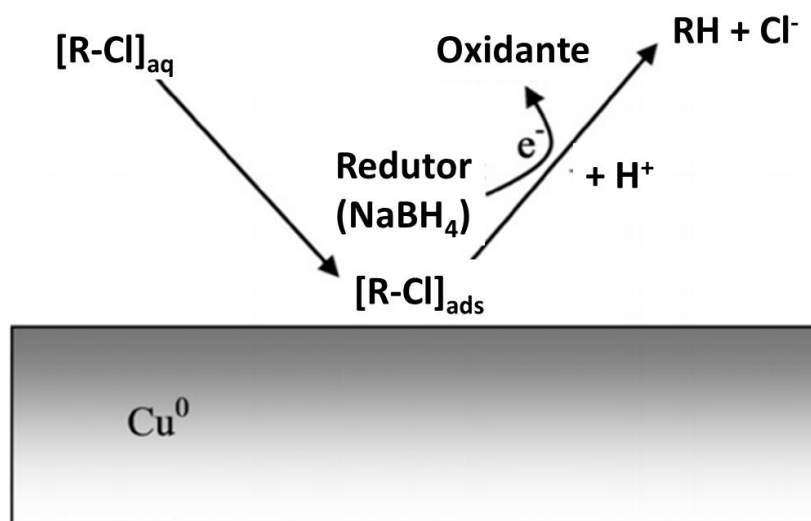
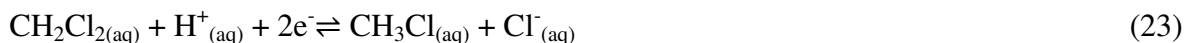
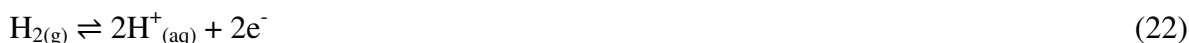


Figura 9. Mecanismo de degradação catalítica do diclorometano usando nanopartículas de $\text{Cu}(0)$ sob condições de redução com NaBH_4 [81].

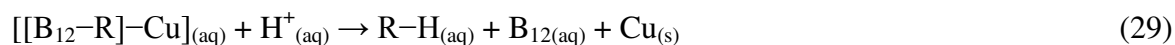
Neste caso o $\text{Cu}(0)$ ao adsorver as moléculas de diclorometano da solução facilita a reação de hidrólise do NaBH_4 e liberação de hidrogênio. O mecanismo pode ser representado pelas Equações 21-24:





O par ($\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) formado pela oxidação do hidrogênio promove a substituição do Cl^- pelo H^+ e após sucessivas reações o produto final obtido é constituído por metano e cloreto.

Em outro trabalho Huang *et al.* [22] avaliaram a degradação de diclorometano (26 mg L⁻¹) empregando citrato de titânio (III) (0,177 mmol L⁻¹) como agente redutor e vitamina B₁₂ (0,004 mmol L⁻¹) e Cu(0) (0,5 g L⁻¹) como catalisadores. A eficiência de degradação foi de 99% após 120 minutos de reação. Verificou-se que os catalisadores possuem efeito sinérgico na degradação do diclorometano. Os subprodutos identificados foram similares ao estudo empregando NaBH₄ e o processo redutivo ocorreu por hidrodessorção. Entretanto, as etapas do mecanismo de reação são distintas e pode ser descrito pelas equações 25-29:



A vitamina B₁₂ reduzida pelo titânio (III) reage com o diclorometano eliminando cloreto e formando o intermediário B₁₂-R em solução aquosa (Eqs. 24-26). O intermediário é adsorvido na superfície do Cu(0) e dissocia em B₁₂ e outros produtos de degradação (Eqs. 26 e 27). O Cu(0) é fundamental no processo de degradação, pois adsorve o intermediário e facilita a transferência direta de elétrons, favorecendo a clivagem da ligação.

Belay *et al.* [82] utilizaram NaBH₄ (4,16 g L⁻¹) e CuO (0,312 g L⁻¹) para produzir Cu(0) *in situ* e aplicar na redução de NO₃⁻ (3,0 g L⁻¹). Após 55 minutos de reação o NO₃⁻ foi completamente reduzido. O mecanismo de reação foi investigado e a redução do NO₃⁻ pode ser descrita por duas reações paralelas. Na primeira reação o Cu(0) reduz NO₃⁻ ao

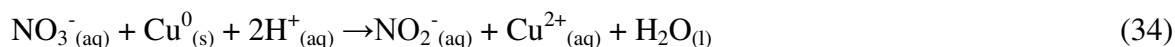
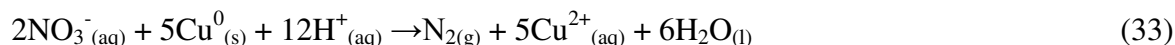
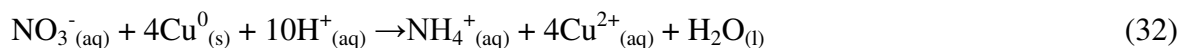
intermediário NO_2^- . Em seguida, o NaBH_4 reduz NO_2^- aos produtos finais NH_4^+ e N_2 . O $\text{Cu}(0)$ doa elétrons diretamente para o NO_3^- e se oxida a $\text{Cu}(\text{II})$. O $\text{Cu}(\text{II})$ é reduzido pelo NaBH_4 mantendo o ciclo de reação. Na segunda reação, o NO_3^- é reduzido pelo H_2 , que na presença de catalisadores metálicos se transforma em excelente redutor. Desta forma, há 3 agentes redutores envolvidos no mecanismo de reação, $\text{Cu}(0)$, BH_4^- e H_2 .

Raut *et al.* [83] compararam $\text{Cu}(0)$ ($2,5 \text{ g L}^{-1}$) e dois agentes redutores, NaBH_4 ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e ácido acético/ álcool isopropílico 5% (v/v) (ac-iPrOH), na descloração de compostos aromáticos (clorobenzeno, clorotolueno, cloropiridina e clorofenila). A concentração de clorobenzeno, clorotolueno, cloropiridina foi de (34 mg L^{-1}) e de clorofenila ($3,0 \text{ mg L}^{-1}$). A remoção de clorobenzeno, clorotolueno, cloropiridina e clorofenila após 12 horas de reação foi de 95%, 94,5%, 91,7% e 88%, respectivamente. O mecanismo de reação proposto consistia na hidredescloração catalítica na superfície do $\text{Cu}(0)$. Para os dois redutores utilizados, o $\text{Cu}(0)$ atua como adsorvente dos compostos aromáticos. Entretanto, as etapas de descloração são distintas. O NaBH_4 produz um elétron que leva à quebra da ligação Ar-Cl, enquanto o ac-iPrOH transfere o hidrogênio para o anel aromático, sendo o caminho de reação ainda não confirmado.

Belay *et al.* [84] também avaliaram três diferentes precursores na síntese de $\text{Cu}(0)$ *in situ*. Os precursores CuSO_4 , CuO e Cu_2O foram avaliados juntamente com $\text{Cu}(0)$ na forma de pó e malha na redução de NO_3^- ($3,0 \text{ g L}^{-1}$), empregando como agente redutor o NaBH_4 ($4,16 \text{ g L}^{-1}$). A concentração de cobre dos precursores e do $\text{Cu}(0)$ foi de ($0,245 \text{ g L}^{-1}$). A redução NO_3^- foi de 100% após 120 minutos de reação. O CuSO_4 apresentou menor quantidade do produto intermediário (NO_2^-) e maior quantidade do produto final (NH_4^+). O mecanismo de reação foi descrito detalhadamente, usando o CuSO_4 como precursor do $\text{Cu}(0)$. Inicialmente, os elétrons do BH_4^- são responsáveis pela redução do $\text{Cu}(\text{II})$ e produção do H_2 (Eq. 30). O BH_4^- também pode gerar H_2 através da reação de hidrólise (Eq. 30).



Desta forma, o Cu(0) atua como catalisador da reação de hidrólise do BH_4^- e também como agente redutor do NO_3^- . As reações envolvidas na formação de NH_4^+ , N_2 e NO_2^- podem ser descritas pelas equações 32-34.



6.2. Cu(0) e agentes oxidantes

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido utilizados de forma eficaz para o tratamento de efluentes contendo compostos não biodegradáveis [85]. A eficácia dos POAs está associada à geração de espécies extremamente reativas como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) [86]. Estudos mostram que ambos radicais podem coexistir no sistema, sendo a eficiência de degradação atribuída à geração das duas espécies [34] ou uma espécie predominante [87]. O pH da reação pode contribuir para o aumento de uma determinada espécie. Para valores de pH básico o radical sulfato pode reagir com o ânion hidroxila para gerar o radical hidroxila (Eq. 35) [88].



O mecanismo de reação para os dois radicais são diferentes. Na degradação de poluentes orgânicos, o radical hidroxila pode se adicionar à ligação C=C ou ao anel aromático e abstrair o hidrogênio das ligações H-C, H-N e H-O [89]. Enquanto o radical sulfato reage com compostos aromáticos por meio da transferência de elétrons, transformando os contaminantes em cátion radical orgânico [90].

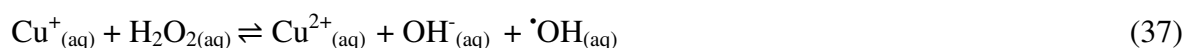
O radical hidroxila pode ser gerado por meio de reações envolvendo O_3 , O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, sonicação, Fenton, foto-Fenton [86]. Enquanto para produzir o radical sulfato é necessária a ativação do ânion persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ou peroximonosulfato (HSO_5^-) [88].

Ghanbari *et al.* [91] avaliaram o desempenho do Cu(0) na ativação de HSO₅⁻ (20 mmol L⁻¹) e H₂O₂ (20 mmol L⁻¹) na degradação de efluentes têxteis. A remoção de cor após 150 minutos de reação para HSO₅⁻-Cu(0) e H₂O₂-Cu(0) foi de 79,8% e 61%, respectivamente. A remoção de TOC para HSO₅⁻-Cu(0) e H₂O₂-Cu(0) apresentou resultado similar, sendo de 39,3% e 38,8%, respectivamente. A combinação HSO₅⁻-Cu(0) apresentou maior remoção de DQO em relação a combinação H₂O₂-Cu(0), sendo de 65,1% e 58,6%, respectivamente. Entretanto, não investigaram quais seriam as espécies envolvidas na degradação para tentar propor um modelo de mecanismo de reação.

6.2.1. Peróxido de hidrogênio

A ativação do peróxido de hidrogênio por íons Fe(II) para gerar radicais hidroxila é um processo oxidativo avançado conhecido como reação *Fenton* clássica. Entretanto, esta reação pode ser modificada por meio da combinação do peróxido de hidrogênio e íons Fe(II) com irradiação ultravioleta (foto-Fenton), processos eletroquímicos (electro-Fenton), ondas ultrassônicas (sono-Fenton). Além disso, os íons Fe(II) podem ser substituídos por diferentes íons e valências. Nestes casos, a reação modificada passa a ser chamada de *Fenton-like* [18]. Há alguns anos, a combinação de metais de valência zero e peróxido de hidrogênio vem sendo aplicada na degradação oxidativa de poluentes orgânicos. O primeiro metal de valência zero a ser utilizado na reação *Fenton-like* foi o Fe(0) [92], seguido por Cu(0) [93] e Al(0) [94].

Zhou *et al.* [95] estudaram a degradação de ácido benzoico (20 μmol L⁻¹) por Cu(0) (40 mg L⁻¹) e H₂O₂ (1,0 mmol L⁻¹). A eficiência de degradação após 25 minutos de reação foi de 96,7%. A investigação do mecanismo mostrou que o H₂O₂ pode acelerar a corrosão Cu(0) para liberar Cu(I) (Eq. 36). O Cu(I) por meio da reação *Fenton-like* reage com o H₂O₂ para produzir [•]OH (Eq.37). O estudo da adição do inibidor de radical, TBA, confirmou que [•]OH seria responsável pela degradação do ácido benzoico.



Ma *et al.* [54] empregaram Cu(0) (0,25 g L⁻¹) para ativar H₂O₂ (10 mmol L⁻¹) juntamente com ondas ultrassônicas (potência de 240 W e frequência de 20 kHz) para degradar o antibiótico norfloxacin (5 mg L⁻¹). O antibiótico foi completamente removido após 30 minutos de reação. O mecanismo de degradação proposto seria via radical $\cdot\text{OH}$, formado através da reação *Fenton-like*. Entretanto, foram descritos dois tipos de radicais hidroxila. O radical hidroxil livre ($\cdot\text{OH}_{\text{livre}}$) formado pelo Cu(I) em solução e o radical adsorvido ($\cdot\text{OH}_{\text{adsorvido}}$) formado pelo Cu(I) próximo a superfície do Cu(0). Para avaliar a contribuição de ambos os radicais na degradação, utilizou-se o TBA, inibidor dos dois tipos de radicais e o álcool isopropílico capaz de inibir apenas o $\cdot\text{OH}_{\text{livre}}$. Os resultados mostraram que o $\cdot\text{OH}_{\text{livre}}$ é a espécie dominante no processo de degradação. A análise de EPR mostrou a formação do ânion radical superóxido, confirmada pela adição do inibidor benzoquinona. Entretanto, a participação do ânion radical superóxido no processo de degradação é indireta, sendo responsável por regenerar o Cu(I) no meio reacional.

6.2.2. Persulfato/ Peroximosulfato de sódio

O persulfato de sódio (Na₂S₂O₈) é um oxidante forte que apresenta alta estabilidade, alta solubilidade aquosa e custo relativamente baixo. Uma vantagem do persulfato de sódio sobre outros oxidantes é seu estado sólido a temperatura ambiente, o que facilita o armazenamento e transporte [96].

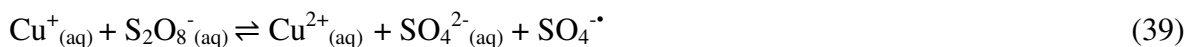
Na remediação ambiental, as reações entre o ânion persulfato (PS) e poluentes orgânicos a temperatura ambiente são lentas, sendo necessária a ativação para acelerar o processo [96].

A ativação do PS possibilita a formação do radical sulfato altamente reativo. Enquanto o potencial de oxidação (E^0) do ânion persulfato (S₂O₈²⁻) é de 2,01 V, o radical sulfato (SO₄^{·-}) é 2,60 V [88]. O PS é facilmente ativado em relação ao H₂O₂ devido à energia de ligação O-O. A energia da ligação no persulfato é de 160 kJ mol⁻¹, enquanto no H₂O₂ é de 240 kJ mol⁻¹ [87].

O PS pode ser ativado por meio de calor, metais de transição, minerais, luz ultravioleta (UV), adição de bases, sonicação e métodos eletroquímicos [88]. Os métodos livres de energia como adição de metais de transição e óxidos tem recebido maior atenção

por serem de baixo custo e fácil operação [87]. Os metais de valência zero também podem contribuir para ativar o PS e gerar o radical sulfato [97]. Além disso, apresentam maior eficiência de degradação em relação às formas iônicas na ativação do PS [98].

Zhou *et al.* [34] empregaram Cu(0) (40 mg L⁻¹) sob condições ácidas (pH 3,0) para ativar o PS (1,0 mmol L⁻¹) e degradar ácido benzoico, laranja ácido 7, nitrobenzeno, dimetilftalato, dietilestilbestrol, bisfenol A e 2,4-diclorofenol 9 (todos os contaminantes na concentração de 20 μmol L⁻¹). Após 25 minutos de reação a eficiência de degradação para ácido benzoico, laranja ácido 7, nitrobenzeno, dimetilftalato, dietilestilbestrol, bisfenol A e 2,4-diclorofenol 9 foi de 100%, 93,2%, 84,6%, 82,1%, 90,3%, 82,3% e 100%, respectivamente. A investigação do mecanismo mostrou que o PS pode acelerar a corrosão da NPs Cu formando Cu(I) (Eq. 38). A redução do persulfato pelo Cu(I) forma o radical sulfato (Eq.39):

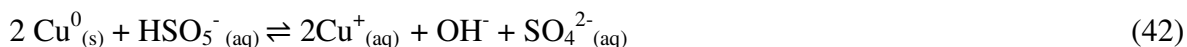


O radical sulfato (SO₄^{•-}) pode degradar as moléculas dos contaminantes ou pode induzir a formação de radical hidroxil (HO[•]) como mostra as Eq. 40-41 [98]:



Zhou *et al.* [34] verificaram que os radicais sulfato e hidroxil são as espécies reativas no processo devido à intensa inibição da reação com os inibidores de radical, metanol e álcool terc-butílico.

Em outro trabalho Zhou *et al.* [40] avaliaram o Cu(0) na ativação do peroximonosulfato na degradação do ácido benzoico. O mecanismo de degradação proposto foi similar ao empregando persulfato. Neste estudo, o peroximonosulfato também acelerou a corrosão do Cu(0) (Eq. 42).



Recentemente, Zhou *et al.* [36] compararam o efeito do Cu(0) (50 mg L^{-1}) na ativação do persulfato ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) e peroximonosulfato ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) na degradação do 2,4-diclorofenol ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$). A eficiência de remoção para PS foi de 89,6% em 30 minutos de reação, enquanto para PMS foi de 100% em 5 minutos de reação. A investigação do mecanismo revelou que PS e PMS aceleraram a corrosão Cu(0) para liberar Cu(I) sob condições ácidas (pH 3,1). O Cu(I) assim gerado poderá induzir a geração de espécies reativas de oxigênio via reações em cadeia com oxigênio ou ativar o PS ou PMS. Desta forma, o Cu(I) gerado *in situ* poderá produzir os radicais hidroxil e sulfato que degradam o 2,4-diclorofenol. As etapas da reação de degradação do 2,4-diclorofenol incluem descloração, desidrogenação, hidroxilação, abertura do anel e mineralização.

6.3. Cu(0) e cavitação

Muitos grupos de pesquisa tem combinado método de cavitação hidrodinâmica e cavitação acústica (ultrassom) a processos de oxidação avançada (POAs), em especial aos processos Fenton heterogêneo e *Fenton-like* para intensificar a taxa de degradação e alcançar a mineralização completa [99,100]

As vantagens do ultrassom em POAs, sobretudo em catálise heterogênea consiste em gerar radicais $\cdot\text{OH}$, aumentar a taxa de transferência de massa e reações químicas, melhorar a superfície e reduzir o tamanho de partículas sólidas, e reduzir o consumo de reagentes químicos e geração de lodo residual [101]. Além disso, a radiação remove produtos adsorvidos na superfície do material, tornando o reativo para próximas reações [53].

Dai *et al.* [102] estudaram a degradação de pentaclorofenol ($37,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) por ultrassom (US) na presença de Fe(0) e Cu(0) em condições ácidas (pH 3,0). A adição de Cu(0) ($2,0 \text{ g L}^{-1}$) aumentou a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ e aumentou a degradação do pentaclorofenol. Entretanto, a ausência de Cu(II) em solução mostrou que não houve reação química na superfície do Cu(0). O efeito da adição da partícula seria apenas físico e relacionado ao aumento das bolhas de cavitação que acelera a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ e outros oxidantes durante o seu colapso. Chand *et al.* [93] avaliaram a degradação de fenol ($2,5 \text{ mmol L}^{-1}$) empregando reatores de US de diferentes frequências (20, 300 e 520 kHz), peróxido de hidrogênio ($2,38 \text{ g L}^{-1}$) e Cu(0) (5 g L^{-1}) sob condições básicas (pH 9,0). A

eficiência de degradação do fenol para a frequência de 20 kHz foi de 30% após 60 minutos de reação. O mecanismo de degradação proposto consiste na formação de radicais e seu ataque às espécies poluentes. Para avaliar a formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{OOH}$, o peróxido de hidrogênio formado *in situ* foi quantificado na presença e ausência de fenol. Na ausência de fenol, a quantidade de H_2O_2 foi maior, devido à reação entre os radicais para sua formação. Entretanto, na presença do fenol a quantidade foi menor, pois os radicais reagiram com o substrato e não entre si. Após a adição de H_2O_2 e $\text{Cu}(0)$, a eficiência de degradação do fenol aumentou. Este fato foi relacionado à capacidade de catalisadores heterogêneos à base de cobre em decompor peróxido de hidrogênio em radical hidroxil [103]. Desta forma, quando se combina US, peróxido de hidrogênio e $\text{Cu}(0)$ intensifica-se a quantidade de radical hidroxil no sistema.

Li *et al.* [104] utilizaram $\text{Cu}(0)$ (40 mg L^{-1}) sob cavitação hidrodinâmica (CH) para degradar alaranjado de metila (10 mg L^{-1}) sob condições ácidas (pH 3,0). A CH (pressão da bomba de 0,4 MPa) permitiu acelerar a taxa de degradação, pois evitou a aglomeração das partículas e aumentou a quantidade de radicais hidroxil *in situ*. A remoção do alaranjado de metila foi de 83% após 20 minutos de reação. Pelo mecanismo proposto, quando o alaranjado de metila se adsorve na superfície do $\text{Cu}(0)$, o grupo cromóforo $-\text{N}=\text{N}-$ pode ser convertido a anilinas através da reação de hidrogenação. Enquanto isso, um dos efeitos locais da cavitação incluem geração de radicais livres, quando a água sofre dissociação térmica na fase de vapor para formar radical hidroxil e átomos de hidrogênio [105]. Entretanto, a quantidade de radicais hidroxil gerados durante a CH não promoveu a descolorização. O $\text{Cu}(0)$ aumentaria a geração de radicais livres. Estes radicais ao reagir com o cromóforo através da adição de elétrons e reações de transferência, segundo os autores, produz intermediários hidroxilados. A adição de metanol como inibidor de radical indicou que o $\cdot\text{OH}$ é a principal espécie responsável pela degradação.

Yehia *et al.* [106] também verificaram a avançada produção de radical hidroxil através da combinação $\text{Cu}(0)$ ($1,0 \text{ g L}^{-1}$), H_2O_2 (20 mmol L^{-1}) e US (20kHz) na degradação de fenol ($25,0 \text{ mg L}^{-1}$). Após 60 minutos de sonicação a remoção de fenol foi de 65%. No mecanismo de degradação descrito, o $\text{Cu}(0)$ atuaria como catalisador heterogêneo e por isso aumentou a cinética de reação. Este fato estaria relacionado à capacidade da irradiação

ultrassônica em aumentar o número de sítios ativos “limpos” na superfície do Cu(0). Desta forma, mais sítios estariam disponíveis para geração de espécies reativas.

ElShafei *et al.* [107] estudaram a degradação de nonilfenol ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) em pH neutro por Fenton heterogêneo assistido por ondas ultrassônicas (20 kHz) usando metais de valência zero, dentre eles Cu(0) ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 (10 mmol L^{-1}). O nonilfenol foi completamente degradado após 15 minutos de sonicação. O modelo proposto considera o Cu(0) como catalisador, aumentando a produção de radicais hidroxil em regiões interfaciais entre bolhas de cavitação e partículas sólidas. O ataque radicalar inicial ocorre na cadeia lateral que se decompõe em produtos gasosos. Posteriormente, ocorre a hidroxilação parcial do anel, seguida pela abertura do anel e formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular.

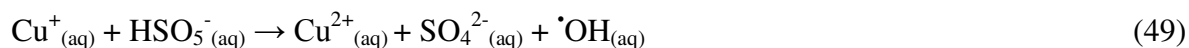
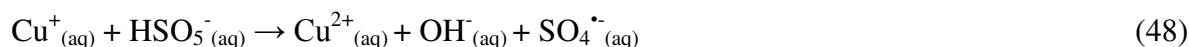
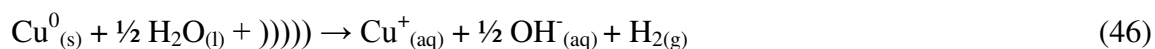
Ma *et al.* [54] avaliaram o efeito da combinação US e Cu(0)/ H_2O_2 na degradação de norfloxacin. O efeito causado pela US consiste em aumentar a quantidade de $\cdot\text{OH}$ e H_2O_2 (Eqs. 43-45):



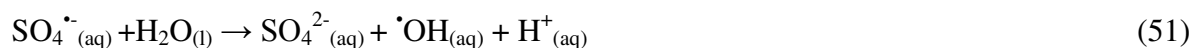
O mecanismo de degradação foi descrito no tópico 6.2.1. e mostra o efeito sinérgico entre US e H_2O_2 na formação do radical hidroxila e como a associação da sonólise e processo *Fenton* aumentaram a oxidação da norfloxacin.

Liu *et al.* [108] estudaram o mecanismo de ativação do peroximonosulfato ($0,4 \text{ mmol L}^{-1}$) por sistemas compostos por US (25 kHz) e Cu(0) ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$) na degradação do corante azo ácido laranja 7 ($20,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). A eficiência de degradação foi de 87,39% após 5 minutos de reação. A investigação do mecanismo mostrou que o US dispersa os agregados de nanopartículas e remove a camada passivadora que recobre a superfície metálica. Desta forma, acelera a velocidade de corrosão do Cu(0) e aumenta a liberação de

Cu(I) (Eqs. 46-47). O Cu(I) ativa o PMS, produzindo radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$ que degradam o corante (Eqs. 48-50).



O mecanismo proposto foi descrito em duas etapas. Na primeira etapa o PMS pode reagir com Cu(0) formando $\cdot\text{OH}$ que degrada o corante. E a segunda etapa seria a gera\u00e7\u00e3o do radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Entretanto, o radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ pode ser rapidamente transformado em $\cdot\text{OH}$ (Eq. 51).



A adi\u00e7\u00e3o do agente complexante neocuproina (NCP) provou que Cu(I) \u00e9 o principal agente de ativa\u00e7\u00e3o do PMS e a adi\u00e7\u00e3o de metanol e TBA confirmaram a contribui\u00e7\u00e3o dos radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

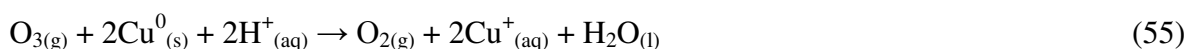
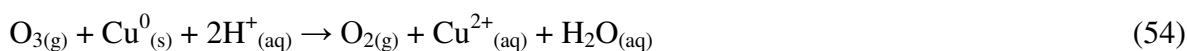
6.4. Outros

A combina\u00e7\u00e3o de Cu(0) ($0,17 \text{ g L}^{-1}$) e fotocatal\u00edse heterog\u00eanea com irradia\u00e7\u00e3o de luz vis\u00edvel foi avaliada na degrada\u00e7\u00e3o do corante alaranjado de metila ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$) por Li\u00fa *et al.* [109]. Entretanto, o mecanismo de rea\u00e7\u00e3o n\u00e3o foi investigado. Lee *et al.* [110] avaliaram a degrada\u00e7\u00e3o de clorobenzeno ($100,0 \text{ mg L}^{-1}$) empregando Cu(0) ($25,0 \text{ g L}^{-1}$) e micro-ondas (650 W e 2,45 GHz). Ap\u00f3s 5 minutos de rea\u00e7\u00e3o a efici\u00eancia de remo\u00e7\u00e3o foi de 72,1%. O mecanismo de rea\u00e7\u00e3o consiste em rea\u00e7\u00e3o de desclora\u00e7\u00e3o seguida de mineraliza\u00e7\u00e3o. Quando a radia\u00e7\u00e3o micro-ondas penetra na solu\u00e7\u00e3o, aumenta a oxida\u00e7\u00e3o Cu(0) e cria s\u00edtios ativos na superf\u00edcie para reagir com o clorobenzeno (Eq. 52). No entanto, a absor\u00e7\u00e3o n\u00e3o uniforme da energia de micro-ondas produz pontos com temperatura mais

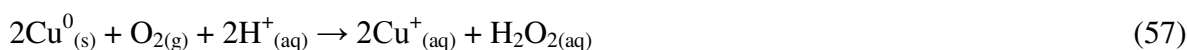
alta. Nestes locais as reações químicas ocorrem mais facilmente, convertendo clorobenzeno em CO₂ (Eq. 53).



Zhang *et al.* [111] empregaram Cu(0) (2,0 g L⁻¹) para ativar o ozônio (10,24 mg min⁻¹) e degradar anilina (10 mg L⁻¹) em solução aquosa. A remoção da anilina foi de 98% após 24 minutos de reação. O mecanismo de degradação da anilina ocorre via radical hidroxila, gerado pela reação entre H₂O₂ e Cu(I) *in situ*. Quando o ozônio é borbulhado no sistema, reações sucessivas são iniciadas. O ozônio é reduzido pelo Cu(0) a oxigênio (Eqs. 54 e 55):



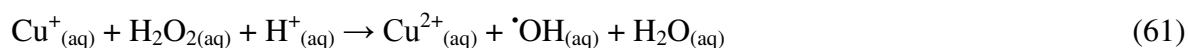
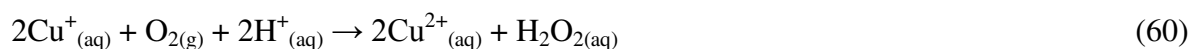
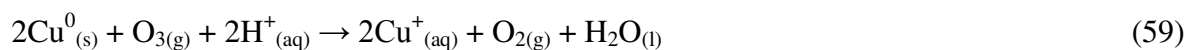
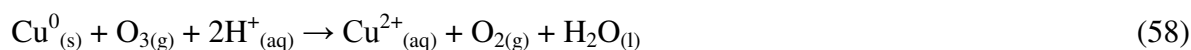
Neste caso, mais oxigênio poderia ser fornecido para reagir com Cu(0) e promover a geração de maior quantidade de H₂O₂ (Eqs. 56 e 57):



Ao comparar os sistemas Cu(0)/O₃ e Cu(0)/ar, verificou-se que o sistema borbulhando O₃ é mais eficiente na degradação da anilina. A alta polaridade do O₃ contribui para a mudança de estado da fase gasosa para líquida. Desta forma, maior quantidade de O₂ é gerada no meio reacional, aumentando a formação de peróxido de hidrogênio e consequentemente radical hidroxila.

Wang *et al.* [64] investigaram a atuação do Cu(0) (40,0 g L⁻¹) na ativação do ozônio (10 mg min⁻¹) para degradar dimetil ftalato (50,0 mg L⁻¹). A remoção do dimetil ftalato foi de 100% após 60 minutos de reação, sendo a mineralização de 38% após 120 minutos de reação. Os resultados mostraram claramente que o Cu(I) e o H₂O₂ são

intermediários importantes do processo de ozonização catalítica. O mecanismo proposto consiste na reação entre ozônio e Cu(0) e formação de oxigênio molecular (Eqs. 58 e 59). O oxigênio em meio ácido reage com o Cu(I) formado da oxidação do Cu(0) gerando H₂O₂ e Cu(II) (Eq. 60). A reação entre Cu(I) e H₂O₂ produz [•]OH (Eq. 61).



O radical hidroxila foi detectado na análise de EPR e sua contribuição confirmada no estudo de adição de TBA. Ao comparar os sistemas O₃ e Cu(0)/O₃ verificou-se que a eficiência de degradação eram próximas, entretanto, ocorreu um aumento significativo na remoção de TOC. Este aumento foi atribuído ao potencial oxidante do radical hidroxila e sua capacidade em degradar poluentes orgânicos em sistemas aquosos.

7. Cu(0) SUPORTADO

Os processos de remediação ambiental empregando Cu(0) são considerados promissores, entretanto poucos estudos são descritos na literatura. Uma das principais causas é a toxicidade das partículas de Cu(0) e Cu(OH)₂ e dos íons Cu(II) liberados durante o processo de oxidação. Segundo Keller *et al.* [112] a toxicidade dos compostos de cobre pode ser classificada em ordem decrescente: Cu(II) > nCu > nCu(OH)₂ > nCuO > compostos de Cu de escala micron. Portanto, o desafio atual é desenvolver materiais multifuncionais, que possa suportar o Cu(0) sem prejudicar o mecanismo de reação e adsorver o Cu(II) residual, evitando a lixiviação para solução aquosa.

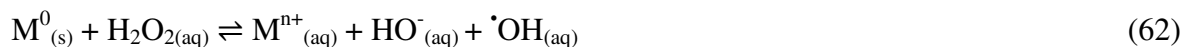
O uso de suportes permite combinar processos de adsorção e degradação. Lin *et al.* [113] estudaram a degradação de tetracloreto de carbono empregando Cu(0) suportado em resina catiônica constituída de uma matriz de poliestireno sulfonada. O uso da resina catiônica evitou a aglomeração das nanopartículas de Cu(0) e reduziu a concentração de Cu(II) na solução permitindo sua reciclagem. O mecanismo de remoção consiste na

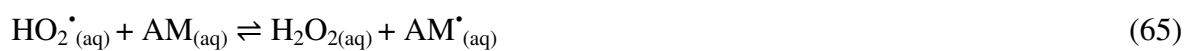
adsorção do tetracloreto de carbono na superfície da resina (CCl_4)_{adsorvido} e na degradação redutiva do tetracloreto de carbono em solução (CCl_4)_{aquoso} pela transferência direta de elétrons do Cu(0). Uma parte dos íons cobre residuais formados da oxidação do Cu(0) precipitam como CuO. Outra parte é trocada pela resina, quando cátions H^+ ou Na^+ são liberados. Desta forma, a resina como suporte não só remove os íons cobre da solução, mas reduz o pH, mantendo a condição ácida.

Liou *et al.* [114] também estudaram a remoção de tetracloreto de carbono empregando Cu(0) suportado em resina catiônica constituída de uma matriz polimérica sulfonada. O objetivo do estudo foi avaliar a reatividade das nanopartículas de Cu(0) de diferentes tamanhos. O mecanismo de remoção proposto consistia na reação de descloração pelo Cu(0) e adsorção sobre a superfície da resina.

Li *et al.* [115] prepararam uma espuma polimérica funcionalizada com grupos ácidos carboxílicos e aminos para suportar Cu(0). A espuma foi aplicada na remoção de Cr(VI). A remoção de Cr(VI) foi de 99,5% após 120 minutos de reação. O mecanismo de remoção do Cr(VI) proposto pelos autores consistia em processos simultâneos de redução pelo Cu(0) e adsorção por grupos amino.

Mekewi *et al.* [116] avaliaram a degradação do corante azul de metileno ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) sob condições básicas (pH 8,0) empregando a argila montmorilonita como suporte para Cu(0) ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio ($28,91 \text{ mmol L}^{-1}$). O corante foi completamente removido após 8 horas de reação. O mecanismo proposto consiste em três etapas: iniciação (Eq. 62), propagação (Eqs. 63-66) e finalização (Eqs. 66-69). Inicialmente, o peróxido de hidrogênio é adsorvido nos sítios ativos do Cu(0) e decomposto em radicais oxigenados que são lançados em solução. As moléculas de azul de metileno (AM) reagem com os radicais se fragmentando em subprodutos.



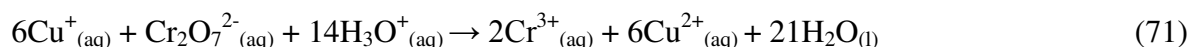
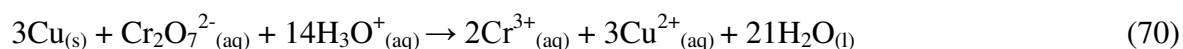


Kamal *et al.* [117] utilizaram papel de filtro com microfibras de celulose revestido por uma camada de quitosana como suporte para Cu(0). O material foi empregado juntamente com NaBH₄ (0,1 mol L⁻¹) na degradação redutiva de corantes do grupo azo, alaranjado de metila (0,003 mmol L⁻¹) e vermelho do congo (0,012 mmol L⁻¹). Os corantes alaranjado de metila e vermelho do congo foram completamente removidos em 13 minutos e 17 minutos de reação, respectivamente. Embora todo o material tenha sido considerado como catalisador da reação de redução por NaBH₄, o Cu(0) foi o responsável principal pela redução catalítica dos corantes. O mecanismo de reação não foi descrito detalhadamente, entretanto, baseia na adsorção dos corantes no suporte e na clivagem da ligação (-N=N-), gerando compostos aminos de baixo peso molecular.

Hong *et al.* [118] usaram a argila montmorilonita como molde para sintetizar Cu(0) de tamanho inferior ao nanométrico (6Å). A distribuição uniforme de carga sobre a argila separou as nanopartículas e impediu a agregação. O compósito foi aplicado na degradação da atrazina (15,0 μmol L⁻¹) sob condições ácidas (pH 3,0). A eficiência de remoção da atrazina foi de 90% após 2 minutos de reação. O radical hidroxila foi considerado a espécie reativa, formado pela ativação de oxigênio por Cu(0) (0,5 g L⁻¹). Inicialmente, o radical hidroxila atacaria as cadeias laterais alifáticas da atrazina com a clivagem de ligação N-C. Por outro lado, o hidrogênio também pode ser abstraído e dar origem a um radical com centro carbônico. Quando este radical reage com o oxigênio, gera um radical orgânico peroxila, produzindo ligações C=N e C=O. Cálculos teóricos foram usados para interpretar o mecanismo de degradação da atrazina, confirmando que a degradação ocorre principalmente na cadeia lateral da molécula. Além disso, os átomos de nitrogênio constituem os sítios envolvidos no processo de degradação.

Estudos mostram que o Cu(0) também pode ser usado na remoção de poluentes inorgânicos, dentre ele cromo (VI) (50 mg L^{-1}). Wu *et al.* [119] empregaram como suporte para Cu(0), esferas de quitosana-tripolifosfato ($2,0 \text{ g L}^{-1}$). O Cr (VI) foi completamente removido após 24 horas de reação. O mecanismo de remoção não foi descrito detalhadamente. Entretanto, os autores citam a adsorção de Cr (VI), precipitação ou reação redox como possíveis responsáveis pela remediação de cromo por Cu(0).

Godoi *et al.* [32] empregaram uma membrana de quitosana contendo Cu(0) ($2,0 \text{ g L}^{-1}$) no processo de remoção de cromato ($9,6 \text{ mmol L}^{-1}$) e vanadato ($9,8 \text{ mmol L}^{-1}$). O mecanismo de remoção proposto consiste na adsorção dos íons cromato pelos grupos amino protonados e redução do Cr(VI) a Cr(III) pelos grupos adjacentes doadores de elétrons ($-\text{NH}_2$ e Cu(I)). O Cr(III) pode permanecer em solução ou se ligar aos grupos amino não protonados da quitosana. O Cu(0) atuou como doador de elétrons para os ânions cromados e favoreceu o mecanismo de redução direta o Cr(VI) durante a sorção de cromato. Entretanto, o mecanismo para o vanadato mostrou-se diferente do cromato, devido à alta afinidade entre vanádio e quitosana e menor potencial redox do V(V) quando comparado para Cr(VI). Desta forma, a atração eletrostática entre os ânions vanadato e os grupos amino protonados de quitosana é mais intensa e a redução do V(V) a V(IV) ocorre em menor proporção. Em continuação ao estudo, Godoi *et al.* [120] verificaram que ao incorporar Cu(0) a membranas de quitosana, o Cu(0) oferece sítios ativos de adsorção secundária para o Cr(VI), caracterizado por um maior coeficiente de afinidade. O maior coeficiente de afinidade foi atribuído ao mecanismo de redução de Cr(VI) descrito pelas Eqs. 70 e 71:



O aumento da adsorção na presença de Cu(0) foi associado à reação redox entre Cu(0) e ânions cromatos.

Li *et al.* [121] prepararam uma compósito magnético (CuFe_2O_4) para suportar cobre de valência zero (Cu/CuFe₂O₄). O Cu/CuFe₂O₄ ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) juntamente com H₂O₂ (15 mmol L^{-1}) foi utilizado na degradação do corante azul de metileno (50 mg L^{-1}). A eficiência de

degradação foi de 99% em 4 minutos de reação. O mecanismo de remoção foi descrito detalhadamente como mostra a Figura 10. Sob condições ácidas (pH 2,5), o Cu(0) reage com o H_2O_2 para produzir espécies radicalares como $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ e $\text{HO}_2\cdot$. Além disso, Cu(0) também poderia atuar como doador de elétrons para reduzir Fe(III) a Fe(II) em CuFe_2O_4 . O Fe(II) poderia acelerar a decomposição do H_2O_2 formando $\cdot\text{OH}$. Simultaneamente, o Cu(II) constituinte do CuFe_2O_4 poderia ser reduzido a Cu(I). O Cu(I) reagiria com H_2O_2 formando $\cdot\text{OH}$. O radical hidroxil juntamente com $\cdot\text{O}_2^-$ e $\text{HO}_2\cdot$ reagem com o azul de metileno, produzindo intermediários, CO_2 e água. Desta forma, os autores associaram a alta atividade do Cu/ CuFe_2O_4 ao efeito sinérgico entre Cu(0) e CuFe_2O_4 .

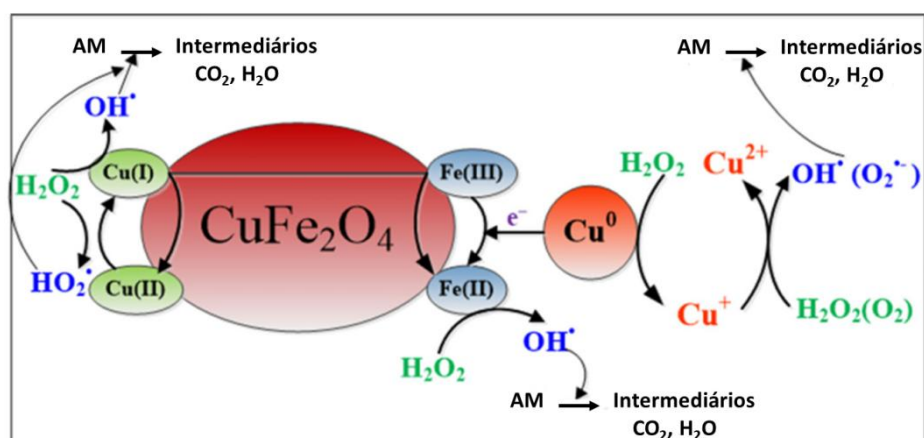


Figura 10. Diagrama esquemático da degradação do corante azul de metileno pelo composto de Cu/ CuFe_2O_4 na presença de H_2O_2 [121].

8. CONCLUSÃO E PESQUISAS FUTURAS

O Cu(0) isolado ou combinado a outras tecnologias apresenta comprovada eficiência na remoção de alguns poluentes orgânicos como corantes, herbicidas, fármacos e inorgânicos como cromo, vanadato e nitrato. Sob o ponto de vista tecnológico, este fato torna o Cu(0) promissor para aplicações práticas.

A maioria dos estudos apresentaram preocupação em investigar o mecanismo de remoção dos contaminantes nos processos envolvendo Cu(0) em sistemas aquosos. Porém a investigação concentrou-se em avaliar o efeito das espécies de cobre geradas no sistema, transferência eletrônica, formação de espécies radicalares e produtos de corrosão do cobre nos processos de remoção.

O Cu(0) pode ser usado com alta eficiência para degradar contaminantes com uma determinada estrutura química e não apresentar eficiência para outra estrutura distinta. Da mesma forma, a combinação com agentes oxidantes ou redutores pode degradar um contaminante com estrutura química que inicialmente apresentou resistência apenas ao uso de Cu(0). Neste contexto, a análise geral mostra que há necessidade de estudos mais detalhados sobre o mecanismo de remoção de contaminantes, tendo como foco as estruturas químicas dos contaminantes e não apenas o potencial redox do cobre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. R. Lide, "Standard Thermodynamic Properties of Chemical substances." *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed. (2009).
2. A. G. Massey, N. R. Thompson, and B. F. G. Johnson, *The Chemistry of Copper, Silver and Gold: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry* (Elsevier, 2017), 17.
3. S. T. Yong, C. W. Ooi, S. P. Chai, and X. S. Wu, "Review of methanol reforming-Cu-based catalysts , surface reaction mechanisms , and reaction schemes," *Int. J. Hydrogen energy* 38(22), 9541–9552 (2013).
4. G. Borkow and J. Gabbay, "Copper , An Ancient Remedy Returning to Fight Microbial , Fungal and Viral Infections," *Curr. Chem. Biol.* 3, 272–278 (2009).
5. Q. Zhu, M. Zhang, and Q. Ma, "Copper-based foliar fertilizer and controlled release urea improved soil chemical properties , plant growth and yield of tomato," *Sci. Hortic. (Amsterdam)*. 143, 109–114 (2012).
6. M. Khalaj, M. Kamali, Z. Khodaparast, and A. Jahanshahi, "Copper-based nanomaterials for environmental decontamination – An overview on technical and toxicological aspects," *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148(August 2017), 813–824 (2018).
7. A. F. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (1988).
8. P. Vanýsek, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, "Electrochemical Series,"* 92nd ed. (2012), 93.
9. Y. Li, C. M. Lousada, I. L. Soroka, and P. A. Korzhavyi, "Bond Network Topology and Antiferroelectric Order in Cupric CuOH," *Inorg. Chem.* 54(18), 8969–8977 (2015).
10. B. Lai, Y. Zhang, Y. Yuan, Z. Chen, and P. Yang, "Influence of Preparation Conditions on Characteristics, Reactivity, and Operational Life of Microsized Fe/Cu Bimetallic Particles," *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 12295–12304 (2014).
11. B. Beverskog and I. Puigdomenech, "Revised Pourbaix diagrams for copper at 25 to 300 °C," *J. Electrochem. Soc.* 144(10), 3476–3483 (1997).
12. J. Gambino, J. Robbins, T. Rutkowski, C. Johnson, K. Devries, D. Rath, P. Vereecken, E. Walton, B. Porth, T. Mcdevitt, and S. Luce, "Etching of Copper in

-
- Deionized Water Rinse," in *15th International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits* (IEEE, 2008), pp. 1–4.
13. F. Fu, D. D. Dionysiou, and H. Liu, "The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment : A review," *J. Hazard. Mater.* 267, 194–205 (2014).
 14. Y. Zhang, J. Fan, B. Yang, W. Huang, and L. Ma, "Copper - catalyzed activation of molecular oxygen for oxidative destruction of acetaminophen : The mechanism and superoxide- mediated cycling of copper species," *Chemosphere* 166, 89–95 (2017).
 15. P. V. Nidheesh, J. Khatri, T. S. Anantha Singh, R. Gandhimathi, and S. T. Ramesh, *Review of Zero-Valent Aluminium Based Water and Wastewater Treatment Methods* (Elsevier B.V., 2018), 200.
 16. D. O. Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, and C. Kocur, "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation," *Adv. Water Resour.* 51, 104–122 (2013).
 17. R. Yamaguchi, S. Kurosu, M. Suzuki, and Y. Kawase, "Hydroxyl radical generation by zero-valent iron/Cu (ZVI/Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment : Heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed in-situ under oxic conditions," *Chem. Eng. J.* 334(October 2017), 1537–1549 (2018).
 18. A. D. Bokare and W. Choi, "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes," *J. Hazard. Mater.* 275, 121–135 (2014).
 19. A. N. Pham, G. Xing, C. J. Miller, and T. D. Waite, "Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production," *J. Catal.* 301, 54–64 (2013).
 20. A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, and M. S. Rafique, "Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles," *Nano* 7, 1230005 (2012).
 21. T. M. T. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg-blanc, and M. C. Dang, "Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2, 15009 (2011).
 22. C.-C. Huang, S.-L. Lo, and H.-L. Lien, "Synergistic effect of zero-valent copper nanoparticles on dichloromethane degradation by vitamin B12 under reducing
-

-
- condition," Chem. Eng. J. 219, 311–318 (2013).
23. Y. Kobayashi, T. Shirochi, Y. Yasuda, and T. Morita, "Preparation of Metallic Copper Nanoparticles by Reduction of Copper Ions in Aqueous Solution and Their Metal-Metal Bonding Properties," Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng. 7, 769–772 (2013).
 24. A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, M. S. Rafique, and M. Imran, "A green method for the synthesis of Copper Nanoparticles using L-ascorbic acid," Rev. Matéria 19, 197–203 (2014).
 25. C. L. Hawkins and M. J. Davies, "Detection and characterisation of radicals in biological materials using EPR methodology," Biochim. Biophys. Acta 1840(2), 708–721 (2014).
 26. W. He, Y. Liu, W. G. Wamer, and J. Yin, "Electron spin resonance spectroscopy for the study of nanomaterial-mediated generation of reactive oxygen species," J. Food Drug Anal. 22(1), 49–63 (2014).
 27. C. J. Rhodes, F. E. Actions, and U. Kingdom, *Electron Spin Resonance Spectroscopy: Principles and Instrumentation* (Elsevier Inc., 2016), (June).
 28. M. J. Davies, "Detection and characterisation of radicals using electron paramagnetic resonance (EPR) spin trapping and related methods," Methods 109, 21–30 (2016).
 29. F. A. Villamena and J. L. Zweier, "Detection of Reactive Oxygen and Nitrogen Species," Antioxidants redox Signal. 6(3), 619–629 (2004).
 30. L. Luo, D. Wu, D. Dai, Z. Yang, L. Chen, Q. Liu, J. He, and Y. Yao, "Synergistic effects of persistent free radicals and visible radiation on peroxymonosulfate activation by ferric citrate for the decomposition of organic contaminants," Appl. Catal. B Environ. 205, 404–411 (2017).
 31. X. Q. Li and W. X. Zhang, "Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles - A study with high resolution x-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)," J. Phys. Chem. C 111(19), 6939–6946 (2007).
 32. F. C. de Godoi, E. Rodriguez-castellon, E. Guibal, and M. M. Beppu, "An XPS study of chromate and vanadate sorption mechanism by chitosan membrane containing copper nanoparticles," Chem. Eng. J. 234, 423–429 (2013).
-

33. G. Dong, Z. Ai, and L. Zhang, "Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals," *Water Res.* 66, 22–30 (2014).
34. P. Zhou, J. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, J. Liang, Y. Liu, and B. Liu, "Degradation of organic contaminants by activated persulfate using zero valent copper in acidic," *RSC Adv.* 6, 99532–99539 (2016).
35. C. Zhu, A. Osharov, and M. J. Panzer, "Surface chemistry of electrodeposited Cu₂O films studied by XPS," *Electrochim. Acta* 111, 771–778 (2013).
36. P. Zhou, J. Zhang, Y. Zhang, G. Zhang, W. Li, C. Wei, J. Liang, Y. Liu, and S. Shu, "Degradation of 2,4-dichlorophenol by activating persulfate and peroxomonosulfate using micron or nanoscale zero-valent copper," *J. Hazard. Mater.* 344, 1209–1219 (2018).
37. M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St, and C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn," *Appl. Surf. Sci.* 257(3), 887–898 (2010).
38. T. Ghodselahi, M. A. Vesaghi, A. Shafiekhani, A. Baghizadeh, and M. Lameii, "XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.* 255, 2730–2734 (2008).
39. J. Park, Y. Jung, J. Cho, and W. Choi, "Chemical reaction of sputtered Cu film with PI modified by low energy reactive atomic beam," *Appl. Surf. Sci.* 252, 5877–5891 (2006).
40. P. Zhou, B. Liu, J. Zhang, Y. Zhang, and G. Zhang, "Radicals induced from peroxomonosulfate by nanoscale zero-valent copper in the acidic solution," *Water Res. Technol.* 74(8), 1946–1952 (2016).
41. Y. Luo, W. Guo, H. Hao, L. Duc, F. Ibney, J. Zhang, S. Liang, and X. C. Wang, "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment," *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641 (2014).
42. L. Sun, H. Song, Q. Li, and A. Li, "Fe/Cu bimetallic catalysis for reductive degradation of nitrobenzene under oxic conditions," *Chem. Eng. J.* 283, 366–374

-
- (2016).
43. K. Wang, C. Lin, M. Wei, H. Liang, H. Li, C. Chang, Y. Fang, and S. Chang, "Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron," *J. Hazard. Mater.* 182(1–3), 886–895 (2010).
 44. X. Sun, T. Kurokawa, M. Suzuki, M. Takagi, and Y. Kawase, "Removal of cationic dye methylene blue by zero-valent iron: Effects of pH and dissolved oxygen on removal mechanisms," *J. Environ. Sci. Heal. Part A* 50(10), 1057–1071 (2015).
 45. J. Ma, D. He, R. N. Collins, C. He, and T. D. Waite, "The tortoise versus the hare - Possible advantages of microparticulate zerovalent iron (mZVI) over nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic degradation of contaminants," *Water Res.* 105, 331–340 (2016).
 46. S. Chang, K. Wang, S. Chao, T. Peng, and L. Huang, "Degradation of azo and anthraquinone dyes by a low-cost Fe⁰/air process," *J. Hazard. Mater.* 166, 1127–1133 (2009).
 47. T. Zhou, X. Lu, J. Wang, F. Wong, and Y. Li, "Rapid decolorization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/without external energy," *J. Hazard. Mater.* 165, 193–199 (2009).
 48. L. Zhou, W. Song, Z. Chen, and G. Yin, "Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst," *Environ. Sci. Technol.* 47(8), 3833–3839 (2013).
 49. Z. Yang, D. Dai, Y. Yao, L. Chen, Q. Liu, and L. Luo, "Extremely enhanced generation of reactive oxygen species for oxidation of pollutants from peroxymonosulfate induced by a supported copper oxide catalyst," *Chem. Eng. J.* 322, 546–555 (2017).
 50. C. Qi, X. Liu, J. Ma, C. Lin, X. Li, and H. Zhang, "Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants," *Chemosphere* 151, 280–288 (2016).
 51. X. Du, Y. Zhang, I. Hussain, S. Huang, and W. Huang, "Insight into reactive oxygen species in persulfate activation with copper oxide: Activated persulfate and trace radicals," *Chem. Eng. J.* 313, 1023–1032 (2017).
-

-
52. C. Liang and H. W. Su, "Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate," *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(11), 5558–5562 (2009).
 53. L. Hou, L. Wang, S. Royer, and H. Zhang, "Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst," *J. Hazard. Mater.* 302, 458–467 (2016).
 54. X. Ma, Y. Cheng, Y. Ge, H. Wu, Q. Li, and N. Gao, "Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin," *Ultrason. - Sonochemistry* 40, 763–772 (2018).
 55. R. Palominos, J. Freer, M. A. Mondaca, and H. D. Mansilla, "Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 193(2–3), 139–145 (2008).
 56. S. S. Gill and N. Tuteja, "Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants," *Plant Physiol. Biochem.* 48(12), 909–930 (2010).
 57. S. B. Nimse and D. Pal, "Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms," *RSC Adv.* 5(35), 27986–28006 (2015).
 58. O. M. Ighodaro and O. A. Akinloye, "First line defence antioxidants-superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT) and glutathione peroxidase (GPX): Their fundamental role in the entire antioxidant defence grid," *Alexandria J. Med.* 1–7 (2017).
 59. H. Bader, V. Sturzenegger, and J. Hoigné, "Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD)," *Water Res.* 22(9), 1109–1115 (1988).
 60. W. Shen, Y. Mu, B. Wang, Z. Ai, and L. Zhang, "Enhanced aerobic degradation of 4-chlorophenol with iron-nickel nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.* 393, 316–324 (2017).
 61. W. Shen, F. Lin, X. Jiang, H. Li, Z. Ai, and L. Zhang, "Efficient removal of bromate with core-shell Fe@Fe₂O₃nanowires," *Chem. Eng. J.* 308, 880–888 (2017).
 62. G. D. Fang, D. M. Zhou, and D. D. Dionysiou, "Superoxide mediated production of
-

-
- hydroxyl radicals by magnetite nanoparticles: Demonstration in the degradation of 2-chlorobiphenyl," *J. Hazard. Mater.* 250–251, 68–75 (2013).
63. G. Wen, S. Wang, J. Ma, T. Huang, and Z. Liu, "Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition," *J. Hazard. Mater.* 275, 193–199 (2014).
64. Q. Wang, Y. Zhang, H. Wang, and L. Ma, "A pathway of free radical generation via copper corrosion and its application to oxygen and ozone activation for the oxidative destruction of organic pollutants," *Res. Chem. Intermed.* 2, 1–20 (2018).
65. J. Hu, J. Zhang, L. Yuan, and S. Lin, "Activation of oxygen via accelerating the copper-redox cycle by UV irradiation," *J. Water Supply Res. Technol. - Aqua* 66(7), 574–585 (2017).
66. A. A. Schilt, *Analytical Applications of 1, 10-Phenanthroline and Related Compounds: International Series of Monographs in Analytical Chemistry* (Elsevier, 2013).
67. S. Ohno, N. Teshima, H. Zhang, and T. Sakai, "Utilization of activating and masking effects by ligands for highly selective catalytic spectrophotometric determination of copper and iron in natural waters," *Talanta* 60, 1177–1185 (2003).
68. E. Tutem and R. Apak, "Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper (I) and Reducing Agents With Neocuproine in the Presence of Copper (II)," *Analyst* 116, 89–94 (1991).
69. G. Lee, M. Vincenza, N. Coichev, and H. Dorigan, "The reduction of Cu (II)/neocuproine complexes by some polyphenols: Total polyphenols determination in wine samples," *Food Chem.* 126(2), 679–686 (2011).
70. S. K. Baskan, E. Tütem, E. Akyüz, S. Özen, and R. Apak, "Spectrophotometric total reducing sugars assay based on cupric reduction," *Talanta* 147, 162–168 (2016).
71. P. V. F. de Sousa, A. F. de Oliveira, A. A. da Silva, B. G. Vaz, and R. P. Lopes, "Study of ciprofloxacin degradation by zero-valent copper nanoparticles," *Chem. Pap.* (123456789), (2018).
72. L. M. F. Oliveira, M. A. Nascimento, Y. M. Guimarães, A. F. Oliveira, A. A. Silva, and R. P. Lopes, "Removal of beta-lactams antibiotics through zero-valent copper
-

-
- nanoparticles," *J. Braz. Chem. Soc.* 29(8), 1630–1637 (2018).
73. Y. Shen, Z. Zhang, and K. Xiao, "Evaluation of cobalt oxide, copper oxide and their solid solutions as heterogeneous catalysts for Fenton-degradation of dye pollutants," *RSC Adv.* 5(111), 91846–91854 (2015).
74. B. Guo, G. Liua, Y. Zeng, G. Dong, and C. Wang, "Rapid mineralization of methyl orange by nanocrystalline-assembled mesoporous Cu₂O microspheres," *Nanotechnology* 29(44), 445701 (2018).
75. F. Zhang, G. Dong, M. Wang, Y. Zeng, and C. Wang, "Efficient removal of methyl orange using Cu₂O as a dual function catalyst," *Appl. Surf. Sci.* 444, 559–568 (2018).
76. O. Nuyken, L. Dyckerhoff, H. Schuster, and R. Kerber, "Radical Efficiency and Ionic Reactions of some Unsymmetrical Azo Compounds," *Die Makromol. Chemie Macromol. Chem. Phys.* 184(11), 2251–2259 (1983).
77. C. R. Marcelo, G. A. Puiatti, M. A. Nascimento, A. F. Oliveira, and R. P. Lopes, "Degradation of the Reactive Blue 4 Dye in Aqueous Solution Using Zero-Valent Copper Nanoparticles," *J. Nanomater.* 2018, 1–10 (2018).
78. J. Duan, H. Zhu, F. Xu, and J. Zhao, "A new approach to 4-chlorophenol dechlorination on monometallic copper compared to its Cu/Fe bimetallic system," *Chem. Eng. J.* 304, 282–288 (2016).
79. M. F. Ourique, P. V. F. de Sousa, A. F. de Oliveira, and R. P. Lopes, "Comparative study of the direct black removal by Fe, Cu, and Fe/Cu nanoparticles," *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2018).
80. C.-C. Huang, S.-L. Lo, S.-M. Tsai, and H.-L. Lien, "Catalytic hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane using copper nanoparticles under reduction conditions of sodium borohydride," *J. Environ. Monit.* 13(9), 2406–2412 (2011).
81. C.-C. Huang, S.-L. Lo, and H.-L. Lien, "Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant," *Chem. Eng. J.* 203, 95–100 (2012).
82. T. A. Belay, F. M. Lin, C. Y. Lin, H. M. Hsiao, M. F. Chang, and J. C. Liu, "Reduction of concentrated nitrate by using in situ synthesized zero-valent copper,"
-

-
- Water Res. Technol. 72(6), 960–965 (2015).
83. S. S. Raut, S. P. Kamble, and P. S. Kulkarni, "Efficacy of zero-valent copper (Cu⁰) nanoparticles and reducing agents for dechlorination of mono chloroaromatics," *Chemosphere* 159, 359–366 (2016).
 84. T. A. Belay, C. Y. Lin, H. M. Hsiao, M. F. Chang, and J. C. Liu, "Effect of precursor type on reduction of concentrated nitrate using zero-valent copper and sodium borohydride," *Water Res. Technol.* 77, 114–122 (2018).
 85. G. Boczkaj and A. Fernandes, "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review," *Chem. Eng. J.* 320, 608–633 (2017).
 86. Y. Deng and R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment," *Curr. Pollut. Reports* 1, 167–176 (2015).
 87. Y. Feng, D. Wu, C. Liao, Y. Deng, T. Zhang, and K. Shih, "Red mud powders as low-cost and efficient catalysts for persulfate activation: Pathways and reusability of mineralizing sulfadiazine," *Sep. Purif. Technol.* 167, 136–145 (2016).
 88. L. W. Matzek and K. E. Carter, "Activated persulfate for organic chemical degradation: A review," *Chemosphere* 151, 178–188 (2016).
 89. J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. Mackay, "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry," *Environ. Sci. Technol.* 36, 1–84 (2006).
 90. P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, and R. W. Fessenden, "Rate Constants and Mechanism of Reaction of SO₄⁻ with Aromatic Compounds," *J. Am. Chem. Soc.* 99, 163–164 (1977).
 91. F. Ghanbari, M. Moradi, and M. Manshouri, "Textile wastewater decolorization by zero valent iron activated peroxy monosulfate : Compared with zero valent copper," *J. Environ. Chem. Eng.* 2(3), 1846–1851 (2014).
 92. D. H. Bremner, A. E. Burgess, D. Houlemare, and K. C. Namkung, "Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide," *Appl. Catal. B Environ.* 63(1–2), 15–19 (2006).
 93. R. Chand, N. H. Ince, P. R. Gogate, and D. H. Bremner, "Phenol degradation using

- 20 , 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide , ozone and zero valent metals," *Sep. Purif. Technol.* 67, 103–109 (2009).
94. A. D. Bokare and W. Choi, "Zero-Valent Aluminum for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants," *Environ. Sci. Technol.* 43, 7130–7135 (2009).
95. P. Zhou, J. Zhang, Y. Zhang, J. Liang, Y. Liu, B. Liu, and W. Zhang, "Activation of hydrogen peroxide during the corrosion of nanoscale zero valent copper in acidic solution," *J. Mol. Catal. A Chem.* 424, 115–120 (2016).
96. X. Xu, S. Li, Q. Hao, J. Liu, Y. Yu, and H. Li, "Activation of Persulfate and Its Environmental Application," *Int. J. Environ. Bioenergy* 1(1), 60–81 (2012).
97. A. Ghauch, G. Ayoub, and S. Naim, "Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe⁰ in aqueous solution," *Chem. Eng. J.* 228, 1168–1181 (2013).
98. Q. Wang, Y. Shao, N. Gao, W. Chu, J. Deng, X. Shen, X. Lu, Y. Zhu, and X. Wei, "Degradation of alachlor with zero-valent iron activating persulfate oxidation," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 63, 379–385 (2016).
99. B. Lai, Z. Chen, Y. Zhou, P. Yang, J. Wang, and Z. Chen, "Removal of high concentration p -nitrophenol in aqueous solution by zero valent iron with ultrasonic irradiation (US – ZVI)," *J. Hazard. Mater.* 250–251, 220–228 (2013).
100. M. Cai, J. Su, Y. Zhu, X. Wei, M. Jin, H. Zhang, and C. Dong, "Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process," *Ultrason. Sonochem.* 28, 302–310 (2016).
101. N. H. Ince, "Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination," *Ultrason. - Sonochemistry* 40(February 2017), 97–103 (2018).
102. Y. Dai, F. Li, F. Ge, F. Zhu, L. Wu, and X. Yang, "Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron," *J. Hazard. Mater.* 137, 1424–1429 (2006).
103. J. K. Kim and I. S. Metcalfe, "Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts," *Chemosphere* 69(5), 689–696 (2007).
104. P. Li, Y. Song, S. Wang, Z. Tao, S. Yu, and Y. Liu, "Enhanced decolorization of

-
- methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation," *Ultrason. - Sonochemistry* 22, 132–138 (2015).
105. P. R. Gogate and G. S. Bhosale, "Comparison of effectiveness of acoustic and hydrodynamic cavitation in combined treatment schemes for degradation of dye wastewaters," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 71, 59–69 (2013).
106. F. Z. Yehia, G. Eshaq, A. M. Rabie, A. H. Mady, and A. E. ElMetwally, "Sonocatalytic degradation of phenol catalyzed by nano-sized zero valent Cu and Ni," *Desalin. Water Treat.* 57(5), 2104–2112 (2016).
107. G. M. S. ElShafei, F. Z. Yehia, G. Eshaq, and A. E. ElMetwally, "Enhanced degradation of nonylphenol at neutral pH by ultrasonic assisted- heterogeneous Fenton using nano zero valent metals," *Sep. Purif. Technol.* 178, 122–129 (2017).
108. C. Liu, J. Zhang, Q. Wang, W. Zhang, P. Zhou, S. Hu, and G. Zhang, "Enhancement of ultrasound on oxidation of AO7 by nZVC peroxomonosulfate combined system," *J. Water Supply Res. Technol. - Aqua* 67(5), 472–483 (2018).
109. D. Liú, G. Wang, D. Liu, J. Lin, Y. He, X. Li, and Z. Li, "Photocatalysis using zero-valent nano-copper for degrading methyl orange under visible light irradiation," *Opt. Mater. (Amst)*. 53, 155–159 (2016).
110. C.-L. Lee, C.-J. G. Jou, and P. H. Wang, "Enhanced Degradation of Chlorobenzene in Aqueous Solution Using Microwave-Induced Zero-Valent Iron and Copper Particles," *Water Environ. Res.* 82(7), 642–648 (2005).
111. J. Zhang, J. Guo, Y. Wu, Y. Lan, and Y. Li, "Efficient activation of ozone by zero-valent copper for the degradation of aniline in aqueous solution," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 0, 1–8 (2017).
112. A. A. Keller, A. S. Adeleye, J. R. Conway, K. L. Garner, L. Zhao, G. N. Cherr, J. Hong, J. L. Gardea-Torresdey, H. A. Godwin, S. Hanna, Z. Ji, C. Kaweeteerawat, S. Lin, H. S. Lenihan, R. J. Miller, A. E. Nel, J. R. Peralta-Videa, S. L. Walker, A. A. Taylor, C. Torres-Duarte, J. I. Zink, and N. Zuverza-Mena, "Comparative environmental fate and toxicity of copper nanomaterials," *NanoImpact* 7, 28–40 (2017).
113. C. J. Lin, S. Lo, and Y. H. Liou, "Degradation of aqueous carbon tetrachloride by
-

-
- nanoscale zerovalent copper on a cation resin," *Chemosphere* 59, 1299–1307 (2005).
114. Y. H. Liou, S. L. Lo, and C. J. Lin, "Size effect in reactivity of copper nanoparticles to carbon tetrachloride degradation," *Water Res.* 41, 1705–1712 (2007).
115. C. Li, Z. Du, W. Zou, H. Li, and C. Zhang, "Fabrication of copper coated polymer foam and their application for hexavalent chromium removal," *React. Funct. Polym.* 88, 24–30 (2015).
116. M. A. Mekewi, A. S. Darwish, M. S. Amin, G. Eshaq, and H. A. Bourazan, "Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation," *Egypt. J. Pet.* 25(2), 269–279 (2016).
117. T. Kamal, S. Bahadar, and A. M. Asiri, "Synthesis of zero-valent Cu nanoparticles in the chitosan coating layer on cellulose microfibrils: evaluation of azo dyes catalytic reduction," *Cellulose* 23(3), 1911–1923 (2016).
118. R. Hong, Z. Guo, J. Gao, and C. Gu, "Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper," *Chemosphere* 180, 335–342 (2017).
119. S. Wu, T. Liou, and F. Mi, "Bioresource Technology Synthesis of zero-valent copper-chitosan nanocomposites and their application for treatment of hexavalent chromium," *Bioresour. Technol.* 100(19), 4348–4353 (2009).
120. F. C. de Godoi, R. B. Rabelo, M. A. da Silva, E. Rodríguez-Castellón, E. Guibal, and M. M. Beppu, "Introduction of copper nanoparticles in chitosan matrix as strategy to enhance chromate adsorption," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 83, 43–48 (2014).
121. Z. Li, J. Lyu, and M. Ge, "Synthesis of magnetic Cu/CuFe₂O₄ nanocomposite as a highly efficient Fenton-like catalyst for methylene blue degradation," *J. Mater. Sci.* 53(21), 15081–15095 (2018).

CAPÍTULO II

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINA EMPREGANDO
NANOPARTÍCULAS DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO****RESUMO**

Neste trabalho, investigou-se a degradação de ciprofloxacina (CIP) por nanopartículas de cobre de valência zero (NPs Cu). As NPs Cu foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica Transmissão (TEM), Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Difração de Raios X (XRD). Utilizando-se a concentração de CIP de 20 mg L⁻¹, pH 3,7 e dose de NPs Cu de 0,5 g L⁻¹ obteve-se eficiência de degradação de 97,6 % em 120 minutos de reação. O mecanismo de reação foi investigado e mostrou que a degradação da CIP ocorre em condições ácidas via espécies radicalares ativas de oxigênio, formadas a partir do Cu(I). Em condições básicas o mecanismo de remoção mostrou-se diferente do observado para as condições ácidas. Os estudos de dessorção confirmaram que a CIP é adsorvida nas NPs Cu em condições básicas. A cinética de degradação é favorecida pelo aumento da dose e temperatura e adição do ânion cloreto. Os ensaios de reutilização (um ciclo) das NPs foram realizados e indicaram eficiência de aproximadamente 70%. O cobre residual (50 mg L⁻¹) no sistema foi minimizado por ensaios de precipitação em pH 8,8, apresentando concentração de apenas 1,05 mg L⁻¹. Finalmente foram avaliados os subprodutos de degradação. Com base nestes resultados, comprovou-se a oxidação da molécula, comprovando as hipóteses de degradação via espécies radicalares ativas de oxigênio.

Palavras-chave :Cobre de Valência Zero, nanopartículas, ciprofloxacina, degradação.

1. INTRODUÇÃO

As fluoroquinolonas constituem uma classe de antibióticos sintéticos e de largo espectro de ação utilizados para tratamento de doenças em seres humanos e animais [1,2]. Os antibióticos pertencentes a esta classe incluem a ciprofloxacina (Figura 1), norfloxacina, levofloxacina e ofloxacina [3]. Estas substâncias sofrem metabolização moderada sendo excretadas nas fezes e urina *in natura*, não sofrendo alteração na estrutura química [4]. Recentemente, resíduos de fluoroquinolonas tem sido encontrados em águas superficiais, efluentes hospitalares e industriais em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ [2,5,6]. A ocorrência destes micropoluentes constitui uma ameaça para os ecossistemas aquáticos e à saúde pública [7].

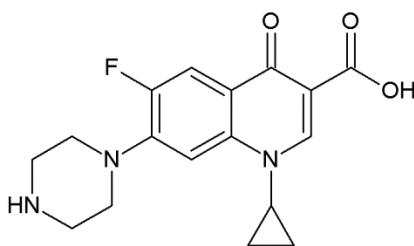


Figura 1. Fórmula estrutural da ciprofloxacina.

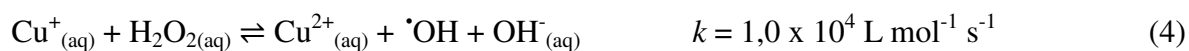
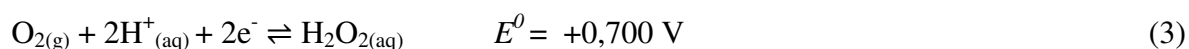
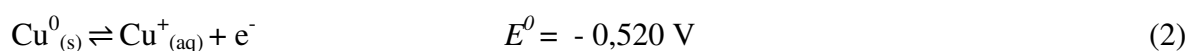
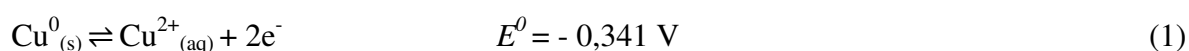
A exposição contínua a baixas concentrações de fluoroquinolonas pode reduzir a sensibilidade das bactérias aos agentes antimicrobianos [8]. Consequentemente, o impacto desta exposição é a propagação no ambiente de bactérias resistentes a antibióticos [9,10]. Neste contexto, diversos métodos de tratamento como adsorção [11,12], fotocatalise [13,14], decomposição radiolítica [15,16], *fenton* [17] e degradação por metais de valência zero [18,19] vêm sendo desenvolvidos para remoção de fluoroquinolonas de soluções aquosas.

Os metais de valência zero como $\text{Fe}(0)$ e $\text{Cu}(0)$ são bons doadores de elétrons [20]. O $\text{Fe}(0)$ tem sido usado para degradação de uma variedade de poluentes halogenados, incluindo a ciprofloxacina [19]. A reatividade do $\text{Fe}(0)$ aumenta quando são usadas partículas de tamanho nanométrico, devido ao aumento da área superficial específica [21]. No entanto, existem alguns obstáculos quanto à aplicação de nanopartículas de Fe^0 , tais como rápida oxidação em contato com ar e água e tendência à aglomeração [22]. Desta

forma, nanopartículas de Cu(0) surgem como alternativa, pois apresentam maior estabilidade em água [23] além de possuírem baixo custo e eficiência [24]. Ressalta-se ainda que, para evitar o efeito da passivação da superfície das nanopartículas de Fe(0) o pH da reação deve ser ácido, sendo a faixa de trabalho de 2,8 a 3,2 [25]. Já no caso do Cu(0) a faixa de trabalho é ampla, incluindo valores de pH neutro [26].

O Cu(0), de forma similar ao Fe(0), pode degradar os contaminantes por meio de processos redutivos e oxidativos. No processo redutivo, o Cu(0) atua como adsorvente e redutor, sendo o contaminante primeiramente adsorvido na superfície das nanopartículas, facilitando o transporte de elétrons [27]. Os estudos de redução de compostos orgânicos usando as nanopartículas de Cu⁰ mostram a descloração de compostos aromáticos (clorobenzeno, clorotolueno, cloropiridina e clorofenila [24]; conversão de compostos alifáticos como diclorometano em metano [21]; A descloração do 4-clorofenol e redução a ciclohexanona [27]; moléculas não halogenadas como o corante alaranjado de metila e vermelho do congo também podem sofrerem redução catalítica por meio da ruptura da ligação (-N=N-) formando aminas aromáticas [28].

O processo de degradação oxidativa ocorre por meio da reação das nanopartículas de Cu(0) com o oxigênio, gerando espécies de oxigênio mais reativas, como peróxido de hidrogênio (H₂O₂), radical hidroxila ([•]OH) e o ânion radical superóxido ([•]O₂⁻) [29,30]. Este processo é descrito pelas Eqs. 1- 5:



Estas espécies reativas podem degradar diversos compostos como dietil fitalato [29], acetaminofeno [30], alaranjado de metila, vermelho do congo, azul de metileno, rodamina B e pentaclorofenato de sódio [31].

Estudos envolvendo a aplicação de nanopartículas de cobre zero valente para degradação de ciprofloxacina não descritas na literatura. Portanto, este trabalho teve por objetivo avaliar os fatores que influenciam a degradação de ciprofloxacina (CIP) em sistemas aquosos empregando nanopartículas de cobre de valência zero (NPs Cu) e investigar os principais mecanismos de degradação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os reagentes comerciais sulfato de cobre (II) pentaidratado, etanol, álcool *terc*-butílico (TBA), nitrato de sódio, cloreto de sódio, ácido bórico, foram adquiridos da Merck. O ácido acético glacial e ácido fosfórico foram comprados da Alphatec. Óxido de cobre(I) foi obtido da Dinâmica e acetonitrila, metanol, ciprofloxacina, boroidreto de sódio e enzima catalase de fígado bovino em suspensão aquosa (10,000-40,000 UN mg⁻¹ de proteína) da Sigma-Aldrich.

2.2. Síntese das NPs Cu

As nanopartículas foram sintetizadas via redução química do cobre(II), a partir de seu sal precursor, em solução aquosa usando o boroidreto de sódio como agente redutor [32]. Inicialmente, 8,85 g de sulfato de cobre pentaidratado foram dissolvidos em 50 mL de mistura etanol/água 4:1 (v/v). A mistura foi agitada durante 20 minutos. Em seguida foi adicionada 100 mL de solução de boroidreto de sódio (1,08 mol L⁻¹) a um fluxo de 3 mL min⁻¹. Na sequência, o sistema foi mantido em repouso por 10 minutos. Após este intervalo as nanopartículas foram filtradas a vácuo e lavadas rapidamente com 50 mL de água e 150 mL de etanol. Após a secagem em estufa a 45 °C, as nanopartículas foram estocadas e mantidas sob refrigeração a 4 °C.

2.3. Caracterização das NPs Cu

As análises morfológicas e elementares foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) modelo G2-20 SuperTwin (200 kV) da FEI Tecnai equipado com o acessório para a análise de Espectroscopia Energia Dispersiva (EDS). A contagem e tamanho das nanopartículas foram obtidos a partir de micrografias de TEM, usando o software Pebbles para determinar o tamanho da partícula [33]. Foram usadas aproximadamente 20 nanopartículas para contagem.

O teor de cobre nas nanopartículas e a concentração em solução aquosa foram determinados em um Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama modelo AA-6701F da

Shimadzu. Os parâmetros instrumentais utilizados na análise encontram-se descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais da Espectrometria de absorção atômica com chama

Parâmetro	Condição
Corrente de lâmpada	4 mA
Oxidante	Ar comprimido
Combustível	Acetileno
Comprimento de onda	324,8 nm
Largura da fenda	0,5 nm
Faixa linear de trabalho	0- 5,0 mg L ⁻¹

A análise de Difração de Raios X (XRD) das nanopartículas foi realizada por meio de um difratômetro Bruker modelo D8 Discover usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm com variação angular 2θ de 5 a 95°).

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador Shimadzu TOC-500.

2.4. Ensaios geral de degradação da CIP pelas NPs Cu

Os experimentos foram realizados em reatores cilíndricos de 150 mL contendo 100 mL da solução da CIP. As NPs Cu foram adicionadas ao sistema que foi submetido à agitação magnética durante 120 minutos, sob temperatura controlada. Em intervalos de tempo estabelecidos foram retiradas alíquotas, que foram filtradas em membranas de nitrocelulose (tamanho de poro 0,45 μm e diâmetro de 0,13 mm) e armazenadas a 4 °C para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência. Os ensaios de degradação foram realizados em duplicatas.

2.4.1. Parâmetros avaliados na degradação da CIP pelas NPs Cu

Foram avaliados os fatores que influenciam a degradação de CIP por NPs Cu, como: efeito da concentração inicial de CIP (10, 20, 30 e 40 mg L⁻¹), dose de NPs Cu (0,25, 0,75, 1,0 e 1,25 g L⁻¹), pH (3,7, 4,0 e 6,0) e temperatura (12, 22, 30 e 40 °C). Foi avaliado o

efeito da presença dos ânions cloreto, nitrato e sulfato, os quais foram adicionados (um de cada vez) ao sistema na concentração de 1 mmol L^{-1} .

2.4.2. Reuso das NPs Cu

A possibilidade de reuso das NPs Cu também foi avaliada. Nesses ensaios, foram utilizadas soluções de CIP de 20 mg L^{-1} , pH inicial 3,7, dose de NPs Cu $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C}$ e após 120 minutos de reação, as nanopartículas foram centrifugadas, lavadas com etanol, secas em estufa por uma hora. Em seguida as nanopartículas foram reutilizadas em um novo ciclo de tratamento da CIP, sob as mesmas condições supracitadas.

2.4.3. Ensaio de dessorção da CIP das NPs Cu em sistemas envolvendo pH 8,0

A adsorção de CIP nas NPs Cu em sistemas envolvendo pH 8,0 foi verificada por meio do estudo da dessorção. Após a reação de CIP (20 mg L^{-1}) com as NPs Cu ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), a solução foi centrifugada e o sobrenadante retirado, sendo adicionados 10 mL de etanol às NPs Cu. O sistema foi submetido à agitação por um período de 60 minutos e em seguida a solução obtida após filtração foi analisada por HPLC-UV.

2.4.4. Estudo das espécies envolvidas na degradação da CIP pelas NPs Cu

O mecanismo da reação de degradação da CIP foi avaliado por meio de estudos realizados sob atmosfera óxica e anóxica. Nesta última, borbulhou-se N_2 ao sistema contendo a solução de CIP durante 5 minutos, mantendo-se o fluxo de N_2 após adição das NPs Cu.

As espécies radicalares responsáveis pelo processo de degradação foram investigadas por meio da adição do inibidor de radical hidroxil TBA na concentração de 10 mmol L^{-1} e da enzima catalase ($200 \text{ unidades mL}^{-1}$).

Foram realizados estudos comparativos de degradação de CIP com CuSO_4 e Cu_2O afim de determinar quais espécies de cobre estariam envolvidas no processo de degradação. Em ambos os casos, a quantidade de matéria de Cu foi a mesma que nos ensaios envolvendo nanopartículas (1 mmol L^{-1}).

2.4.4. Cálculo da eficiência de degradação de CIP pelas NPs Cu

A eficiência de degradação (E) da ciprofloxacina foi calculada empregando a Eq. 6.

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (6)$$

em que C_0 é a concentração inicial de ciprofloxacina (mg L^{-1}) e C é a concentração de ciprofloxacina no tempo t , e A_0 e A correspondem aos valores das áreas dos picos obtidos a partir dos cromatogramas fornecidos pela Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

2.4.5. Estudo cinético de degradação de CIP pelas NPs Cu

O modelo cinético utilizado para determinar as constantes cinéticas (k_{obs}) foi de pseudo primeira ordem, descrito pela Eq. 7.

$$C = C_0 \cdot e^{-k_{obs} \cdot t} \quad (7)$$

em que C_0 é a concentração inicial de ciprofloxacina (mg L^{-1}) e C é a concentração de ciprofloxacina no tempo t ; k_{obs} é a constante cinética observada (min^{-1}) e t , o tempo (min).

2.5. Avaliação da toxicidade dos subprodutos

2.5.1. Avaliação da atividade antimicrobiana dos subprodutos de degradação da CIP

Inicialmente, foram preparadas soluções contendo o padrão de CIP e os subprodutos de degradação pelas NPs Cu. A solução de CIP foi preparada na concentração de 100 mg L^{-1} a partir da solução estoque de 1000 mg L^{-1} . O pH foi ajustado para 8,5 com soluções de NaOH 0,1 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A solução contendo os subprodutos foi obtida a partir do sistema reacional em que se empregou uma concentração inicial de 20 mg L^{-1} de CIP e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de NPs Cu. Após 120 minutos de reação, a solução final foi filtrada em membrana de nitrocelulose de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Para precipitação do cobre lixiviado em solução, o pH do sobrenadante foi ajustado para 11,5 com NaOH 1 mol L^{-1} . Novamente, a solução foi filtrada e o pH ajustado para 8,5 com ácido acético 1 mol L^{-1} .

Estudos controle com resíduos de NPs Cu e Cu(II) foram realizados. Os resíduos de NPs Cu foram obtidos realizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, exceto pela adição de CIP. O efeito do Cu(II) foi avaliado a partir da solução estoque de 10 mg L^{-1} de CuSO_4 , que também teve o seu pH ajustado para 8,5.

Para avaliar a toxicidade dos subprodutos de degradação foram selecionadas duas bactérias: *Staphylococcus aureus* (Gram positiva) e *Escherichia coli* (Gram negativa). Os ensaios foram conduzidos por meio da avaliação da concentração inibitória mínima (CIM). A CIM foi determinada pelo método de microdiluição em caldo, de acordo com as recomendações do *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2017). Assim, uma microplaca de 96 poços foram adicionados meio Mueller-Hinton às amostras, cujas concentrações finais variaram: a ciprofloxacina ($12,5$ a $0,012 \mu\text{g mL}^{-1}$), subprodutos ($5,0$ a $0,0097 \mu\text{g mL}^{-1}$), CuSO_4 ($2,5$ a $0,0097 \mu\text{g mL}^{-1}$) e NPs Cu ($2,5$ a $0,0097 \mu\text{g mL}^{-1}$). Em seguida, uma suspensão bacteriana em concentração final de 10^5 UFC mL^{-1} foi adicionada em cada poço. As microplacas foram incubadas a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e a CIM foi definida pela menor concentração do antibiótico no qual visualmente não observou-se turbidez do meio.

2.5.2. Avaliação da ecotoxicidade dos subprodutos da degradação da CIP

As ecotoxicidades aguda e crônica da CIP e seus subprodutos de degradação foram avaliadas utilizando o programa Ecological Structure Activity Relationship (ECOSAR) [34]. O ECOSAR vem sendo muito usado para estimar a toxicidade de poluentes emergentes [35], assim como de subprodutos de degradação [36]. Pelo ECOSAR, as toxicidades aguda e crônica podem ser estimadas usando três níveis tróficos: peixes, daphnia e algas verdes. As toxicidades agudas foram estimadas em termos de concentração efetiva que produz efeito na locomoção de 50% dos organismos em teste (CE_{50}) e concentração letal para 50% dos organismos em teste (CL_{50}) em mg L^{-1} . A CL_{50} representa a concentração do composto que pode resultar na morte de 50% de peixes e daphnia após 96 e 48 horas de exposição, respectivamente. Enquanto a CE_{50} indica a concentração de poluentes que pode resultar na inibição do crescimento de 50% de algas verdes após 96 horas de exposição. As toxicidades crônicas foram estimadas em função de ChV em mg L^{-1} para os três organismos aquáticos. A ChV (do inglês Chronic Value) é a concentração na qual não são observados efeitos crônicos significativos.

2.6. Métodos de análises da CIP e seus produtos de degradação

A degradação de CIP foi monitorada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC-UV). O equipamento utilizado para as análises foi um modelo LC 20AT da Shimadzu com detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A). A coluna utilizada foi uma C18 de aço inox (150 mm × 4,6 mm × 5,0 μm) e as condições cromatográficas foram: fase móvel constituída por acetonitrila: água: ácido fosfórico (15:84,9:0,1, v/v/v), volume de injeção de 20 μL, vazão de fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e comprimento de onda 278 nm.

Os produtos de degradação foram analisados por Espectrometria de Massas com Ionização *Electrospray* no modo positivo, ESI(+)-MS. O Espectrômetro de Massa (modelo 9.4 T Solarix, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) foi ajustado em uma faixa de massa de m/z 50-1000.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O monitoramento da degradação da CIP pelas NPs Cu foi realizado por HPLC-UV. Dessa forma, a primeira etapa do trabalho foi avaliar a linearidade de resposta do detector, por meio da obtenção de uma curva analítica, na faixa de concentração entre 0,025 a 50 mg L⁻¹ (Figura 2). Devido ao comportamento ácido-base da molécula, as soluções contendo as amostras foram tamponadas antes de serem injetadas no equipamento (pH 4,7 usando o tampão acetato 0,1 mol L⁻¹). A curva foi obtida com 8 pontos, sendo realizadas duplicatas das injeções.

Pode-se verificar que o ajuste linear foi satisfatório, uma vez que o coeficiente de determinação (R^2) foi acima de 0,99, o que indica baixa dispersão dos pontos experimentais e incerteza nos coeficientes de regressão estimados [37]. Desta forma, as curvas obtidas são confiáveis para quantificação da CIP.

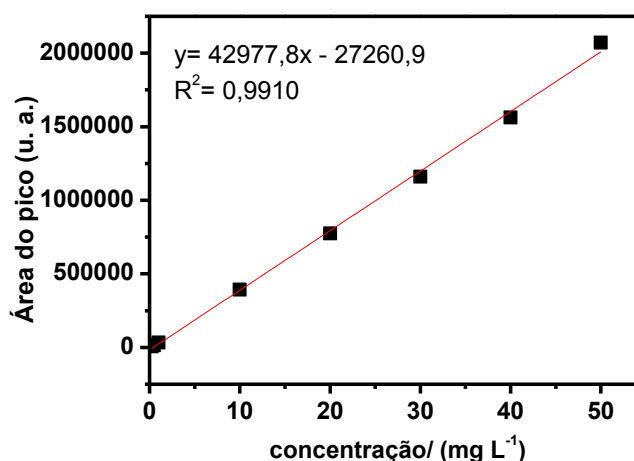


Figura 2. Curva analítica da CIP na faixa de concentração entre 0,250 e 50 mg L⁻¹ (pH 4,7), analisadas por HPLC-UV.

3.1. Caracterização das NPs Cu

A morfologia das nanopartículas sintetizadas pôde ser avaliada por meio das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (Figura 3), que mostram as NPs Cu com tamanho uniforme, distribuídas na forma de aglomerados (Figura 3a) e diâmetro médio inferior a 50 nm (Figura 3b). O tamanho de partícula estimado pelo software Pebbles foi de $28,8 \pm 4,8$ nm.

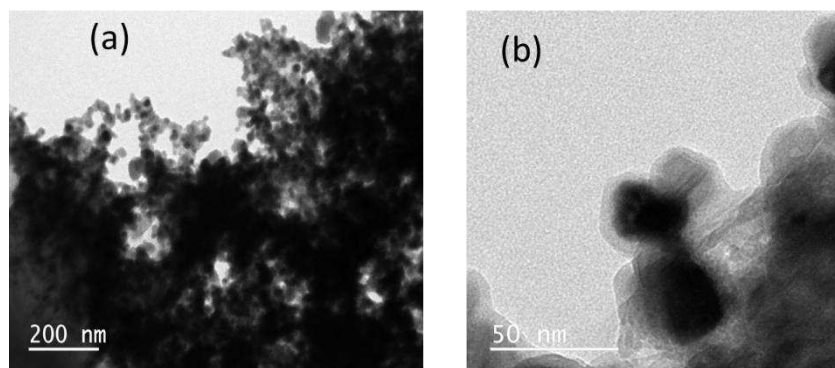


Figura 3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs Cu (a) 200 nm e (b) 50 nm.

Como pode ser observado no espectro de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) (Figura 4), as NPs Cu são constituídas majoritariamente por cobre. Este resultado foi comprovado com as análises de Absorção Atômica de Chama, que mostrou um teor de cobre de $83,7 \pm 0,6\%$ (m/m).

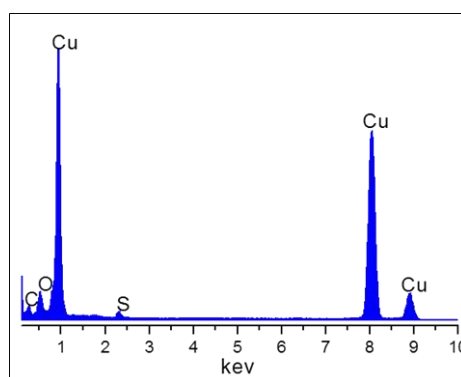


Figura 4. Espectro de Energia Dispersiva das NPs Cu.

A presença de oxigênio também pode ser observada, e pode ser decorrente de uma oxidação das nanopartículas, devido às condições de preparo do material para análise. Enquanto que o enxofre pode estar associado a impurezas nos reagentes usados na síntese do material.

A análise por Difração de Raios X (XRD) das NPs Cu antes da reação (Figura 5a) permite identificar picos em 2θ igual a $43,33^\circ$, $50,42^\circ$, $74,15^\circ$ e $90,01^\circ$, característicos do cobre de valência zero.

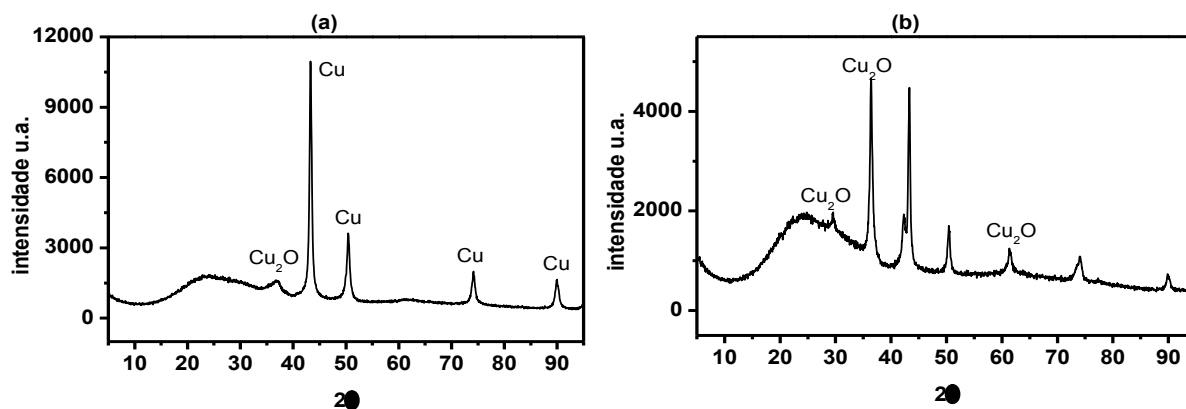


Figura 5. Análise por Difração de Raios X das NPs Cu (a) antes da reação e (b) após 120 minutos de reação. Condições experimentais: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,7$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

O pico em 2θ igual a $36,41^\circ$, de menor intensidade, refere-se a traços de óxido cuproso (Cu_2O) [38].

Após 120 minutos de reação (Figura 5b) o pico 2θ igual a $36,41^\circ$ aumenta a intensidade e novos picos em 2θ igual a $29,55^\circ$ e $61,35^\circ$ referentes ao Cu_2O podem ser identificados [39].

3.2. Degradação de CIP em condições óxicas, anóxicas e em presença de TBA

A influência do oxigênio no sistema foi investigada. Nesse sentido, a degradação foi avaliada em condições óxicas (presença de oxigênio) e anóxicas (ausência de oxigênio). Pode-se observar-se a remoção de CIP nessas condições, em que se usou pH inicial 3,7 na Figura 6. De acordo com os resultados, em condições óxicas, a remoção foi de aproximadamente 100%, após 120 minutos de reação. Entretanto, na ausência de oxigênio a remoção foi de aproximadamente 35% para o mesmo tempo de reação. Isto indica que a presença de oxigênio é necessária para formação de espécies reativas.

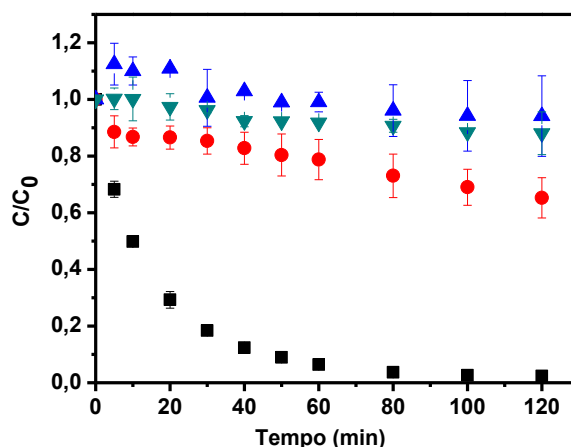


Figura 6. Efeito da atmosfera (■) óxica, (●) anóxica e (▲) adição de TBA e (▼) catalase na degradação de CIP pelas NPs Cu. Condições experimentais: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[TBA] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $CAT = 200 \text{ unidades/mL}$; $pH_0 = 3,7$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para identificar se havia a formação de espécies radicalares no sistema, ensaios foram conduzidos na presença de TBA. Esse composto é um inibidor de radicais, sendo apontado na literatura a sua alta reatividade com $\cdot\text{OH}$ ($k = 6,0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [40]. A Figura 6 mostra o efeito da adição de TBA na degradação de CIP. Após 120 minutos de reação, apenas 5,89 % foi degradado na presença do inibidor, demonstrando que o radical hidroxila pode ser uma das espécies radicalares responsáveis pela degradação.

Vale ressaltar que o radical hidroxila pode ser formado pela reação entre as espécies Cu(I) e H_2O_2 geradas *in situ* (Eq. 4). Esta reação é conhecida como *Fenton-like* e apresenta alta reatividade ($k = 1,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [25]. Para verificar a formação do radical hidroxila via H_2O_2 a enzima catalase foi adicionada ao sistema. A adição da enzima apresentou efeito similar à adição de TBA, inibindo a reação. Este fato confirma a origem do radical hidroxila via reação *Fenton-like*.

Os cromatogramas das alíquotas da reação são mostrados na Figura 7, em condições óxicas, em diferentes intervalos de tempo. O pico com tempo de retenção igual a 7,19 minutos é referente à CIP, que sofre redução ao longo da reação.

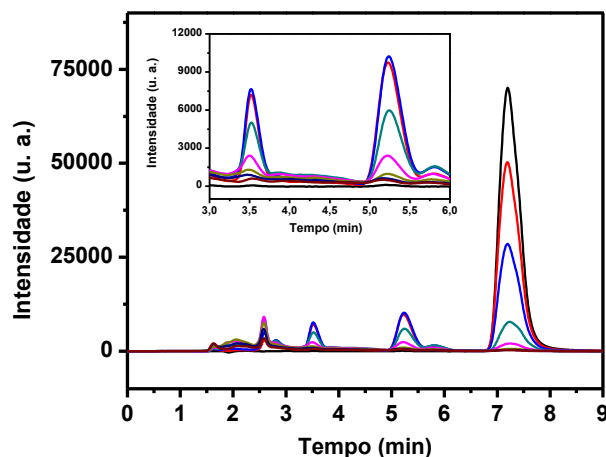


Figura 7. Cromatogramas de CIP em diferentes intervalos da reação. Condições experimentais: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; dose NPs Cu = $0,50 \text{ g L}^{-1}$; $pH_0 = 3,7$; tempo de reação = 120 min; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (—) 0 min, (—) 10 min, (—) 20 min, (—) 40 min, (—) 60 min, (—) 80 min, (—) 100 min e (—) 120 min.

Os picos adicionais com tempos de retenção 2,61, 3,52 e 5,24 minutos referem-se aos intermediários de degradação. Embora se tenha uma elevada degradação da CIP, a mineralização mostrou-se baixa, sendo a remoção do carbono orgânico total de 11,6%.

3.3. Efeito das espécies de cobre

Ensaio foram conduzidos no sentido de avaliar a influência das espécies de Cu(I) e Cu(II) no processo de degradação da CIP. Foram utilizados Cu_2O , como fonte de Cu(I), e CuSO_4 , como fonte de Cu(II). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 8a, sendo possível averiguar que o Cu(II) não é reativo no processo de degradação de CIP, pois a concentração do fármaco mantém-se constante durante todo o intervalo de tempo da reação. Na Figura 8b, pode-se observar o cromatograma deste sistema, em azul, em que apresenta apenas o pico referente à CIP. Vale ressaltar que, neste caso, o cobre encontra-se totalmente oxidado, na forma de Cu(II), não havendo liberação de elétrons em solução e, portanto, não há a formação das espécies Cu(I) e H_2O_2 .

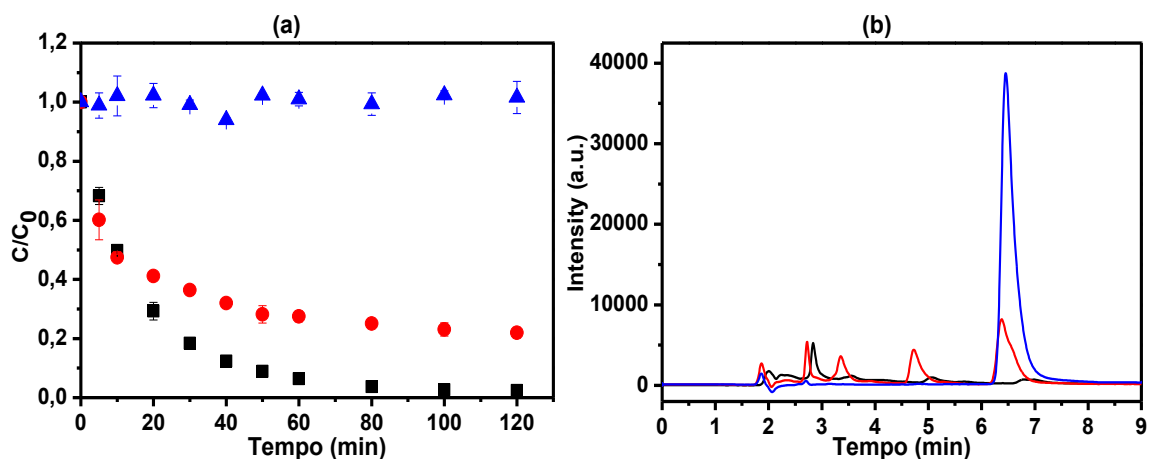


Figura 8. (a) Efeito de diferentes espécies de cobre na degradação de CIP. Condições experimentais: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[CuSO_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH_0 = 3,7$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; dose de $Cu_2O = 0,64 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) Cromatogramas obtidos para as diferentes espécies após 120 min de reação. (■) NPs Cu, (●) Cu_2O e (▲) $CuSO_4$.

No entanto, quando se usa o Cu_2O como fontes de cobre Cu(I) ocorre degradação de CIP. Pode-se verificar na Figura 8a que, após 120 minutos de reação, a eficiência de degradação foi de 78,0%. Enquanto a eficiência de degradação usando NPs Cu é próxima de 100%. Em todos os casos, o sistema parece envolver a oxidação de Cu(I) a Cu(II) rapidamente. Uma observação importante a ser mencionada é que ambos os materiais apresentam uma cinética relativamente rápida no início da reação, que depois vai diminuindo até atingir o equilíbrio. No caso do Cu_2O o envenenamento do material é facilmente observado. Esse fenômeno pode estar associado à formação de outras espécies de cobre ou produtos de degradação que podem se depositar sobre a superfície do material, passivando-o.

Em todos os casos, o pH final do sistema foi de 5,6, que possibilita a formação de $Cu(OH)_2$. A deposição dessa espécie sobre a superfície do material impede os fenômenos de oxidação e, desta forma, a geração das espécies responsáveis pela degradação da CIP. Nesse sentido, para comprovar as hipóteses levantadas, um ensaio foi realizado envolvendo o Cu_2O em condições óxicas e anóxicas, sob as mesmas condições descritas para as NPs Cu (Figura 9).

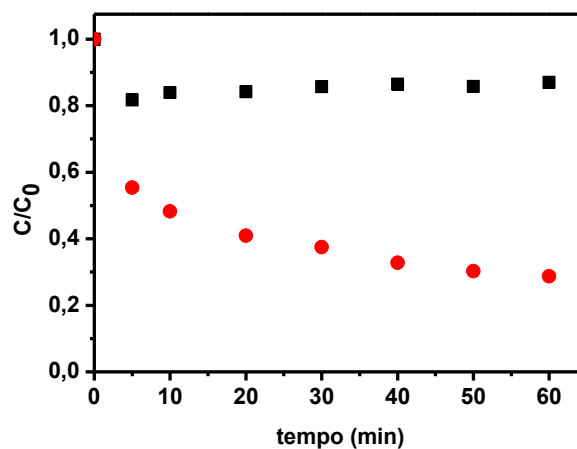


Figura 9. Efeito de Cu_2O na degradação de CIP sob condições óxicas (●) e anóxicas (■). Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,7$; dose de $\text{Cu}_2\text{O} = 0,64 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Foi possível averiguar que o sistema envolvendo Cu_2O é muito semelhante ao observado para as NPs Cu, comprovando que as espécies de Cu(I) são muito importantes no processo. Outro ponto importante, que sustenta as hipóteses levantadas, é que o perfil dos cromatogramas obtidos para Cu_2O e NPs Cu, (Figura 8b) é muito similar. Observa-se que a quantidade de subprodutos, obtidos após 120 minutos de reação, para os materiais são iguais e apresentam mesmo tempo de retenção.

3.4. Efeito da concentração inicial de ciprofloxacina

A degradação da CIP foi estudada alterando a sua concentração inicial de 10 a 40 mg L^{-1} . Como pode ser visto na Figura 10a, embora a eficiência de degradação seja praticamente a mesma quando se variou a concentração da CIP (aproximadamente 100%), a velocidade da reação é fortemente influenciada por esse parâmetro (Figura 10b).

Curvas cinéticas foram construídas e os dados foram ajustados ao modelo de pseudo primeira ordem. A qualidade dos ajustes foi averiguada pelo coeficiente de determinação, que foram superiores a 0,99, exceto para 10 mg L^{-1} (0,9884). Com o aumento da concentração inicial de 10 para 40 mg L^{-1} o k_{obs} diminui de 0,0449 para 0,0299 min^{-1} . Esse fenômeno ocorre porque o excesso de moléculas de CIP pode bloquear a superfície da nanopartícula, inibindo reações redox necessárias para formação do radical hidroxila [41].

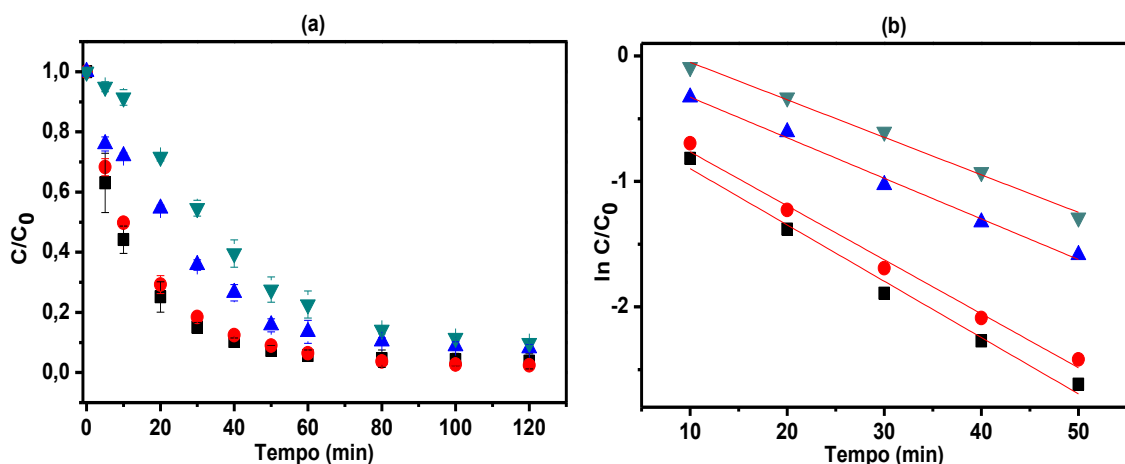


Figura 10. (a) Efeito da concentração inicial de CIP na degradação por NPs Cu. (b) Cinética de degradação de CIP para diferentes concentrações. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3,5$; dose NPs Cu = 1 g L^{-1} ; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) 10 mg L^{-1} , (●) 20 mg L^{-1} , (▲) 30 mg L^{-1} e (▼) 40 mg L^{-1} .

3.5. Efeito da dose de nanopartículas na degradação de ciprofloxacina

A influência da dose de nanopartículas de Cu(0) sobre a degradação de CIP foi avaliada de $0,25$ a $1,25 \text{ g L}^{-1}$. A eficiência de degradação teve aumento de aproximadamente 80% para 100%, quando se aumentou a dose de $0,25$ para $1,25 \text{ g L}^{-1}$. As curvas cinéticas obtidas podem ser visualizadas na Figura 11a. Como apresentado na Figura 11b, há uma relação linear entre a dose e as constantes cinéticas, k_{obs} ($R^2 = 0,9857$). Isso ocorre, pois o acréscimo de NPs Cu faz com que haja mais sítios ativos disponíveis [42]. De acordo com a literatura, o aumento da constante cinética é atribuído à alta capacidade de produção de Cu(I) e H_2O_2 , necessários para formação do radical hidroxila [29]. Peng *et al.* [43] encontraram resultados similares ao avaliar NPs Cu/ H_2O_2 na degradação de ácido benzoico.

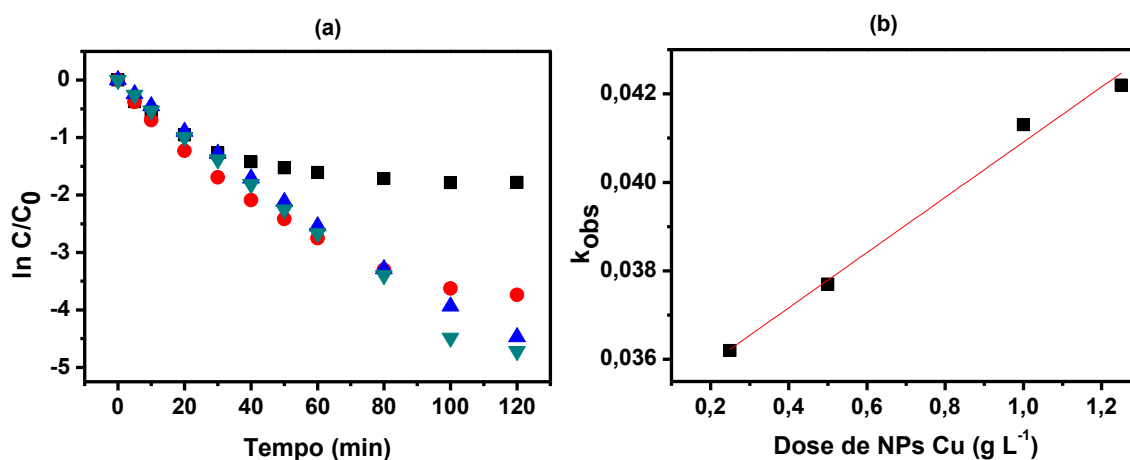


Figura 11. (a). Cinética de degradação de CIP para diferentes doses de NPs Cu. (b) k_{obs} versus dose. Condições experimentais: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,7$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) $0,25 \text{ g L}^{-1}$, (●) $0,50 \text{ g L}^{-1}$, (▲) $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e (▼) $1,25 \text{ g L}^{-1}$.

3.6. Efeito do pH inicial

O efeito do pH inicial foi avaliado no sistema de degradação da CIP pelas NPs Cu. Nesse sentido, foram avaliados os sistemas sem e com ajuste de pH. Os valores de pH investigados foram 3,7 (sem ajuste); 4,0; 6,0 e 8,0. Os resultados são mostrados na Figura 11a.

Em pH 3,7, com apenas 30 minutos de reação, 81,6 % do fármaco é degradado. Enquanto que para o pH 4 são necessários 50 minutos para degradar 83,9%. Resultados semelhantes foram obtidos na literatura. Wen *et al.* [29] verificaram que as nanopartículas de Cu^0 em meio ácido são mais eficientes na degradação de dietil ftalato. Os autores constataram que o radical hidroxila é responsável pela degradação, sendo produzido via reação do tipo *Fenton-like* entre Cu(I) e H_2O_2 gerados *in situ*.

Em pH 6, nos 20 minutos iniciais de reação há uma redução de 45,5% na concentração inicial de CIP, que se mantém até 120 minutos. A baixa eficiência de degradação neste valor de pH pode estar relacionada à passivação das NPs Cu por Cu(OH)_2 . Resultados semelhantes foram relatados na literatura. Wen *et al.* [29] obtiveram resultados similares ao utilizar NPs Cu para degradar dietil ftalato. Com o aumento do valor de pH inicial para 5,8 a capacidade de degradação diminuiu e apenas 18,2 % de dietil

ftalato foi degradado após 180 minutos de reação. Peng *et al.* [43] também constataram a redução da porcentagem de degradação do ácido benzoico empregando NPs Cu/ H₂O₂. O aumento do pH inicial de 2,5 para 6,0 reduziu a eficiência de degradação de 87,9% para 12,6%.

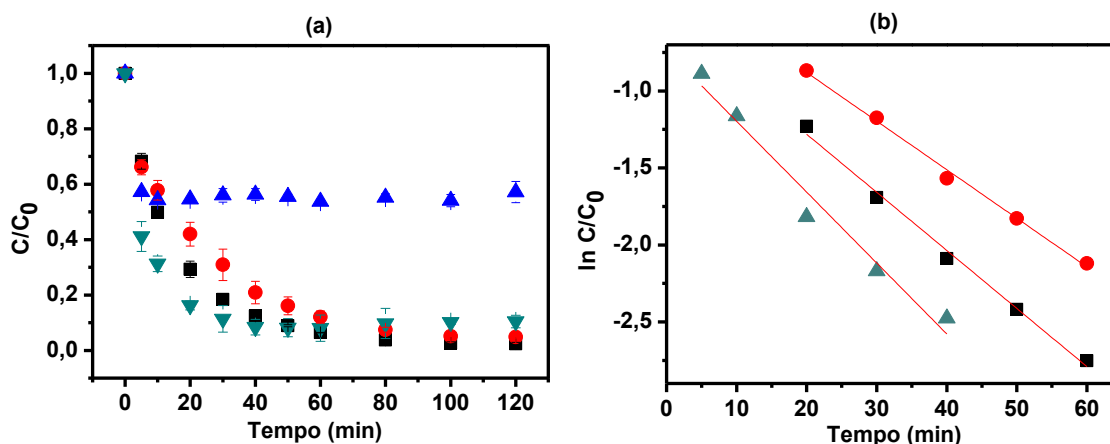


Figura 12. (a) Efeito do pH inicial de CIP na degradação por NPs Cu. (b) Cinética de degradação de CIP para diferentes valores de pH. Condições experimentais: [CIP]₀ = 20 mg L⁻¹; dose NPs Cu= 0,5 g L⁻¹; T = 22° C. (■) pH 3,7, (●) pH 4,0, (▲) pH 6,0 e (▼) 8,0.

As curvas cinéticas são mostradas na Figura 11b. A qualidade dos ajustes foi avaliada pelos coeficientes de determinação, que foram satisfatórios (>0,99, exceto para pH 8,0 que foi 0,9740). Pode-se observar que há redução na velocidade de reação de 0,0377 (pH 3,7) para 0,0316 min⁻¹ (4,0), exceto para pH 8,0. Em pH 6,0 ocorre um envenenamento da partícula, mostrando uma remoção de apenas 40%. Entretanto, observa-se que a cinética de reação é mais rápida em pH 8,0 (0,0461 min⁻¹).

Em pH 8,0 a remoção de CIP é de 88,6 % em 20 minutos, mantendo-se neste valor até o final da reação. No entanto, picos de baixa intensidade não foram observados no cromatograma. Este fato indica que a remoção de CIP neste pH, possivelmente, não ocorre somente por degradação, mas outro processo pode estar ocorrendo. Para valores de pH superiores a 8,0, a remoção de CIP pode ocorrer por adsorção e/ou coprecipitação. As NPs Cu oxidadas liberam cobre para solução que precipitam rapidamente na forma de hidroxocomplexos.

Assim, a hipótese parece envolver dois mecanismos, degradação e remoção via adsorção e/ou precipitação. Enquanto os hidroxocomplexos são formados, uma parcela das moléculas é degradada. Quando a superfície das NPs Cu é completamente passivada, as moléculas de CIP passam a ser adsorvidas. As moléculas adsorvidas formam uma camada na superfície das NPs Cu e diminui sua capacidade de adsorção.

Para investigar o mecanismo de adsorção em pH 8, foi realizada a degradação de CIP em atmosfera anóxica e com adição de TBA. Como mostra a Figura 13 não houve diferença significativa quanto à eficiência de remoção nas condições anóxica e óxica e entre a presença ou ausência de TBA. Por meio de ensaios de dessorção da CIP das NPs o fármaco foi recuperado, confirmando o processo de adsorção.

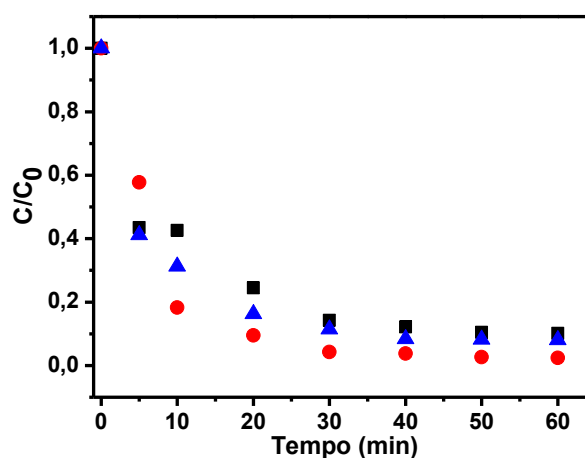


Figura 13. Efeito da atmosfera (▲) óxica (■) anóxica e (●) adição de TBA na degradação de CIP pelas NPs Cu. Condições experimentais: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[TBA] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 8,0$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.7. Efeito da temperatura

O aumento da temperatura favorece a cinética de degradação da CIP como mostrado na Figura 14a. As constantes de velocidade (k_{obs}) calculado para 12, 22, 30 e 40 °C foram 0,0138, 0,0377, 0,0514 e 0,0608 min^{-1} , respectivamente. A eficiência de degradação cresce com o aumento da temperatura. Este comportamento sugere que o aumento da mobilidade das moléculas de CIP da fase líquida para a superfície das nanopartículas é proporcional ao

aumento de temperatura [44]. Como apresentado na Figura 14b, há uma relação exponencial entre a temperatura e as constantes cinéticas, k_{obs} ($R^2=0,998$).

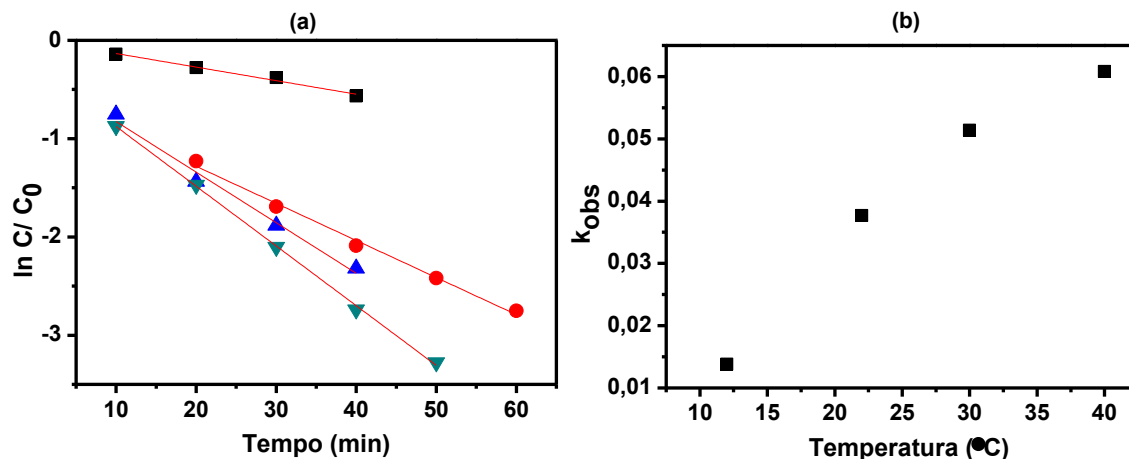


Figura 14. (a) Efeito da temperatura de CIP na degradação por NPs Cu. Condições experimentais: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,5$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$. (■) 12 °C, (●) 22 °C, (▲) 30 °C e (▼) 40 °C.

Souza *et al.* [45] observaram resultado similar no sistema envolvendo a redução de compostos nitroaromáticos por NPs Cu suportadas em filme de quitosana.

3.8. Efeito da adição de ânions

Os ânions Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} são constituintes comuns de águas subterrâneas e podem ser introduzidos no meio reacional por meio da adição de ácido clorídrico, nítrico ou sulfúrico para ajuste do pH [46]. Desta forma, é importante avaliar a influência destes ânions no processo de degradação de contaminantes. Na Figura 15a é mostrado o efeito desses ânions, na concentração de 1 mmol L^{-1} adicionados na forma de Na_2SO_4 , NaNO_3 e NaCl , sobre a degradação de CIP. Foram selecionados os sais de sódio porque o íon sódio é inerte no sistema.

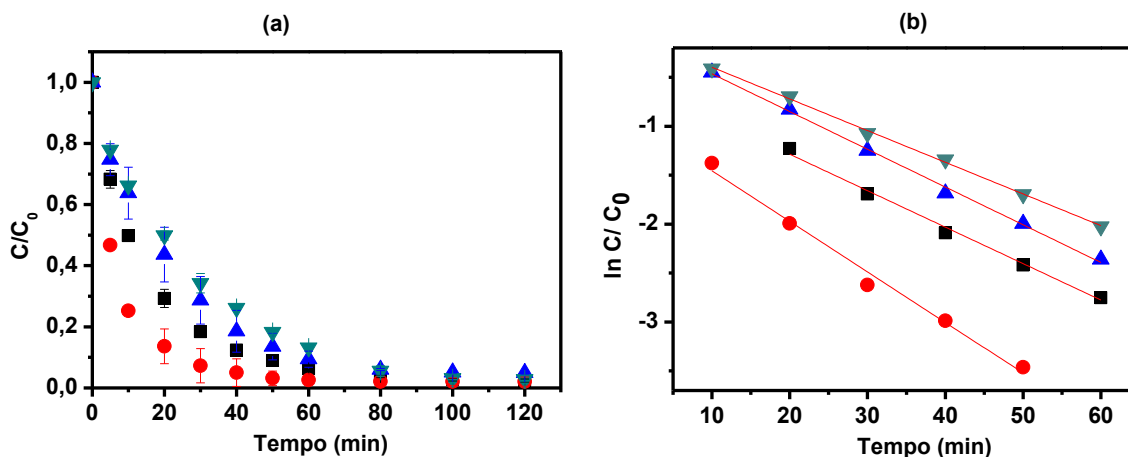


Figura 15. (a) Efeito da adição de ânions na degradação de CIP por NPs Cu. (b) Cinética de degradação para diferentes ânions. Condições experimentais: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,7$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) ausência de ânions, (●) cloreto, (▲) nitrato e (▼) sulfato.

Embora a eficiência de degradação seja próxima de 100%, a presença dos íons apresentou uma diferença na velocidade (Figura 15b). Na ausência de ânions, a constante cinética foi de $0,0377 \text{ min}^{-1}$ e na presença do ânion cloreto foi de $0,0516 \text{ min}^{-1}$, indicando que a adição do ânion cloreto possui efeito positivo na degradação de CIP. Para os demais íons, nitrato e sulfato, as constantes de velocidade foram muito próximas do valor de referência, ou seja, na ausência dos ânions ($k_{obs} = 0,0385$), o que nos leva concluir que não interferem no sistema.

Wen *et al.* [29] estudaram o efeito do íon cloreto na degradação de dietil ftalato por nanopartículas de Cu(0). O íon cloreto acelera a reação de degradação, pois estabiliza o Cu(I) e evita a oxidação a Cu(II). O Cu(I) pode reagir com o H_2O_2 *in situ* e O_2 formando os radicais hidroxila e superóxido, respectivamente. Entretanto, os estudos relatam que a presença de ânions diminui a reatividade das nanopartículas, pois competem com os contaminantes por sítios ativos e espécies radicalares [47,48].

O mecanismo pelo qual o cloreto aumenta o k_{obs} é pouco conhecido. Algumas hipóteses específicas para o íon cloreto podem ser aplicadas neste estudo. O Cl^- pode reagir com as espécies geradas *in situ* Cu(I) ou H_2O_2 . A reação com Cu(I) evita a oxidação a

Cu(II) e com H_2O_2 produz espécies reativas que mudam o caminho da reação entre a CIP e o radical hidroxila favorecendo a cinética de reação.

3.9. Reuso das NPs Cu

A capacidade de reuso das NPs Cu foi investigada recuperando-as do sistema reacional por filtração e reutilizando-as na reação seguinte. A eficiência de degradação reduziu de 97,6 para 75,1% (Figura 16).

Para avaliar a estabilidade das NPs Cu, foram realizadas medidas de difração de Raios X do material após a reação. Na Figura 5b, página 69, é mostrado o difratograma, que apresenta picos referentes à Cu_2O . Portanto, a redução na eficiência das NPs Cu na reutilização pode estar relacionada à conversão de $\text{Cu}(0)$ para a forma de óxido. Além da formação de óxidos, a aglomeração das nanopartículas e a diminuição da área superficial também foi relatado por Raut *et al.* [24] como causas da redução da eficiência ao empregar nanopartículas de Cu^0 na descloração de monoaromáticos.

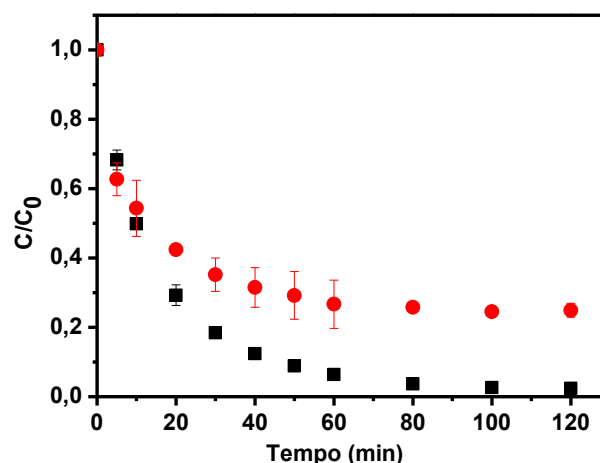


Figura 16. Reutilização das NPs Cu. Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,7$; dose NPs Cu = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) NPs Cu recém-preparadas e (●) NPs Cu recicladas.

3.10. Remoção do cobre residual

A oxidação das NPs Cu durante a degradação produz óxido cuproso e íons que permanecem solúveis após a reação. A presença de cobre em solução aquosa consiste em

uma preocupação ambiental, devido à sua toxicidade. Desta forma, a concentração de íons cobre em solução aquosa foi determinada por EAA, obtendo-se uma concentração de 50,30 mg L⁻¹ de cobre total, após 120 minutos de reação.

Para recuperação do cobre podem ser utilizados diferentes métodos como precipitação química, adsorção, nanofiltração, flotação e tratamento eletroquímico [49]. Neste trabalho, optou-se por realizar a precipitação química por ser uma técnica simples e de baixo custo. Dessa forma, após a reação, o sistema foi centrifugado e o pH do sobrenadante foi ajustado para 8,8 com adição de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Após precipitação, a concentração de cobre foi determinada por AAS, sendo de 1,05 mg L⁻¹, que é um valor aceitável pela Resolução CONAMA 430/2011, para descarte de cobre em efluentes [50].

3.11. Elucidação dos principais produtos de degradação por Espectrometria de Massas

Foram realizadas medidas de Espectrometria de Massas para determinação dos produtos de degradação da CIP. Na Figura 17 é mostrado o ESI(+)-MS de uma solução aquosa de CIP antes e após a degradação por NPs Cu.

O íon m/z 332 ($[M + H]^+$) é predominante e corresponde ao íon pseudo-molecular da CIP (Figura 17a). Após 60 minutos de reação observa-se a diminuição da intensidade do íon m/z 332 e o surgimento de íons adicionais de m/z 274, 318 e 362 (Figura 17b). Na Figura 17c, observa-se que após 120 minutos de reação a intensidade dos íons de m/z 274, 318 e 362 diminuíram, comprovando que estes íons são os produtos primários de degradação. A redução da intensidade pode estar relacionada à formação de outras moléculas a partir dos produtos primários.

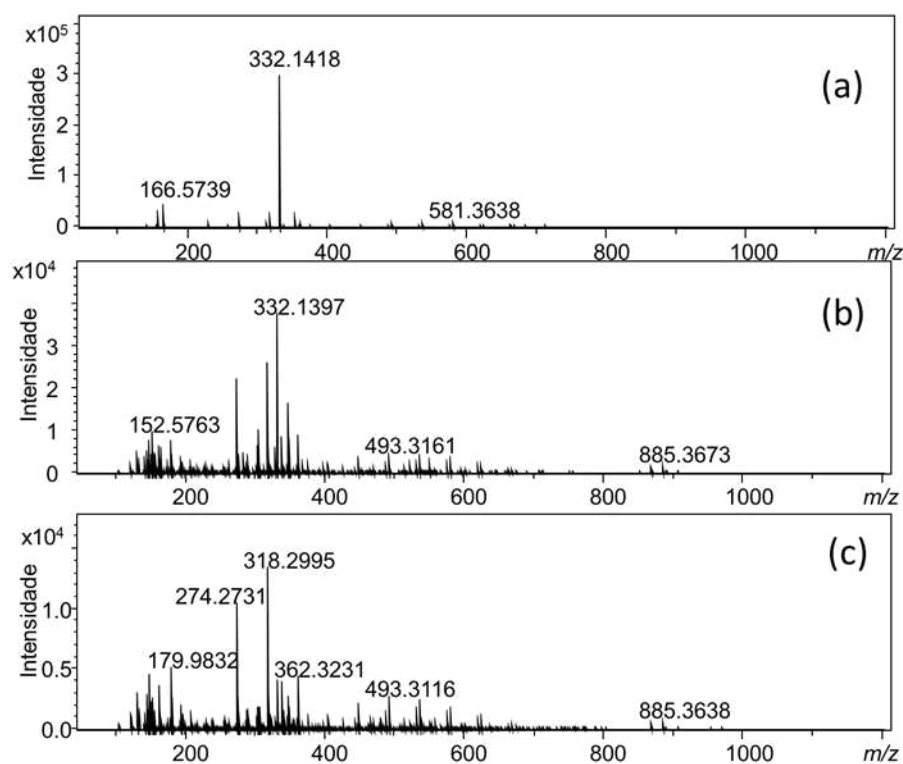


Figura 17. Espectros ESI(+)-MS obtidos a partir de alíquotas da reação de degradação da CIP promovida pelo sistema NPs Cu. (a) Solução padrão; (b) 60 min; (c) 120 min de reação.

Na Figura 18 é apresentada uma proposta de estrutura para os íons em m/z 362 e 318. A proposta inicial de estrutura para o íon de m/z 362 ocorre da adição de hidroxilas ao anel quinolônico e da substituição do átomo de flúor pela hidroxila. Estrutura similar foi descrita por An *et al.* [51] e Yahya *et al.* [52] como um dos produtos de degradação da CIP obtidos por fotocálise heterogênea e por eletro-fenton, respectivamente. Para a formação do íon de m/z 318 ocorrem reações de desfluoração, hidroxilação e descarboxilação. Wetzstein *et al.* [53] descreveram estrutura similar para um dos metabólitos da degradação de CIP pelo fungo *Gloeophyllum striatum*.

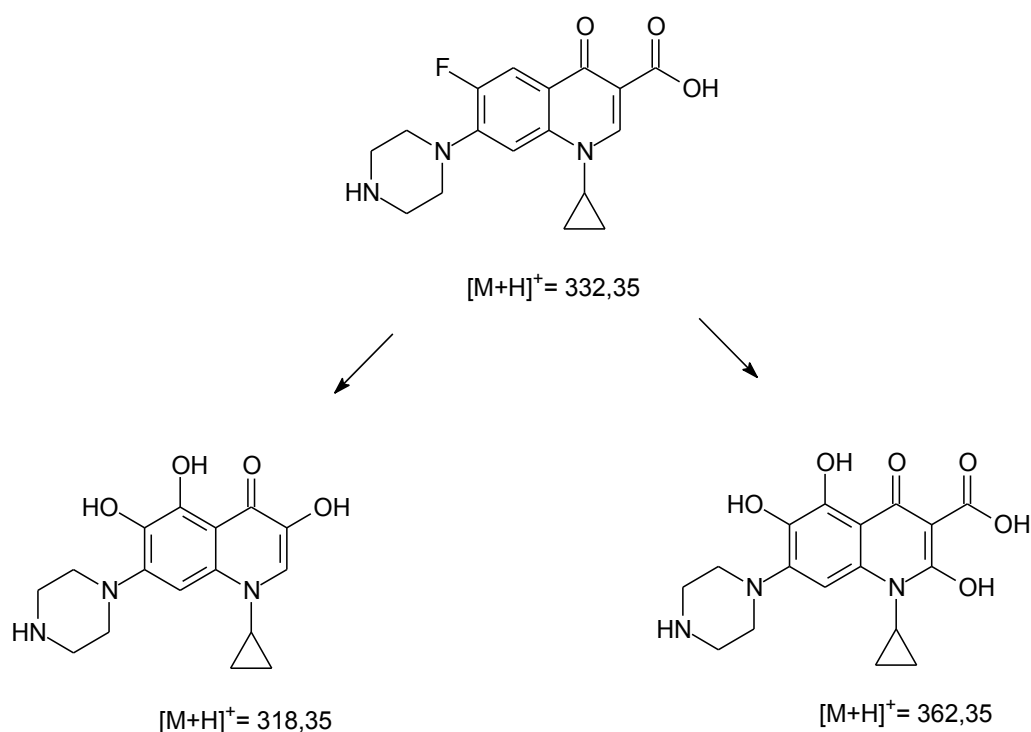


Figura 18. Proposta dos produtos de degradação de CIP de m/z 362 e 318 por NPs Cu em condições ácidas.

3.12. Avaliação da atividade antimicrobiana dos subprodutos de degradação da CIP

A CIP é usada para combater bactérias Gram-negativas (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella spp.*, *Shigella spp.*, *Moraxella catarrhalis*, *Haemophilus spp.*) e Gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) [54]. O mecanismo de ação da CIP consiste na inibição das enzimas DNA-girase e topoisomerase IV [55]. Neste estudo, após submeter à CIP a reação com NPs Cu, foi avaliada a atividade antimicrobiana dos subprodutos gerados durante a degradação, usando as bactérias *Staphylococcus aureus* (Gram positiva) e *Escherichia coli* (Gram negativa). Na Tabela 2 é mostrado que os subprodutos apresentam atividade antimicrobiana três vezes menor que a CIP para *Staphylococcus aureus*, enquanto para *Escherichia coli*, os subprodutos mantem efeito inibitório semelhante ao apresentado pela CIP. Os estudos controle com resíduos de NPs Cu e Cu(II) mostram que a concentração de cobre após a degradação não possui efeito inibitório sobre a atividade antimicrobiana.

Tabela 2. Concentração inibitória mínima ($\mu\text{g mL}^{-1}$) de CIP e subprodutos sobre o crescimento das bactérias

Bactéria	NPs Cu	CuSO ₄	CIP	Subprodutos
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213	-	-	0,39	1,25
<i>Escherichia coli</i> ATCC 29214	-	-	0,012	0,019

- Não inibiu o crescimento nas concentrações testadas ($2,5$ a $0,0097 \mu\text{g mL}^{-1}$)

3.13. Avaliação da ecotoxicidade dos subprodutos da degradação da CIP

Na Tabela 3 é mostrado que o subproduto 1 ($m/z = 362,35$) apresenta menor toxicidade aguda para os três organismos em comparação com a CIP. Enquanto o subproduto 2 ($m/z = 318,35$) apresenta maior toxicidade. Em relação à toxicidade crônica o subproduto 1 apresentou menor toxicidade comparado a CIP. O subproduto 2 mostrou-se mais tóxico para os três organismos.

Tabela 3. Toxicidade aguda e crônica da CIP e seus subprodutos de degradação

Organismos	Toxicidade aguda (mg L^{-1})			Toxicidade crônica (mg L^{-1})		
	CIP	Subp. 1	Subp. 2	CIP	Subp. 1	Subp. 2
Peixe	$1,31 \times 10^4$	$5,20 \times 10^5$	$2,12 \times 10^3$	$1,55 \times 10^4$	$2,45 \times 10^5$	283
Daphnia	$1,24 \times 10^3$	$3,12 \times 10^4$	192	81,3	$1,32 \times 10^3$	12,1
Alga	$1,62 \times 10^3$	$1,00 \times 10^5$	272	455	$2,03 \times 10^4$	74,2

A toxicidade do subproduto 2 foi avaliada com base nos critérios estabelecidos pela União Europeia e Diretrizes Chinesas de avaliação de riscos para novas substâncias químicas, que apresentam altos riscos para poluentes-alvo com menor valor (mg L^{-1}) de toxicidade aguda e crônica (Tabela 4) [35].

Tabela 4. Classificação das toxicidades aguda e crônica (mg L^{-1})

Classificação	Toxicidade aguda	Toxicidade crônica
Não prejudicial	$\text{CL}_{50} > 100$ ou $\text{CE}_{50} > 100$	$\text{ChV} > 10$
Prejudicial	$10 < \text{CL}_{50} < 100$ ou $10 < \text{CE}_{50} < 100$	$1 < \text{ChV} < 10$
Tóxico	$1 < \text{CL}_{50} < 10$ ou $1 < \text{CE}_{50} < 10$	$0,1 < \text{ChV} < 1$
Muito tóxico	$\text{LC}_{50} < 1$ ou $\text{CE}_{50} < 1$	$\text{ChV} < 0,1$

Portanto, os valores de CL_{50} / CE_{50} superiores a 100 mg L^{-1} e ChV superiores a 10 mg L^{-1} classifica as toxicidades aguda e crônica do subproduto 2 para os três organismos como não prejudicial.

4. CONCLUSÕES

O presente estudo mostra que as NPs Cu podem ser utilizadas com eficiência na degradação de CIP. O processo de degradação mostrou-se favorável em condições óxicas, indicando que a reação exige a presença de oxigênio para formação de espécies reativas. Também foi possível verificar que são geradas espécies radicalares de oxigênio e que a participação do Cu(I) no processo é fundamental. Tais processos são favorecidos em condições ácidas (pH igual a 3,7). Em condições básicas, o fenômeno de adsorção e/ou coprecipitação parece ser o mecanismo principal envolvido no processo. A cinética de degradação da CIP diminui com o aumento da concentração inicial, entretanto, o aumento da dose e temperatura favorece a reação de degradação. O ânion cloreto contribuiu para o aumento da reatividade das NPs Cu, enquanto o ânion sulfato apresentou efeito inibitório no processo de degradação. A reutilização das NPs Cu mostrou redução na eficiência de degradação, devido à passivação da superfície ativa pela formação de óxido cuproso. A partir da análise por ESI(+)MS, duas estruturas dos produtos de degradação foram propostas com base em reações de hidroxilação, desfluoração e descarboxilação. A avaliação da toxicidade mostrou que a mistura de subprodutos apresentou atividade antimicrobiana três vezes menor em comparação com a CIP para *Staphylococcus aureus*, enquanto para *Escherichia coli*, os subprodutos mantiveram efeito inibitório semelhante ao apresentado pela CIP. Enquanto a toxicidade estimada para os dois subprodutos de degradação mostrou que o subproduto de m/z 318,35 é mais tóxico que a CIP para peixes, daphnia e algas. As NPs Cu mostraram-se eficientes na degradação de CIP, sendo um material promissor para aplicações práticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Periša, I. Škoric, and S. Babic, "Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media," *Chemosphere* **91**, 1635–1642 (2013).
2. X. Van Doorslaer, J. Dewulf, H. Van Langenhove, and K. Demeestere, "Fluoroquinolone antibiotics : An emerging class of environmental micropollutants," *Sci. Total Environ.* **500–501**, 250–269 (2014).
3. L. S. Redgrave, S. B. Sutton, M. A. Webber, and L. J. V Piddock, "Fluoroquinolone resistance : mechanisms , impact on bacteria , and role in evolutionary success," *Trends Microbiol.* **22**(8), 438–445 (2014).
4. A. Almeida, S. Duarte, R. Nunes, H. Rocha, A. Pena, and L. Meisel, "Human and Veterinary Antibiotics Used in Portugal—A Ranking for Ecosurveillance," *Toxics* **2**(1), 188–225 (2014).
5. V. Maria, F. Frade, M. Dias, A. Carlos, S. Costa, M. Sergio, and A. Palma, "Environmental contamination by fluoroquinolones," *Brazilian J. Pharm. Sci.* **50**(1), 41–54 (2014).
6. R. Gothwal and T. Shashidhar, "Occurrence of High Levels of Fluoroquinolones in Aquatic Environment due to Effluent Discharges from Bulk Drug Manufacturers," *J. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste* 1–8 (2016).
7. K. Ikehata, N. J. Naghashkar, M. G. El-din, K. Ikehata, N. J. Naghashkar, and M. G. El-din, "Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes : A Review," *Ozone Sci. e Eng.* **9512**(February), 353–414 (2017).
8. F. Adachi, A. Yamamoto, K. Takakura, and R. Kawahara, "Occurrence of fluoroquinolones and fluoroquinolone-resistance genes in the aquatic environment," *Sci. Total Environ.* **444**, 508–514 (2013).

9. John J Hawkshead, "Hospital Wastewater Containing Pharmaceutically Active Compounds and Drug-Resistant Organisms : A Source of Environmental Toxicity and Increased Antibiotic Resistance," *J. Residuals Sci. e Technol.* **5**(2), 51–60 (2008).
10. O. Jérôme, G. Bricheux, A. Togola, J. L. Bonnet, F. Donnadiou-bernard, L. Nakusi, C. Forestier, and O. Traore, "Ciprofloxacin residue and antibiotic-resistant bio film bacteria in hospital effluent," *Environ. Pollut.* **214**, 635–645 (2016).
11. M. E. Roca, M. Baschini, and K. Sapag, "Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite," *Appl. Clay Sci.* **114**, 69–76 (2015).
12. Y. Zhuang, F. Yu, and J. Ma, "Enhanced Adsorption and Removal of Ciprofloxacin on Regenerable Long TiO₂ Nanotube / Graphene Oxide Hydrogel Adsorbents," *J. Nanomater.* **2015**, 1–8 (2015).
13. A. Hassani, A. Khataee, and S. Karaca, "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling," *Journal Mol. Catal. A Chem.* **409**, 149–161 (2015).
14. A. Salma, S. Thoröe-Boveleth, T. C. Schmidt, and J. Tuerk, "Dependence of transformation product formation on pH during photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin," *J. Hazard. Mater.* **313**, 49–59 (2016).
15. Z. Guo, S. Zhu, Y. Zhao, H. Cao, and F. Liu, "Radiolytic decomposition of ciprofloxacin using γ irradiation in aqueous solution," *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 15772–15780 (2015).
16. M. Sayed, M. Ismail, S. Khan, S. Tabassum, and H. M. Khan, "Degradation of Ciprofloxacin in water by Advanced Oxidation Process: Kinetics Study, Influencing Parameters and Degradation Pathways," *Environ. Technol.* **3330**(July 2015), 1–35 (2015).

17. Z. Diao, X. Xu, D. Jiang, G. Li, J. Liu, and L. Kong, "Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin with FeS₂/ SiO₂ microspheres as heterogeneous Fenton catalyst : Kinetics , reaction pathways and mechanism," *J. Hazard. Mater.* **327**, 108–115 (2017).
18. S. E. H. Hossein Arfaenia, Bahman Ramavandi, Kiomars Sharafi, "Reductive degradation of ciprofloxacin in aqueous using nanoscale," *Int. J. Pharm. Technol.* **8**(2), 13125–13136 (2016).
19. J. A. L. Perini, B. F. Silva, and R. F. P. Nogueira, "Zero-valent iron mediated degradation of ciprofloxacin – Assessment of adsorption , operational parameters and degradation products," *Chemosphere* **117**, 345–352 (2014).
20. P. Li, Y. Song, S. Wang, Z. Tao, S. Yu, and Y. Liu, "Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation," *Ultrason. - Sonochemistry* **22**, 132–138 (2015).
21. C.-C. Huang, S.-L. Lo, and H.-L. Lien, "Synergistic effect of zero-valent copper nanoparticles on dichloromethane degradation by vitamin B12 under reducing condition," *Chem. Eng. J.* **219**, 311–318 (2013).
22. C. J. Lin, S. Lo, and Y. H. Liou, "Degradation of aqueous carbon tetrachloride by nanoscale zerovalent copper on a cation resin," *Chemosphere* **59**, 1299–1307 (2005).
23. Y. H. Liou, S. L. Lo, and C. J. Lin, "Size effect in reactivity of copper nanoparticles to carbon tetrachloride degradation," *Water Res.* **41**, 1705–1712 (2007).
24. S. S. Raut, S. P. Kamble, and P. S. Kulkarni, "Efficacy of zero-valent copper (Cu⁰) nanoparticles and reducing agents for dechlorination of mono chloroaromatics," *Chemosphere* **159**, 359–366 (2016).
25. A. D. Bokare and W. Choi, "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes," *J. Hazard. Mater.* **275**, 121–135 (2014).
26. J. I. Nieto-juarez, K. Pierzchla, A. Sienkiewicz, and T. Kohn, "Inactivation of MS2

-
- coliphage in Fenton and Fenton-like systems : role of transition metals , hydrogen peroxide and sunlight," *Environ. Sci. Technol.* **44**(9), 3351–3356 (2010).
27. J. Duan, H. Zhu, F. Xu, and J. Zhao, "A new approach to 4-chlorophenol dechlorination on monometallic copper compared to its Cu/Fe bimetallic system," *Chem. Eng. J.* **304**, 282–288 (2016).
 28. T. Kamal, S. Bahadar, and A. M. Asiri, "Synthesis of zero-valent Cu nanoparticles in the chitosan coating layer on cellulose microfibrils: evaluation of azo dyes catalytic reduction," *Cellulose* **23**(3), 1911–1923 (2016).
 29. G. Wen, S. Wang, J. Ma, T. Huang, and Z. Liu, "Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition," *J. Hazard. Mater.* **275**, 193–199 (2014).
 30. Y. Zhang, J. Fan, B. Yang, W. Huang, and L. Ma, "Copper - catalyzed activation of molecular oxygen for oxidative destruction of acetaminophen : The mechanism and superoxide- mediated cycling of copper species," *Chemosphere* **166**, 89–95 (2017).
 31. G. Dong, Z. Ai, and L. Zhang, "Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH : Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals," *Water Res.* **66**, 22–30 (2014).
 32. D. P. Chattopadhyay and B. H. Patel, "Preparation , Characterization and Stabilization of Nano- sized Copper Particles," *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.* **9**(1), 1–8 (2012).
 33. S. Mondini, A. M. Ferreti, A. Puglisi, and A. Ponti, "PEBBLES and PEBBLEJUGGLER: software for accurate, unbiased, and fast measurement and analysis of nanoparticle morphology from transmission electron microscopy (TEM) micrographs," *Nanoscale* **4**, 5356–5372 (2012).
 34. "ECOSAR, 2014. <http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/21ecosar.htm>," (n.d.).
 35. Y. Gao, T. An, Y. Ji, G. Li, and C. Zhao, "Eco-toxicity and human estrogenic

-
- exposure risks from ·OH-initiated photochemical transformation of four phthalates in water: A computational study," *Environ. Pollut.* **206**, 510–517 (2015).
36. N. S. Shah, A. D. Rizwan, J. A. Khan, M. Sayed, Z. U. H. Khan, B. Murtaza, J. Iqbal, S. U. Din, M. Imran, M. Nadeem, A. H. Al-Muhtaseb, N. Muhammad, H. M. Khan, M. Ghauri, and G. Zaman, "Toxicities, kinetics and degradation pathways investigation of ciprofloxacin degradation using iron-mediated H₂O₂ based advanced oxidation processes," *Process Saf. Environ. Prot.* **117**, 473–482 (2018).
37. M. Ribani, C. B. G. Bottoli, C. H. Collins, I. C. S. Jardim, and L. F. C. Melo, "Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos," *Quim. Nova* **27**(5), 771–780 (2004).
38. R. M. Esteban, H. Meyer, J. Kim, C. Gemel, R. A. Fischer, and C. Janiak, "Comparative Synthesis of Cu and Cu₂O Nanoparticles from Different Copper Precursors in an Ionic Liquid or Propylene Carbonate," *Eur. J. Inorg. Chem.* 2106–2113 (2016).
39. C.-C. Huang, S.-L. Lo, and H.-L. Lien, "Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant," *Chem. Eng. J.* **203**, 95–100 (2012).
40. G. V Buxton, C. L. Greenstock, P. W. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (·OH/·O-) in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**(2), 513–886 (1988).
41. L. Sun, H. Song, Q. Li, and A. Li, "Fe/Cu bimetallic catalysis for reductive degradation of nitrobenzene under oxic conditions," *Chem. Eng. J.* **283**, 366–374 (2016).
42. Y. He, J. Gao, F. Feng, C. Liu, Y. Peng, and S. Wang, "The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron," *Chem. Eng. J.* **179**, 8–18 (2012).
-

-
43. P. Zhou, J. Zhang, Y. Zhang, J. Liang, Y. Liu, B. Liu, and W. Zhang, "Activation of hydrogen peroxide during the corrosion of nanoscale zero valent copper in acidic solution," *J. Mol. Catal. A Chem.* **424**, 115–120 (2016).
 44. X. Weng, Q. Sun, S. Lin, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, "Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles," *Chemosphere* **103**, 80–85 (2014).
 45. J. F. De Souza, G. T. Silva, and A. R. Fajardo, "Chitosan-based film supported copper nanoparticles : A potential and reusable catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds," *Carbohydr. Polym.* **161**, 187–196 (2017).
 46. Y. Liu, A. Zhou, Y. Gan, and X. Li, "Effects of inorganic anions on carbon isotope fractionation during Fenton-like degradation of trichloroethene," *J. Hazard. Mater.* **308**, 187–191 (2016).
 47. L. Fink, I. Dror, and B. Berkowitz, "Enrofloxacin oxidative degradation facilitated by metal oxide nanoparticles," *Chemosphere* **86**(2), 144–149 (2012).
 48. D. O. Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, and C. Kocur, "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation," *Adv. Water Resour.* **51**, 104–122 (2013).
 49. F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review," *J. Environ. Manage.* **92**, 407–418 (2011).
 50. BRASIL, "Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011," *Diário Of. da União* 89 (2011).
 51. T. An, H. Yang, G. Li, W. Song, W. J. Cooper, and X. Nie, "Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water," *Appl. Catal. B Environ.* **94**, 288–294 (2010).
 52. M. S. Yahya, N. Oturan, K. El Kacemi, M. El Karbane, C. T. Aravindakumar, and M. A. Oturan, "Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by

- electro-fenton process : Kinetics and oxidation products," *Chemosphere* **117**, 447–454 (2014).
53. H. Wetzstein, M. Stadler, H. Tichy, A. Dalhoff, and W. Karl, "Degradation of Ciprofloxacin by Basidiomycetes and Identification of Metabolites Generated by the Brown Rot Fungus *Gloeophyllum striatum*," *Applied Environ. Microbiol.* **65**(4), 1556–1563 (1999).
54. R. Davis, A. Markham, and J. A. Balfour, "Ciprofloxacin: An Updated Review of its Pharmacology , Therapeutic Efficacy Ciprofloxacin," *Drug Eval.* **51**(6), 1019–1074 (1996).
55. G. G. Zhanel, K. Ennis, L. Vercaigne, A. Walkty, A. S. Gin, J. Embil, H. Smith, and D. J. Hoban, "Fluoroquinolones Focus on Respiratory Tract Infections," **62**(1), 13–59 (2002).

CAPÍTULO III**ESTUDO DA REATIVIDADE DAS NPs Cu PARA DIFERENTES CLASSES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS****RESUMO**

Neste estudo, avaliou-se a reatividade das NPs Cu frente ao corante reativo preto 5 (RP5), o ácido pícrico (AP), o herbicida 2,4-D e o antibiótico ciprofloxacina (CIP). Provou-se que o RP5 e a CIP foram degradados de maneira oxidativa, via radicais hidroxila, com participação ativa do Cu(I) e de H₂O₂. O uso da catalase auxiliou no estudo da influência do peróxido de hidrogênio. Também foi possível verificar a degradação do RP5 por via redutiva. Por outro lado, AP teve baixa eficiência de degradação (menor que 20%) em quaisquer condições estudadas (similares às aquelas usadas para o RP5). Alta eficiência de degradação para o 2,4-D foi alcançada pela associação das NPs Cu/peróxido de hidrogênio. O modo de comportamento das NPs foi comprovado. Foi, então, estudada essa diferença de comportamento das espécies químicas a serem degradadas em relação ao comportamento das NPs, avaliando seu comportamento redox. Este estudo auxiliou na compreensão e seleção das espécies químicas que podem ser degradadas por essas NPs.

Palavras-chave: nanopartículas; cobre; degradação; corante RP5; ácido pícrico; 2,4-D.

1. INTRODUÇÃO

A importância de nanomateriais à base de cobre no auxílio à remediação ambiental já tem sido bem estabelecida [1]. Entre as aplicações, o uso de nanopartículas de cobre (NPs Cu) tem se destacado nos processos de degradação de contaminantes emergentes tais como os corantes [2,3], fármacos [4,5] e herbicidas [6]. O mecanismo de degradação envolvido, quando se emprega NPs Cu, pode ocorrer via oxidação ou redução dos grupos funcionais. Alguns estudos avaliaram a degradação de contaminantes orgânicos e investigaram o mecanismo de degradação com base no comportamento redox do Cu(0) [7,8].

Wen *et al.* [9] compararam Fe(0), Cu(0) e Al(0) na degradação de dietilftalato. A reatividade dos metais de valência zero em meio ácido e óxido foi associada ao potencial de redução. O par redox Fe(II)/Fe(0) possui potencial de redução mais negativo que Cu(I)/Cu(0). Embora o par redox Al(III)/Al(0) apresente o maior potencial de redução, não apresentou a mesma eficiência que o Fe(0). O comportamento do alumínio pode ser explicado devido aos baixos valores de pKa do alumínio, que favorecem a formação de hidroxocomplexos e à estrutura Al₂O₃, que promove uma passivação acentuada de sua superfície (e não devido ao alto potencial oxidante, como sugeriram os autores) [10].

Entretanto, para alguns contaminantes, apenas as NPs Cu não são suficientes para promover a degradação, sendo necessário a adição de um agente redutor ou oxidante. Os estudos mostram a degradação redutiva de poluentes com NPs Cu associando a adição de agentes redutores como NaBH₄ [14,15] e vitamina B₁₂ [16]. Por outro lado, outros mostram a degradação oxidativa associando as NPs Cu a H₂O₂ [17] e ânion persulfato/peroxidissulfato (S₂O₈²⁻) ou peroximonossulfato (HSO₅⁻) para formação dos radicais hidroxil e sulfato (SO₄^{•-}) [18]. As NPs Cu foram usadas na ativação de S₂O₈²⁻ e HSO₅⁻ para degradação de moléculas resistentes a degradação por NPs Cu como rodamina B [19]. Outra estratégia para aumentar a degradação oxidativa por NPs Cu é associar além de H₂O₂, ondas ultrassônicas [20]. Enquanto NPs Cu ativam o H₂O₂, a sonólise acelera a oxidação através da dispersão dos agregados e mudanças físico químicas na superfície das NPs Cu [5].

Sendo assim, faz-se necessário compreender porque adotando condições experimentais similares, as NPs Cu podem apresentar reatividade apenas para algumas

moléculas. A hipótese que o comportamento redox de moléculas auxilia na explicação dos diferentes comportamentos em relação às NPs Cu é confrontada neste trabalho. Neste contexto, investigaram-se quatro compostos com comportamento distintos em relação à degradação por NPs Cu e em relação ao comportamento redox. O corante reativo preto 5 (RP5), o ácido pícrico (AP), o herbicida 2,4-D e o antibiótico ciprofloxacina (CIP) foram usados como moléculas modelos (Figura 1).

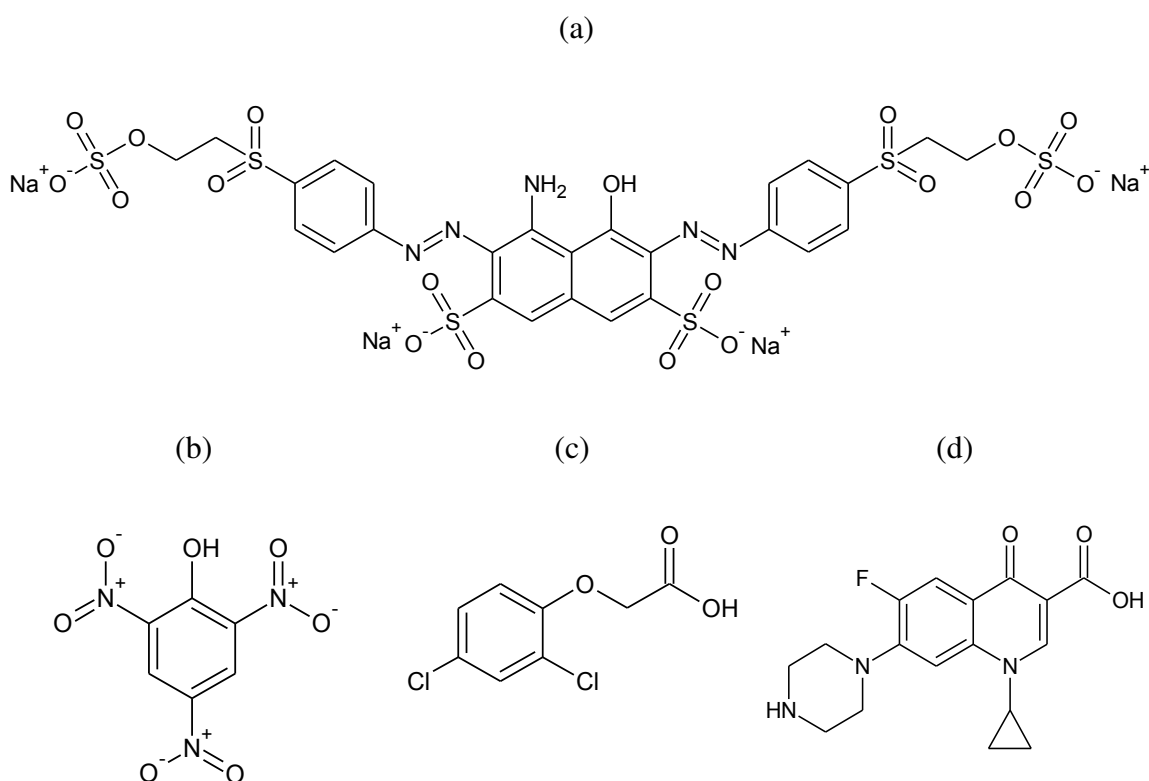


Figura 1. Estrutura química dos compostos (a) RP5, (b) AP, (c) 2,4-D e (d) CIP.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os reagentes comerciais de sulfato de cobre(II) penta-hidratado, etanol, álcool *tert*-butílico (TBA), ácido bórico foram adquiridos da Merck. O óxido de cobre (I) foi obtido da Dinâmica. O boroidreto de sódio, ácido pícrico, ciprofloxacina e a enzima catalase de fígado bovino em suspensão aquosa (10,000-40,000 UN mg⁻¹ de proteína) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O ácido acético glacial e ácido fosfórico foram adquiridos da Alphatec. O peróxido de hidrogênio foi obtido a partir da Neon e hidróxido de sódio da Impex. O corante reativo preto 5 foi fornecido pela Companhia Industrial Cataguases (Cataguases, Brasil) e o herbicida comercial 2,4-D amina obtido da Nortox[®]. As NPs Cu foram preparadas e caracterizadas conforme descrito no capítulo II, tópicos 2.2 e 2.3 página 57.

2.2. Ensaio de degradação

Os experimentos foram realizados em reatores cilíndricos de 250 mL contendo a solução do composto na concentração definida. As NPs foram adicionadas ao sistema e submetidas à agitação vigorosa e constante durante 90 minutos. Os ensaios de degradação foram conduzidos à temperatura ambiente (22 ± 1 °C) e pH entre 3,6 e 3,7. Para ajustar o pH inicial, utilizaram-se soluções de ácido acético (0,1 mol L⁻¹) e NaOH (0,1 mol L⁻¹). As alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, filtradas em membranas Millipore PTFE (poro 0,45 µm) e analisadas por Espectrofotometria de Absorção Molecular na região UV/Vis (RP5 e AP) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (2,4-D e CIP).

A influência do gás oxigênio no sistema foi avaliada por meio de experimentos em condições óxicas e anóxicas, em que o sistema foi inicialmente saturado com nitrogênio durante 5 minutos e posterior borbulhamento durante toda a reação. O mecanismo de reação foi investigado por experimentos de degradação na presença de TBA (10 mmol L⁻¹), enzima catalase (200 unidades mL⁻¹) e peróxido de hidrogênio (10 mmol L⁻¹). O efeito das espécies de cobre no mecanismo de reação foi avaliado empregando quantidades equimolares de cobre pentaidratado e óxido de cobre(I).

2.3. Caracterização eletroquímica do corante RP5, AP, 2,4-D e CIP

O corante RP5, o AP, o herbicida 2,4-D e a CIP foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 128 N Autolab (Ecochemie, Utrecht, Países Baixos) interligado a um computador pelo software GPES (versão 4.9). Os experimentos foram realizados em um sistema de três eletrodos constituído de um eletrodo de trabalho de pasta de carbono, eletrodo auxiliar de fio de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹, todos dispostos em uma célula eletroquímica convencional de 50 mL. O eletrólito suporte A foi uma solução Tampão Britton–Robinson (BR) em pH 4,0, constituído por ácido acético (0,1 mol L⁻¹), ácido bórico (0,1 mol L⁻¹) e ácido fosfórico (0,1 mol L⁻¹), e saturada com N₂. A faixa de potencial estudada para o RP5, AP e 2,4-D foi de -2 a 0 V e 0 a +2 V vs. Ag/AgCl. A velocidade de varredura foi 100 mV s⁻¹.

2.4. Métodos analíticos

A remoção do RP5 e AP foram monitoradas por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis. O equipamento utilizado nas análises foi um modelo Evolution Array da Thermo Scientific e os espectros foram obtidos na região de 200 a 900 nm antes e após a reação com as NPs, em diferentes intervalos de tempo. O comprimento de onda monitorado para o corante RP5 e o ácido pícrico foi de 600 nm e 355 nm, respectivamente.

Para monitorar a remoção do 2,4-D e CIP foi usada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. O equipamento utilizado para as análises foi um modelo LC 20AT da Shimadzu com detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A). A coluna utilizada foi de aço inoxidável C18 (150 mm × 4,6 mm × 5,0 μm). As condições cromatográficas para análises do 2,4-D foram: fase móvel constituída por acetonitrila:água:ácido acético (50:49:1 v/v), volume de injeção de 30 μL, vazão de 1,0 mL min⁻¹ e comprimento de onda de 284 nm. Para as análises da CIP as condições cromatográficas foram: fase móvel constituída por acetonitrila: água: ácido fosfórico (15: 84,9: 0,1, v/v/v), volume de injeção de 20 μL, vazão de fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e comprimento de onda 278 nm.

A eficiência de degradação foi avaliada a partir da Eq. 1:

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (\text{Eq.1})$$

em que C_t é a concentração do analito na solução degradada no tempo t (min) da reação e C_0 é a concentração inicial da solução, antes da adição das NPs Cu.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudos com o corante Reativo preto 5 (RP5)

3.1.1. Efeito das condições óxicas e anóxicas e adição de TBA

A influência do oxigênio no processo de degradação do RP5 foi investigada por meio de ensaios na presença (condições óxicas) e ausência de oxigênio (condições anóxicas). Na Figura 2 é mostrado que em condições óxicas e anóxicas a eficiência de degradação para 90 minutos de reação foi de 89 e 51%, respectivamente. Estes resultados indicam a presença de dois processos de degradação, via redução e via oxidação.

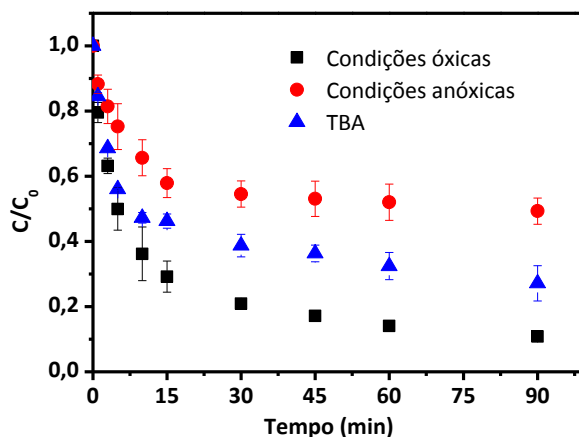


Figura 2. Efeito do oxigênio e adição de TBA na degradação do RP5. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; pH inicial: 3,65; concentração de TBA: 10 mmol L^{-1} .

Ao comparar os espectros UV/Vis do corante RP5 após reação com NPs Cu em condições óxicas (Figura 3a) e anóxicas (Figura 3b) observa-se a diminuição de bandas específicas do corante em 254, 310, 393 e 600 nm [21]. Entretanto, o aparecimento de bandas distintas em condições óxicas confirma a ocorrência de dois processos de remoção e a formação de subprodutos.

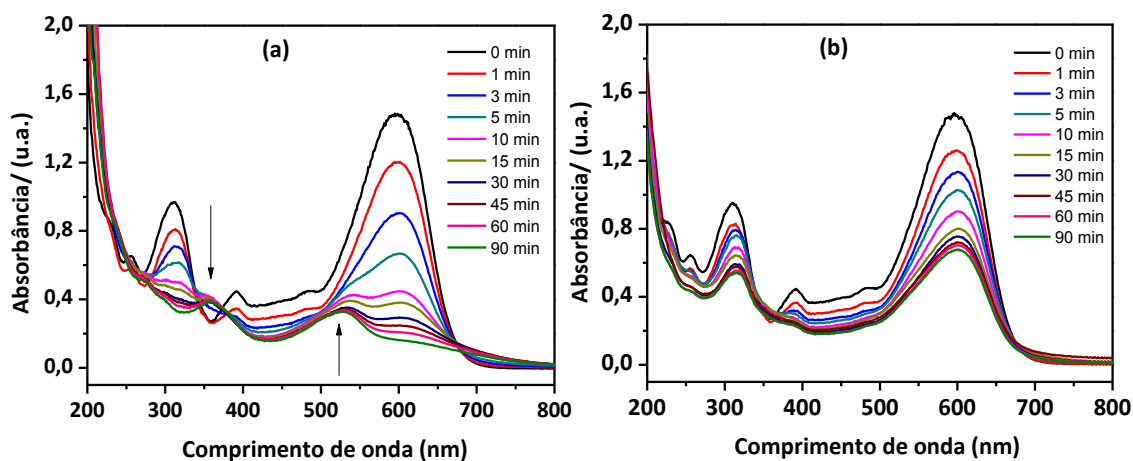


Figura 3. Espectros UV-vis do corante RP5 em condições (a) óxicas e (b) anóxicas.

A Figura 3a mostra que após 10 minutos de reação a banda de maior absorvância em 600 nm se divide em dois ombros. Este primeiro ombro se mantém em 530 nm após 90 minutos de reação. Simultaneamente uma nova banda em 353 nm aparece, mantendo-se até o tempo final de reação. A partir da Figura 3b verifica-se a presença de apenas um processo de remoção, não sendo identificado o aparecimento de novas bandas.

O processo redutivo é favorável em condições anóxicas, pois não há a molécula de oxigênio dissolvida para competir com elétrons liberados pela oxidação das NPs Cu. Neste caso, o processo de degradação pode ocorrer via transferência direta de elétrons para o corante ou através de hidrogênio atômico, espécie redutiva formada indiretamente no sistema [13]. Neste caso, os elétrons ou o hidrogênio atômico podem causar o rompimento das ligações azo ($-N=N-$) presentes na estrutura do corante [3].

No entanto, na presença de oxigênio, o processo oxidativo ocorre devido à formação de espécies reativas. O meio ácido e óxico promove a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e espécies radicalares como radical hidroxila ($\cdot OH$) e ânion radical superóxido ($\cdot O_2^-$) [4].

A presença do radical hidroxila no processo de degradação foi verificada adicionando o álcool terc-butílico (TBA) à reação. O TBA possui alta reatividade com radicais hidroxila, sendo usado como inibidor deste hidroxila em processos de degradação oxidativa [22]. Como mostrado na Figura 2, na presença de TBA a eficiência de degradação diminuiu de 89 (condições óxicas) para 73% em 90 minutos de

reação, indicando que o radical hidroxila é uma das espécies que participam do mecanismo de degradação, no entanto, não é a espécie predominante.

3.1.2. Efeito das espécies de cobre

O efeito das espécies de cobre no processo de degradação do RP5 foi avaliado utilizando como fontes de Cu(I) o Cu_2O e Cu(II) o CuSO_4 . Na Figura 4 é mostrado que na presença de Cu_2O em condições óxicas e CuSO_4 a eficiência de remoção do RP5 foi 66 e 1,0%, respectivamente, em 90 minutos de reação.

Ao comparar as eficiências de degradação do Cu_2O em condições óxicas e das NPs Cu (Figura 4), observa-se uma diferença de 23%. A maior reatividade das NPs Cu pode ser verificada pela velocidade de reação. Enquanto, as NPs Cu removem 64% de RP5 em 10 minutos de reação, o Cu_2O precisa de 90 minutos para remover 66%. Entretanto, de acordo com os resultados, verifica-se a participação do Cu(I) durante o processo de remoção do RP5.

A oxidação das NPs Cu em meio ácido pode levar a formação de Cu(I), Cu (II) e espécies reativas de oxigênio (ROS). Estudos mostram que Cu(I) e H_2O_2 formados *in situ* gera o radical hidroxil, reação conhecida como *Fenton-like* [23]. Além disso, o Cu(I) pode romper a ligação azo e decompor o corante em condições de pH neutro, reação conhecida como Sandmeyer [11]. Durante os experimentos o pH inicial era de 3,65, após a adição das NPs Cu aumentava para valores próximos a 5,75. Desta forma, o mecanismo inicial da reação seria via espécies reativas de oxigênio e com o aumento do pH seria via Cu(I). Entretanto, os dois mecanismos são envolvidos em processo de degradação oxidativa.

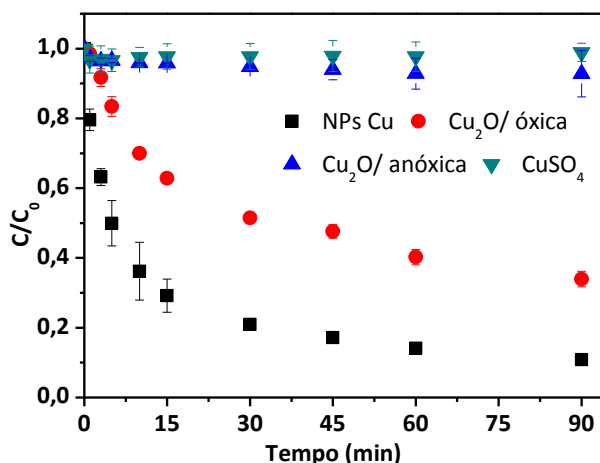


Figura 4. Efeito das espécies de cobre na degradação do RP5. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; massa de Cu_2O : 0,256 g; massa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0,786 g; pH inicial: 3,65.

Dong *et al.* [11] observaram que quando o Cu(I) rompe a ligação azo, radicais com centro carbônicos são formados. A reação desses radicais com os radicais hidroxila resulta em moléculas de menor massa molar.

Ao avaliar a degradação por Cu_2O em condições anóxicas, a remoção foi de 7,0%. Essa redução na eficiência de degradação indica que apenas Cu(I) não é capaz de remover o RP5, sendo necessário oxigênio em quantidade suficiente para atuar como precursor das espécies radicalares.

3.1.3. Efeito da enzima catalase

A enzima catalase foi adicionada ao sistema para investigar a contribuição do H_2O_2 na formação do radical hidroxila. A ação da catalase é decompor H_2O_2 em H_2O e O_2 . Desta forma, a catalase evita a reação entre Cu(I) e H_2O_2 , assim como a formação do radical hidroxila [24]. Na Figura 5 é mostrado que o efeito da catalase sobre a eficiência de degradação é similar ao efeito do TBA. Após 90 minutos de reação, a eficiência de degradação na presença da catalase é de 75%, enquanto na presença de TBA é de 73%. Portanto, o estudo confirmou a hipótese de que o radical hidroxila é uma das espécies envolvidas no processo de degradação e reforçou a sua origem pela reação *Fenton-like*.

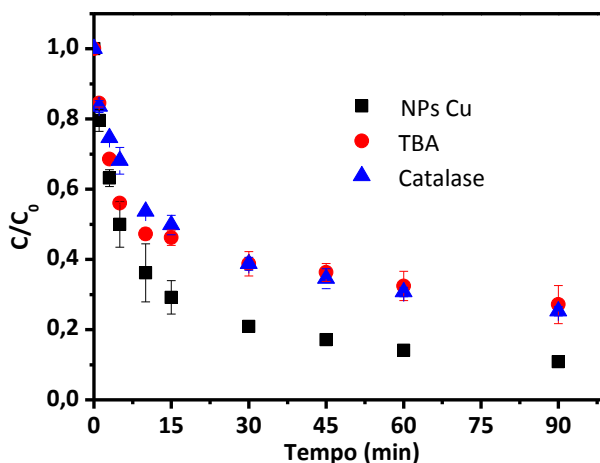


Figura 5. Efeito da adição de TBA e catalase na degradação do RP5. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; pH inicial: 3,65; concentração de TBA: 10 mmol L^{-1} ; concentração de catalase: 200 unidades/ mL.

3.1.4. Efeito da adição de H_2O_2

O H_2O_2 formado *in situ* é ativado por Cu(I) em meio ácido gerando radical hidroxila. Para avaliar se o Cu(I) produzido no sistema pela oxidação das NPs Cu é eficaz na ativação do H_2O_2 , adicionou-se um excesso H_2O_2 ao sistema reacional em condições óxicas e anóxicas. Como mostrado na Figura 6, a adição de H_2O_2 acelerou o processo de degradação. Em condições óxicas, na ausência e presença de H_2O_2 após 15 minutos de reação a eficiência de degradação foi de 71 e 98%, respectivamente. A presença de H_2O_2 em condições anóxicas e no mesmo intervalo de tempo apresentou 89% de remoção. Esta redução na eficiência mostra que a presença de oxigênio possui efeito adicional na degradação.

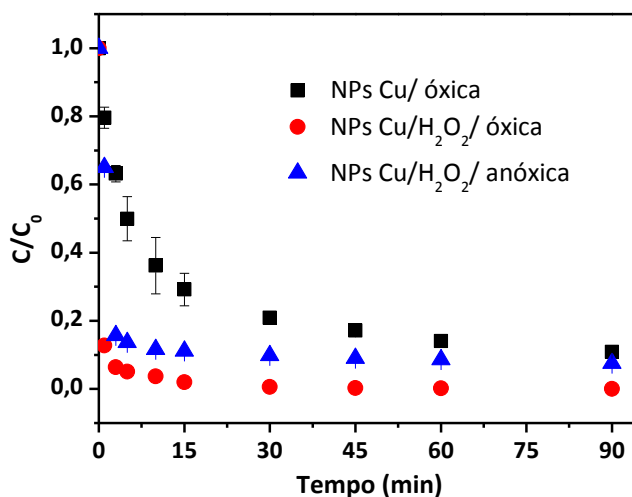


Figura 6. Efeito da adição de H₂O₂ na degradação do RP5. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; pH inicial: 3,65; concentração de H₂O₂: 10 mmol L^{-1} .

A diferença nos espectros UV/Vis do corante RP5 após reação com NPs Cu/H₂O₂ em condições óxicas (Figura 7a) e anóxicas (Figura 7b) comprova a participação do oxigênio para obter o máximo de degradação.

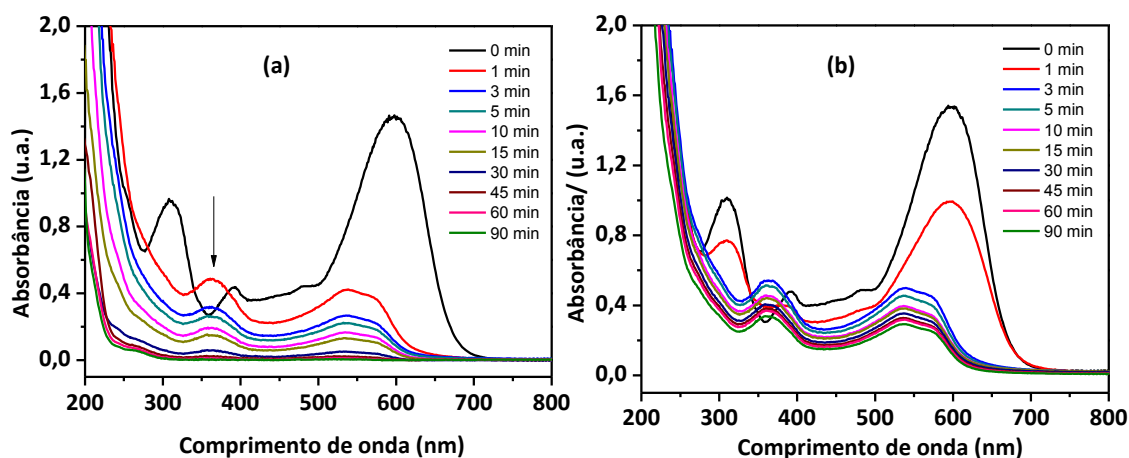


Figura 7. Espectros UV/vis do corante RP5 e H₂O₂ em condições (a) óxicas e (b) anóxicas.

Na presença de oxigênio com apenas 1 minuto de reação as bandas em 310 nm e 600 nm desaparecem e surgem novas bandas em 363 nm e 540 nm. A mesma mudança pode ser observada na ausência de oxigênio, entretanto após 3 minutos de reação. Enquanto em condições óxicas as novas bandas desaparecem completamente, em condições anóxicas diminuem gradualmente.

Zhou *et al.* [17] investigaram o mecanismo de degradação do ácido benzoico por NPs Cu/H₂O₂ e verificaram que o H₂O₂ pode ser ativado pelo Cu(I) e gerar radical hidroxil, assim como acelerar o processo de corrosão das NPs Cu, formando Cu(I).

A partir dos resultados, observa-se que o mecanismo de reação das NPs Cu e RP5 já está bem elucidado. Portanto, é necessário verificar se as NPs podem ser aplicadas para qualquer estrutura. Para verificar a reatividade da NPs Cu, estudos foram realizados com o AP, que possui estrutura distinta do RP5, com três grupos nitro e uma hidroxila ligada a um anel aromático.

3.2. Estudos com o ácido pícrico

Os estudos de remoção com ácido pícrico mostraram que as NPs Cu não são eficientes para promover a degradação via oxidação ou redução. A eficiência de degradação sob condições óxicas e anóxicas foi de 6,0 e 10%, respectivamente (Figura 8a), em 90 minutos de reação.

As espécies de cobre avaliadas também não mostraram resultados significativos. Na Figura 8b é mostrado que na presença de Cu(I) e Cu(II), a eficiência de remoção foi de 0,80 e 2,0%, respectivamente. Entretanto, quando o H₂O₂ foi adicionado ao sistema reacional, a eficiência de degradação aumentou para 18% (Figura 8c).

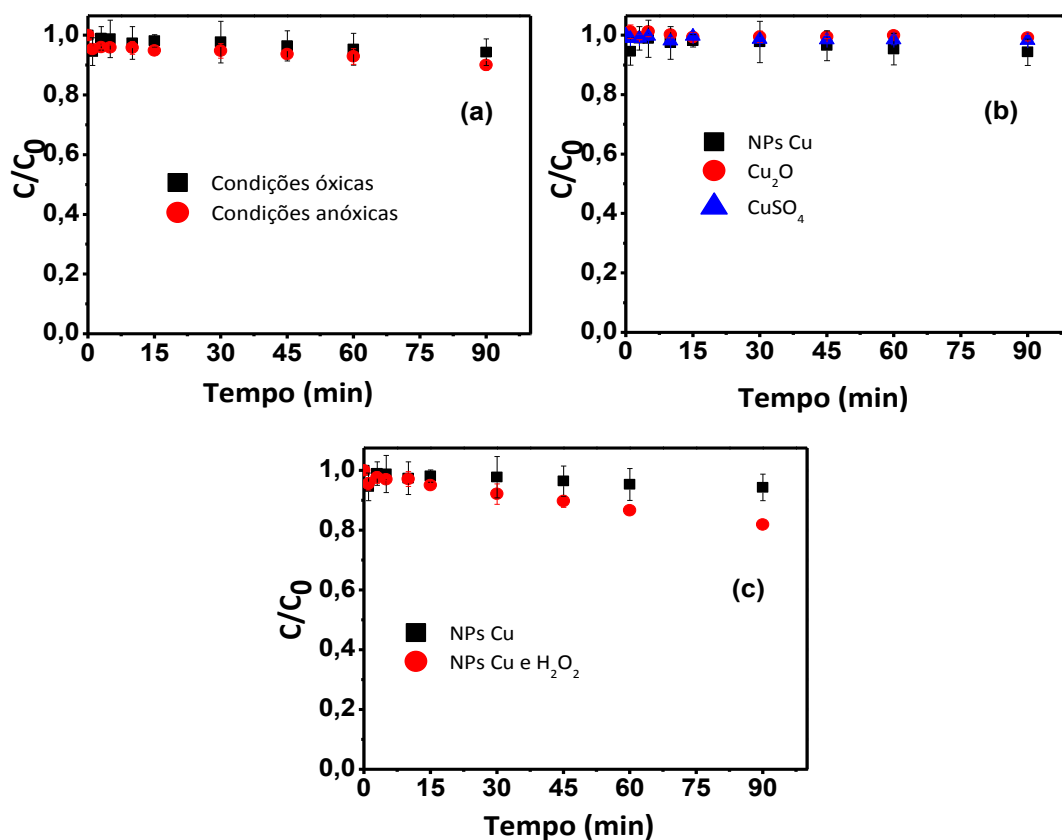
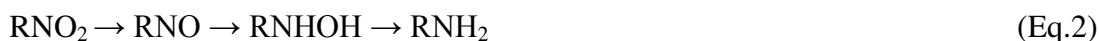


Figura 8. (a) Efeito da atmosfera; (b) Efeito das espécies de cobre e (c) Efeito da adição de H_2O_2 na degradação do ácido pícrico. Condições experimentais: concentração inicial: $6,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 200 mL; massa de NPs Cu: 0,200 g; massa de Cu_2O : 0,256 g; massa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 0,786 g; concentração de H_2O_2 : 10 mmol L^{-1} ; pH inicial: 3,65.

Os compostos nitroaromáticos geralmente são removidos do ambiente por processos redutivos, onde a primeira etapa é a hidrogenação da ligação N—O até a transformação final em amina (Equação 2) [25].



O AP por possuir baixa densidade de elétrons no anel aromático devido ao grupo nitro, o que dificulta o ataque eletrofílico no anel aromático, deveria estar inicialmente sujeito a transformação redutiva. No entanto, processos redutivos com AP são difíceis de ocorrer. Ismail *et al.* [26] observaram que apenas NPs Ag não são eficientes na degradação redutiva de AP, é necessário a adição de um agente redutor forte como $NaBH_4$. Por outro lado, a degradação via radicalar mostrou-se eficiente na degradação

oxidativa do AP por processos baseados em Fenton homogêneo, empregando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ [27], e Fenton heterogêneo, empregando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(0)}$ [28].

Ao comparar os resultados com aqueles obtidos para o RP5 verificou-se grande diferença entre os comportamentos aplicando as mesmas condições experimentais de pH, concentração e dose. Neste contexto, para investigar o comportamento redox das moléculas foi aplicada a técnica voltamétrica, como será discutida mais adiante.

3.3. Estudos com o herbicida 2,4-D

3.3.1. Efeito das NPs Cu combinado com ondas ultrassônicas

Inicialmente foi realizado um estudo preliminar para degradação do 2,4-D empregando apenas NPs Cu. Entretanto, como pode ser observado na Figura 6, não ocorreu remoção significativa do herbicida, sendo a eficiência de remoção de apenas 10% em 90 minutos de reação. Correia de Velosa e Pupo Nogueira [29] também observaram baixa eficiência de degradação do 2,4-D empregando apenas NPs Fe. Para tentar aumentar a eficiência empregou-se a combinação NPs Cu e onda ultrassônica (Figura 9). A eficiência de remoção aumentou, atingindo 50% em 45 minutos de reação e mantendo-se até o tempo final da reação.

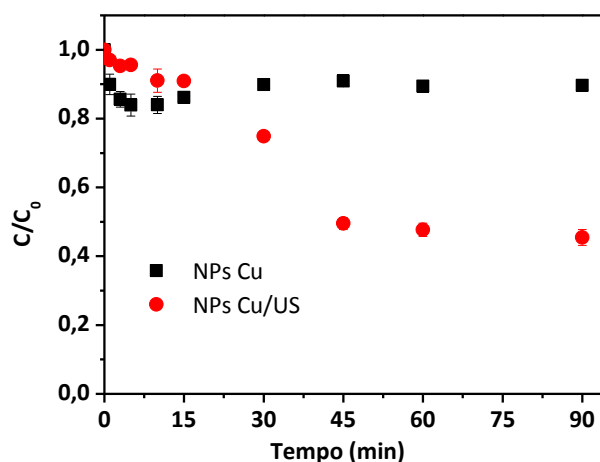


Figura 9. Efeito das NPs Cu e irradiação ultrassônica na degradação do 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial: $9,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 100 mL; massa de NPs Cu: 0,050 g; pH inicial: 3,65; Potência: 240 W, frequência: 20 kHz, Temperatura: $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

A combinação entre NPs Cu e onda ultrassônica aumenta a eficiência de degradação devido ao aumento da quantidade de radicais hidroxila que podem ser gerados *in situ* [30]. Além de promover a dispersão das nanopartículas, as ondas ultrassônicas evitam a formação da camada de óxidos que se deposita na superfície e impede o contato das moléculas do poluente com os sítios ativos [31]. A superfície das NPs Cu livre de óxidos são facilmente oxidadas a Cu(I). A reação entre Cu(I) e H₂O₂, formado no meio óxido e ácido, favorece a reação de formação do radical hidroxila. Para aumentar a eficiência de remoção novos estudos foram realizados empregando agente oxidante e NPs Cu.

3.3.2. Efeito das NPs Cu e agente oxidante

A combinação entre NPs Cu e agentes oxidantes é conhecida por aumentar a eficiência de degradação [19,32]. Neste caso, o peróxido de hidrogênio foi selecionado como agente oxidante. Como pode ser observado na Figura 10a a eficiência de remoção do herbicida empregando NPs Cu/H₂O₂ foi de aproximadamente 90% em 90 minutos de reação.

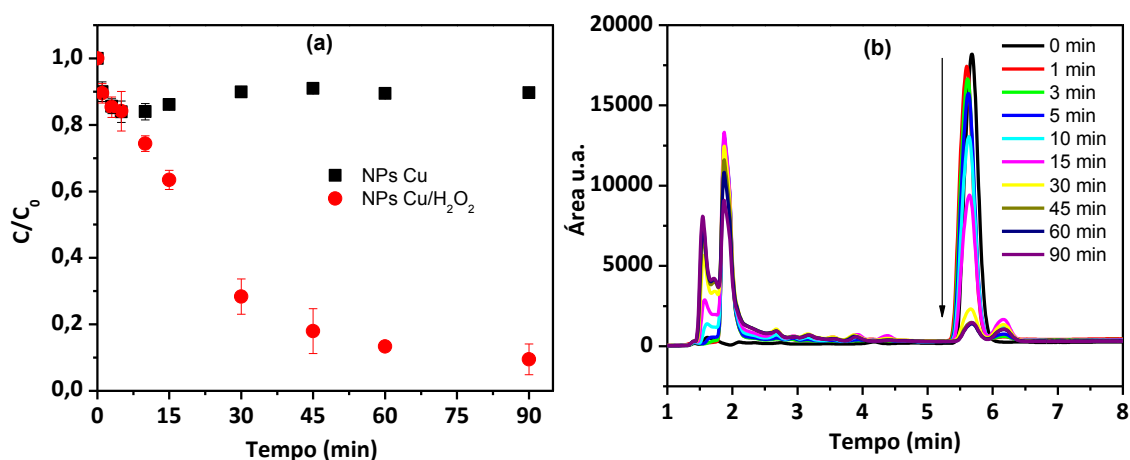


Figura 10. (a) Efeito das NPs Cu/H₂O₂ na degradação do 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial do 2,4-D: $9,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 100 mL; massa de NPs Cu: 0,050 g; pH inicial: 3,65; concentração de H₂O₂: 10 mmol L⁻¹. (b) Cromatograma do 2,4-D em diferentes intervalos de tempo após reação com NPs Cu/H₂O₂.

Resultados similares foram obtidos empregando processos *Fenton* modificado. Chen *et al.* [33] obtiveram completa remoção do 2,4-D em 300 minutos de reação empregando *Fenton-like*. As condições reacionais adotadas foram pH inicial de 4,5, 10

mmol L⁻¹ de H₂O₂, 10 mg L⁻¹ de 2,4-D, dose de FeS de 0,5 g L⁻¹ e temperatura de 30 °C. Enquanto, Conte *et al.* [34] alcançaram 95,6% de eficiência de remoção em 180 minutos empregando foto-Fenton. Além de 6,5 m mol L⁻¹ de H₂O₂, foram utilizados: simulador solar, complexo ferrioxalato na razão molar ox/Fe igual a 10, pH 5 e temperatura de 50 °C.

A Figura 10b mostra a transformação do 2,4-D em subprodutos empregando NPs Cu/H₂O₂. Observa-se a redução do pico referente ao padrão do 2,4-D no tempo de retenção de 5,6 minutos e o aparecimento de novos picos tempo de reação 1,8, 2,6, 3,2, 3,9 e 6,2 minutos. Observa-se que os picos com tempo de retenção em 1,8 e 6,2 minutos diminuem com o tempo de reação, indicando a formação de produtos intermediários de degradação.

3.3.3. Efeito do pH inicial e massa de NPs Cu

O efeito do pH inicial e dose de NPs Cu também foram avaliados. A Figura 11 (a) mostra que o aumento do pH diminuiu a eficiência de degradação. Para os valores de pH 3,5, 6,5 (sem ajuste) e 8,5 a eficiência de remoção do herbicida em 90 minutos de reação foi de 91%, 29% e 14%, respectivamente.

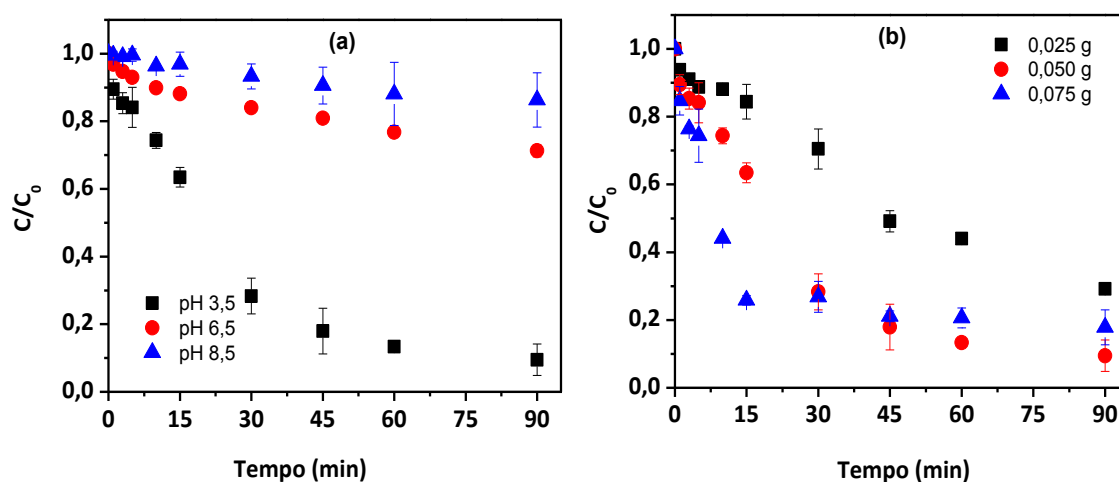


Figura 11. (a) Efeito do pH inicial na degradação do 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial do 2,4-D: $9,04 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; volume: 100 mL; massa de NPs Cu: 0,050 g; concentração de H₂O₂: 10 mmol L⁻¹. (b) Efeito da dose de NPs Cu na degradação de 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial: $9,04 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; volume: 100 mL; concentração de pH: 10 mmol L⁻¹; pH inicial: 3,65.

A maior eficiência de degradação para valores de pH mais baixos está relacionado ao aumento da corrosão das NPs Cu e formação de radicais hidroxil via *Fenton-like* [9,17].

O estudo da massa de NPs Cu para os valores de 0,025 g, 0,050 g e 0,075 g apresentaram, em 90 minutos de reação, eficiências de remoção de 71%, 91% e 82%, respectivamente (Figura 11 (b)). Observa-se que o aumento da massa aumenta a velocidade de reação nos primeiros 30 minutos, entretanto para a dose de 0,075g ocorre um equilíbrio, que pode estar relacionado à aglomeração das NPs Cu ou à adsorção de subprodutos na superfície das NPs [8].

3.3.4. Efeito das espécies de cobre

A fim de verificar a participação das espécies de cobre no mecanismo de reação, estudos combinando H_2O_2 com diferentes fontes de cobre foram realizados. Na Figura 12 é mostrado que apenas NPs Cu, Cu_2O e H_2O_2 , em 90 minutos de reação, apresentaram eficiências de remoção do 2,4-D de 10%, 24% e 4%, respectivamente. Enquanto, a NPs Cu/ H_2O_2 , Cu_2O/H_2O_2 e $CuSO_4/H_2O_2$ em 90 minutos de reação apresentaram eficiência de remoção do 2,4-D de 91%, 99% e 35%, respectivamente.

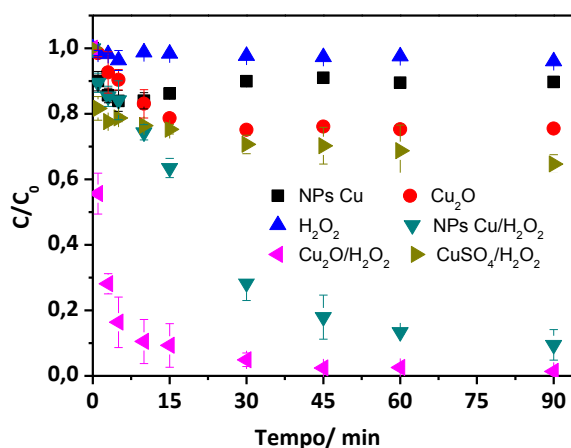


Figura 12. Efeito das espécies de cobre na degradação do 2,4-D. Condições experimentais: concentração inicial do 2,4-D: $9,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; volume: 100 mL; pH inicial: 3,65; massa de NPs Cu: 0,050 g; massa de Cu_2O : 0,064 g; massa de $CuSO_4$: 0,1965 g; concentração de H_2O_2 : 10 mmol L^{-1} .

Portanto, os resultados mostraram que o Cu(I) é umas das espécies fundamentais no processo de degradação do 2,4-D. Entretanto, o Cu(I) adicionado na forma de óxido

ou como produto de corrosão das NPs Cu, apresentou eficiência menor na ausência de H_2O_2 . Neste contexto, o comportamento redox do 2,4-D pode auxiliar a compreender o que torna a estrutura química resistente quando se emprega apenas NPs Cu e favorável à degradação quando se adiciona H_2O_2 .

3.4. Comportamento eletroquímico do corante RP5, AP, 2,4-D e CIP

Os estudos de degradação mostraram que as NPs Cu apresentam reatividades diferentes para os compostos estudados. Para verificar se a diferença de reatividade estaria relacionada à estrutura química dos compostos, avaliou-se o comportamento redox das quatro substâncias por meio de um estudo inicial eletroquímico. A técnica de voltametria cíclica (VC) foi aplicada para identificar a presença de picos redox. A VC foi realizada no intervalo de potencial entre -2 a 0 e 0 a +2 V vs Ag/AgCl, com o eletrodo de pasta de carbono em contato com o eletrólito suporte na ausência e na presença do RP5, AP, 2,4-D e CIP. O eletrólito suporte não apresentou pico redox na ausência dos compostos. No entanto, na presença do RP5, AP, 2,4-D e CIP, avaliados separadamente, foram observados picos redox.

Na Figura 13a é mostrado que o RP5 possui dois picos de oxidação em +0,89 V e +1,31 V. Enquanto, o AP possui um pico de oxidação em +1,67 V (Figura 13b), o 2,4-D possui um pico de oxidação em +1,41 V (Figura 13c) e a CIP apresenta um pico de oxidação +1,24 V (Figura 13d).

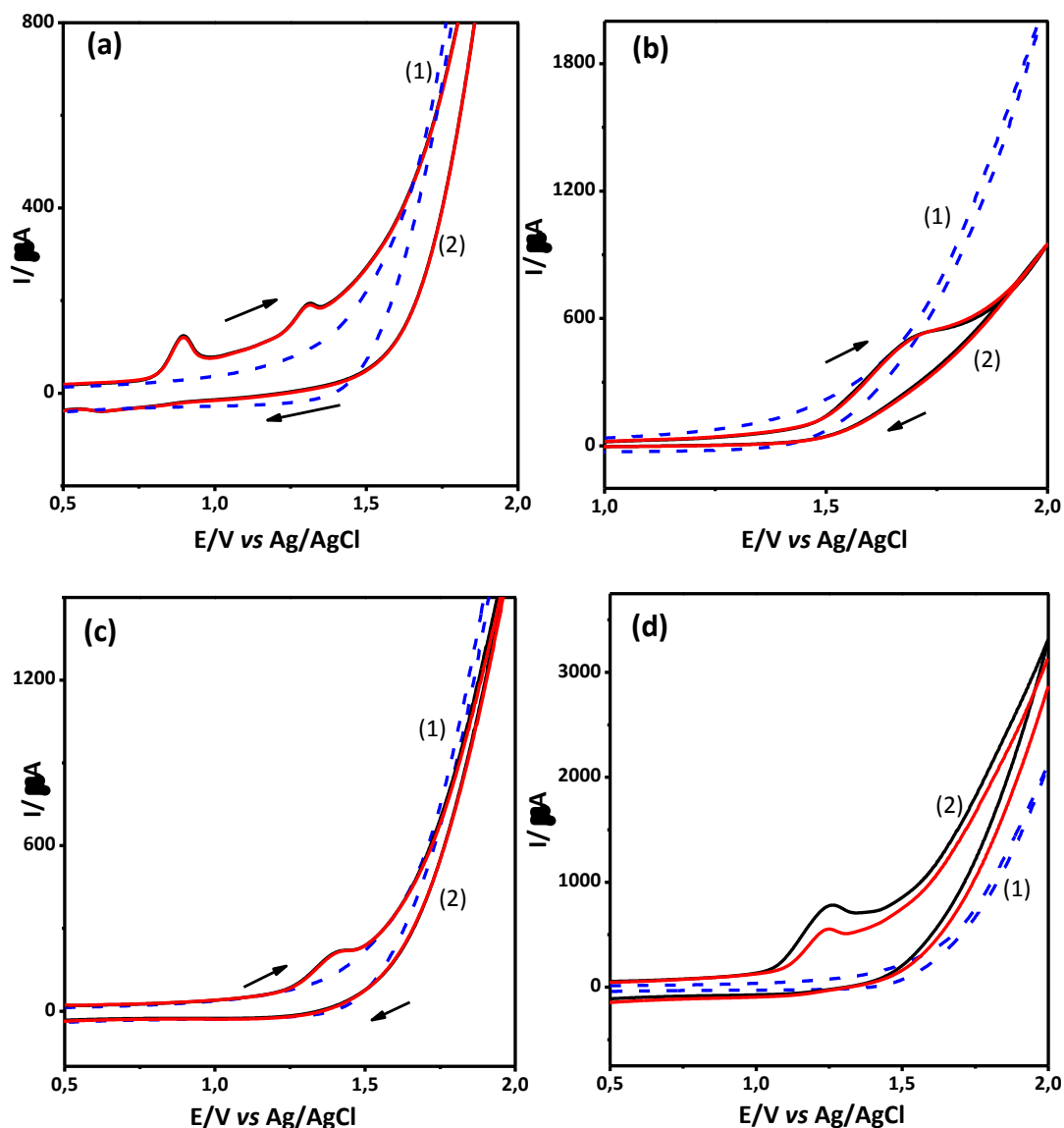


Figura 13. Voltamogramas cíclicos para oxidação eletroquímica do (a) RP5, (b) ácido pírico, (c) 2,4-D e (d) CIP sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono em meio de tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0), nas seguintes condições: (1) Eletrólito suporte; (2) 1 mmol L^{-1} do composto modelo repetição 1 e 2. Condições: $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Por outro lado, o corante RP5 apresenta picos de redução em $-0,37 \text{ V}$, $-0,21 \text{ V}$ e $-0,08 \text{ V}$ (Figura 14a), resultado similar foi obtido por Zainudin *et al.* [35]. Para o AP os picos de redução foram em potenciais $-0,79 \text{ V}$ e $-0,53 \text{ V}$ (Figura 14b), sendo estes valores de potenciais próximos aos obtidos por Mahyari [36]. Enquanto, para o 2,4-D (Figuras 14c) e CIP (Figura 14d) não se verificou a presença de picos de redução.

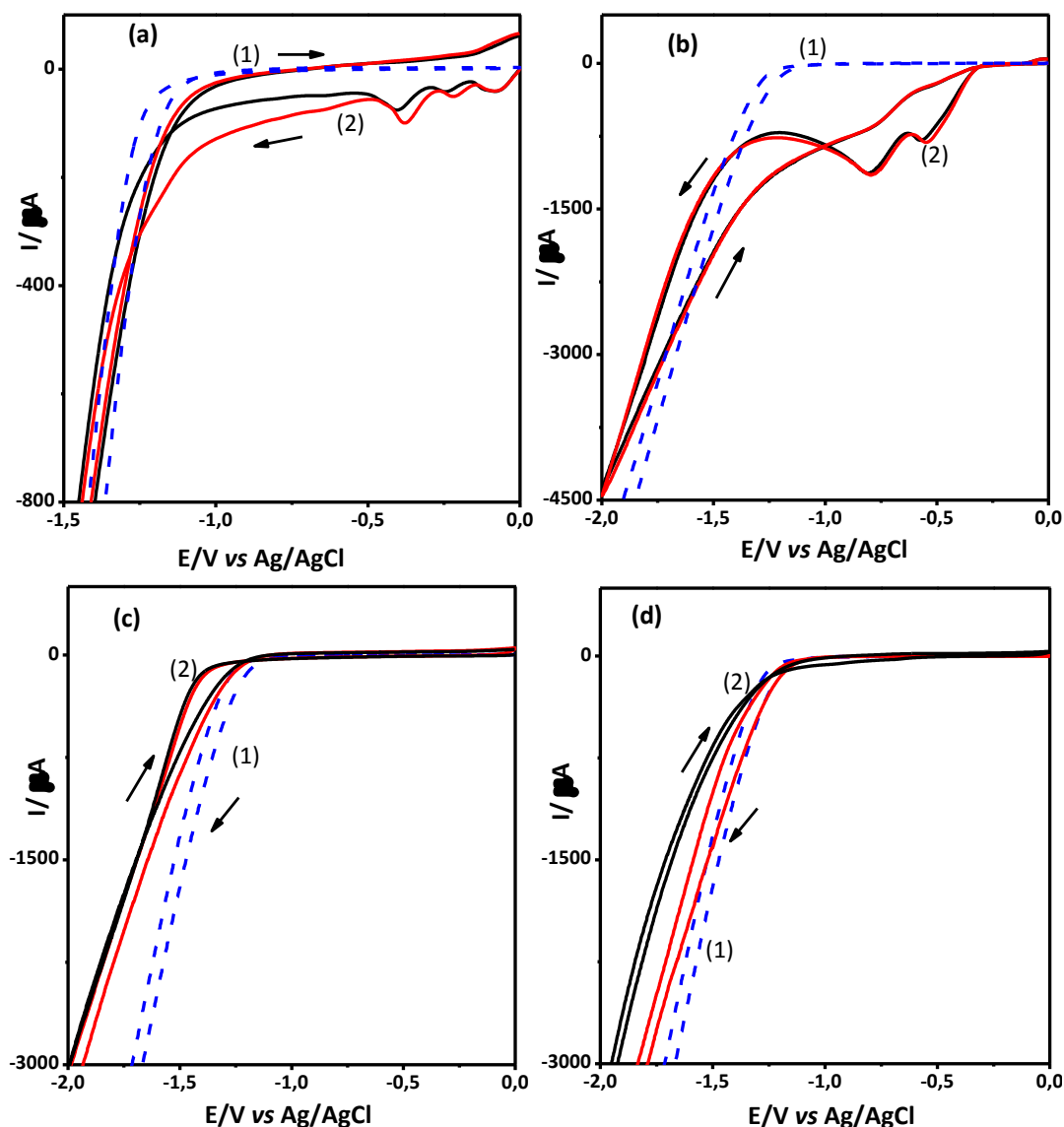


Figura 14. Voltamogramas cíclicos para redução eletroquímica do (a) RP5, (b) ácido pícrico, (c) 2,4-D e (d) CIP sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono em meio de tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0), nas seguintes condições: (1) Eletrólito suporte; (2) 1 mmol L^{-1} do composto modelo repetição 1 e 2. Condições: $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Embora a superfície do eletrodo de pasta de carbono apresente diferenças em comparação à superfície das NPs Cu é possível verificar diferenças qualitativas que podem auxiliar na compreensão do comportamento dos quatro compostos. O RP5 possui picos de redução em potenciais menos negativos em relação ao ácido pícrico. As moléculas com potenciais mais próximos de zero são facilmente reduzidas pelas NPs Cu. Isto justifica porque o corante foi degradado em condições anóxicas.

Por outro lado, a CIP e RP5 apresenta picos de oxidação mais positivos que do ácido pícrico. Desta forma, em condições de baixa concentração de oxigênio, as NPs Cu são eficientes para oxidar o RP5, o que não ocorre com o AP e 2,4-D. O 2,4-D apresentou valor de pico de oxidação superior ao apresentado pelo RP5 e assim como o AP não foi degradado empregando apenas NPs Cu. Entretanto, o 2,4-D apresentou pico de oxidação inferior ao apresentado pelo AP, sendo degradado pela associação NPs Cu/H₂O₂.

4. CONCLUSÃO

Os estudos para investigar a reatividade das NPs Cu na degradação do corante RP5 mostraram que em condições óxicas e anóxicas os processos ocorrem via oxidação e redução, respectivamente. A adição de TBA indicou que o radical hidroxila não é a espécie predominante, outras espécies reativas de oxigênio podem participar do mecanismo de reação. Ao avaliar as espécies de cobre, verificou-se a participação do Cu(I) durante o processo de remoção do RP5 e nenhuma influência do Cu(II). O estudo com a enzima catalase confirmou a participação do H₂O₂ na formação do radical hidroxila e reforçou a sua origem pela reação *Fenton-like*. A associação NPs Cu/ H₂O₂ aumentou a velocidade de reação, indicando que o Cu(I) produzido no sistema pela oxidação das NPs Cu é eficiente na ativação do H₂O₂. Para o ácido pícrico e o 2,4-D as NPs Cu não apresentaram reatividade nas condições avaliadas, exceto quando se adicionou H₂O₂. A diferença de reatividade entre as quatro moléculas, foi evidenciado através do estudo do comportamento redox. O valor de potencial do pico de oxidação para a CIP mostrou-se favorável à degradação empregando apenas NPs Cu em condições óxicas. Enquanto, os valores de potenciais dos picos de redução e oxidação para o RP5 mostraram-se favoráveis a degradação redutiva e oxidativa por NPs Cu. O valor de pico de oxidação do 2,4-D inferior ao apresentado pelo AP favoreceu o aumento significativo da eficiência de degradação oxidativa do 2,4-D pela associação das NPs Cu/H₂O₂. Enquanto, para o AP que apresentou maior valor de pico de oxidação, as NPs Cu mostraram baixa reatividade quando aplicadas isoladas ou em associação com H₂O₂.

Nesse trabalho foi introduzida uma investigação que permitiu propor uma interpretação inicial de que a reatividade das NPs Cu está relacionada ao comportamento redox das moléculas. No entanto, estudos eletroquímicos precisaram ser aprofundados. Como proposta de pesquisas futuras, a substituição do eletrodo de pasta de carbono por outro constituído por NPs Cu. Desta forma, seria possível obter uma avaliação quantitativa, permitindo comparar resultados obtidos usando a mesma superfície. As informações sobre o comportamento redox das moléculas poderia ser usado como critério para a formação do grupo de contaminantes orgânicos passíveis de degradação por NPs Cu.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Khalaj, M. Kamali, Z. Khodaparast, and A. Jahanshahi, "Copper-based nanomaterials for environmental decontamination – An overview on technical and toxicological aspects," *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148(August 2017), 813–824 (2018).
2. P. Li, Y. Song, S. Wang, Z. Tao, S. Yu, and Y. Liu, "Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation," *Ultrason. - Sonochemistry* 22, 132–138 (2015).
3. T. Kamal, S. Bahadar, and A. M. Asiri, "Synthesis of zero-valent Cu nanoparticles in the chitosan coating layer on cellulose microfibrils: evaluation of azo dyes catalytic reduction," *Cellulose* 23(3), 1911–1923 (2016).
4. Y. Zhang, J. Fan, B. Yang, W. Huang, and L. Ma, "Copper - catalyzed activation of molecular oxygen for oxidative destruction of acetaminophen: The mechanism and superoxide- mediated cycling of copper species," *Chemosphere* 166, 89–95 (2017).
5. X. Ma, Y. Cheng, Y. Ge, H. Wu, Q. Li, and N. Gao, "Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of nor fl oxacin," *Ultrason. - Sonochemistry* 40(July 2017), 763–772 (2018).
6. R. Hong, Z. Guo, J. Gao, and C. Gu, "Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper," *Chemosphere* 180, 335–342 (2017).
7. L. M. F. Oliveira, M. A. Nascimento, Y. M. Guimarães, A. F. Oliveira, A. A. Silva, and R. P. Lopes, "Removal of beta-lactams antibiotics through zero-valent copper nanoparticles," *J. Braz. Chem. Soc.* 29(8), 1630–1637 (2018).
8. M. F. Ourique, P. V. F. de Sousa, A. F. de Oliveira, and R. P. Lopes, "Comparative study of the direct black removal by Fe , Cu , and Fe/Cu nanoparticles," *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2018).
9. G. Wen, S. Wang, J. Ma, T. Huang, and Z. Liu, "Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic

- atmosphere condition," *J. Hazard. Mater.* 275, 193–199 (2014).
10. A. D. Bokare and W. Choi, "Zero-Valent Aluminum for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants," *Environ. Sci. Technol.* 43, 7130–7135 (2009).
 11. G. Dong, Z. Ai, and L. Zhang, "Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals," *Water Res.* 66, 22–30 (2014).
 12. P. V. F. de Sousa, A. F. de Oliveira, A. A. da Silva, B. G. Vaz, and R. P. Lopes, "Study of ciprofloxacin degradation by zero-valent copper nanoparticles," *Chem. Pap.* (123456789), (2018).
 13. J. Duan, H. Zhu, F. Xu, and J. Zhao, "A new approach to 4-chlorophenol dechlorination on monometallic copper compared to its Cu/Fe bimetallic system," *Chem. Eng. J.* 304, 282–288 (2016).
 14. C.-C. Huang, S.-L. Lo, and H.-L. Lien, "Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant," *Chem. Eng. J.* 203, 95–100 (2012).
 15. S. S. Raut, S. P. Kamble, and P. S. Kulkarni, "Efficacy of zero-valent copper (Cu⁰) nanoparticles and reducing agents for dechlorination of mono chloroaromatics," *Chemosphere* 159, 359–366 (2016).
 16. C.-C. Huang, S.-L. Lo, and H.-L. Lien, "Synergistic effect of zero-valent copper nanoparticles on dichloromethane degradation by vitamin B12 under reducing condition," *Chem. Eng. J.* 219, 311–318 (2013).
 17. P. Zhou, J. Zhang, Y. Zhang, J. Liang, Y. Liu, B. Liu, and W. Zhang, "Activation of hydrogen peroxide during the corrosion of nanoscale zero valent copper in acidic solution," *J. Mol. Catal. A Chem.* 424, 115–120 (2016).
 18. N. Nagar and V. Devra, "Activation of peroxodisulfate and peroxomonosulfate by green synthesized copper nanoparticles for Methyl Orange degradation: A kinetic study," *J. Environ. Chem. Eng.* 5(6), 5793–5800 (2017).
 19. P. Zhou, J. Zhang, Y. Zhang, G. Zhang, W. Li, C. Wei, J. Liang, Y. Liu, and S.

- Shu, "Degradation of 2,4-dichlorophenol by activating persulfate and peroxomonosulfate using micron or nanoscale zero-valent copper," *J. Hazard. Mater.* 344, 1209–1219 (2018).
20. G. M. S. ElShafei, F. Z. Yehia, G. Eshaq, and A. E. ElMetwally, "Enhanced degradation of nonylphenol at neutral pH by ultrasonic assisted- heterogeneous Fenton using nano zero valent metals," *Sep. Purif. Technol.* 178, 122–129 (2017).
21. K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, and C. Guillard, "Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B-Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization," *Appl. Catal. B Environ.* 77(1–2), 100–109 (2007).
22. G. V Buxton, C. L. Greenstock, P. W. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17(2), 513–886 (1988).
23. A. D. Bokare and W. Choi, "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes," *J. Hazard. Mater.* 275, 121–135 (2014).
24. G. D. Fang, D. M. Zhou, and D. D. Dionysiou, "Superoxide mediated production of hydroxyl radicals by magnetite nanoparticles: Demonstration in the degradation of 2-chlorobiphenyl," *J. Hazard. Mater.* 250–251, 68–75 (2013).
25. W. Liu, T. Qian, and H. Jiang, "Bimetallic Fe nanoparticles: recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants," *Chem. Eng. J.* 448–463 (2014).
26. M. Ismail, M. I. Khan, S. B. Khan, K. Akhtar, M. A. Khan, and A. M. Asiri, "Catalytic reduction of picric acid, nitrophenols and organic azo dyes via green synthesized plant supported Ag nanoparticles," *J. Mol. Liq.* 268, 87–101 (2018).
27. A. Ikem and N. O. Egiebor, "Oxidative Destruction of Picric Acid in Aqueous Media by Fenton's Reagent," *Environ. Eng. Sci.* 26(2), 343–350 (2009).
28. N. Dulova, M. Trapido, and A. Dulov, "Catalytic degradation of picric acid by

-
- heterogeneous Fenton-based processes," *Environ. Technol.* 32(4), 439–446 (2011).
29. A. Correia de Velosa and R. F. Pupo Nogueira, "2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic suspensions," *J. Environ. Manage.* 121, 72–79 (2013).
30. Y. Dai, F. Li, F. Ge, F. Zhu, L. Wu, and X. Yang, "Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron," *J. Hazard. Mater.* 137, 1424–1429 (2006).
31. L. Hou, L. Wang, S. Royer, and H. Zhang, "Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst," *J. Hazard. Mater.* 302, 458–467 (2016).
32. P. Zhou, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Liu, J. Liang, B. Liu, and W. Zhang, "Generation of hydrogen peroxide and hydroxyl radical resulting from oxygen-dependent oxidation of l-ascorbic acid via copper redox-catalyzed reactions," *RSC Adv.* 6(45), 38541–38547 (2016).
33. H. Chen, Z. Zhang, Z. Yang, Q. Yang, B. Li, and Z. Bai, "Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS," *Chem. Eng. J.* 273, 481–489 (2015).
34. L. O. Conte, A. V. Schenone, and O. M. Alfano, "Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-in aqueous medium at pH conditions close to neutrality," *J. Environ. Manage.* 170, 60–69 (2016).
35. N. S. Zainudin, M. H. Yaacob, and N. Z. M. Muslim, "Voltammetric Determination of Reactive Black 5 (RB5) in Waste Water Samples From The Batik Industry," *Malaysian J. Anal. Sci.* 20(6), 1254–1268 (2016).
36. M. Mahyari, "Electrochemical determination of picric acid based on platinum nanoparticles–reduced graphene oxide composite," *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 96(15), 1455–1468 (2016).
-

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho as nanopartículas de Cobre (NPs Cu) mostraram-se eficientes na degradação dos compostos ciprofloxacina, corante reativo preto (RP5) e o herbicida 2,4-D. Os estudos realizados permitiram o entendimento dos mecanismos de degradação para os compostos em questão. A ciprofloxacina apresentou o mecanismo de degradação oxidativa havendo necessidade de oxigênio e meio ácido (pH 3,7) no meio reacional para se ter a máxima eficiência de degradação. Os radicais hidroxilas foram os responsáveis pelo processo oxidativo, sendo que a espécie de Cu(I) exerce papel importante no processo de degradação. A presença do ânion cloreto favoreceu a reação ao passo que o sulfato exerce ação inibitória.

A reatividade das NPs Cu foi investigada em maiores detalhes em reações utilizando ácido pícrico, corante reativo preto e do herbicida 2,4-D. A degradação do corante RP5 ocorre tanto por via óxica como anóxica, por meio de processos oxidativos ou redutivos, respectivamente. Após a adição do inibidor de radicais hidroxila (TBA) verificou-se que a reação de degradação do RP5 ainda se mantinha com certa eficiência, dessa forma, outras espécies radicalares exercem influência na reação. A avaliação de diferentes espécies de cobre mostrou que o Cu(I) participa ativamente da reação de degradação, sendo que os elétrons gerados na sua oxidação a partir do Cu(0) são responsáveis pela degradação do corante via redução. A adição de peróxido ao meio promoveu o aumento da eficiência de degradação devido aos elétrons gerados na oxidação do Cu(I), que ao reagirem com o peróxido, geraram radicais hidroxila responsáveis pela oxidação do RP5. O ácido pícrico e o 2,4-D foram degradados pelas NPS Cu somente após a adição de peróxido, devido ao aumento da quantidade de radicais hidroxilas no meio reacional.

A análise voltamétrica das moléculas investigadas neste trabalho permitiu concluir sobre o modo que elas reagem na presença de NPs Cu. A ciprofloxacina apresentou somente pico de oxidação (+1,24 V), mostrando que a degradação desta molécula é favorável em condições óxicas. O corante RP5 apresentou dois picos de oxidação (+0,89 V e +1,31 V) e três de redução (-0,37 V, -0,21 V e -0,08 V), sendo que esta característica mostra que a sua degradação pode ocorrer por via oxidativa ou redutiva.

O 2,4-D e o ácido pícrico apresentaram um potencial de oxidação de +1,41 V e +1,67 V, respectivamente. Estes potenciais são superiores aos das moléculas de ciprofloxacina e RP5 e, devido a esta característica, estas moléculas apresentam uma menor eficiência de degradação perante as NPs Cu, sendo necessária a adição de peróxido ao meio reacional para aumentar a eficiência de degradação. Dessa forma, neste trabalho os estudos investigativos permitiram o entendimento dos mecanismos de reações das moléculas em questão quando submetidas a reações com as NPs Cu. As informações obtidas experimentalmente mostraram que as NPs Cu são efetivas em reações de degradação, sendo que o grau de eficiência depende das características eletroquímicas de cada molécula.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Novas pesquisas podem ser desenvolvidas com base nos estudos realizados neste trabalho:

- Identificação dos subprodutos de degradação do corante RP5 e herbicida 2,4-D;
- Otimizar as melhores condições experimentais de degradação do 2,4-D e avaliar a toxicidade dos subprodutos através de experimentos com plantas daninhas;
- Realizar análises de carbono orgânico total para os estudos de degradação do corante RP5 e herbicida 2,4-D;
- Avaliar o comportamento redox da CIP, RP5, AP e 2,4-D empregando eletrodo constituído por NPs Cu.

ANEXOS**Artigos publicados**

Sousa, P. V. F., Oliveira, A. F., da Silva, A. A., Vaz, B. G., Lopes, R. P., “Study of ciprofloxacin degradation by zero-valent copper nanoparticles,” *Chemical Papers*. 73, 249-260 (2019).

Sousa, P. V. F., Oliveira, A. F., da Silva, A. A., Lopes, R. P. “Environmental remediation processes by zero valence copper: reaction mechanisms,” *Environmental Science and Pollution Research*. 1-21(2019).

Artigo submetido

Sousa, P. V. F., Guimarães, Y. M., Pinto, G. C., Oliveira, A. F., da Silva, A. A., Lopes, R. P. “Study of Cu NPs reactivity for compounds with different chemical structures: black reactive dye 5, picric acid and 2,4-D herbicide”. Submetido à *Chemosphere* (17/03/2019).

Trabalhos apresentados em congresso (Pôster)

Sousa, P. V. F., Oliveira, A. F., da Silva, A. A., Lopes, R. P. “Degradação do antibiótico ciprofloxacina por nanopartículas de cobre de valência zero,” In: 57º Congresso Brasileiro de Química, Gramado, RS, (2017).

Guimarães, Y. M., Sousa, P. V. F., Pinto, G. C., Oliveira, A. F., da Silva, A. A., Lopes, R. P. “Degradação do herbicida 2,4-D por processo *Fenton-like* usando NPs Cu,” In: XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Juiz de Fora, MG (2018).

Sousa, P. V. F., Guimarães, Y. M., Pinto, G. C., Oliveira, A. F., da Silva, A. A., Lopes, R. P. “Investigação do mecanismo de degradação do corante Reativo Preto 5 por nanopartículas de cobre,” In: XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química Juiz de Fora, MG (2018).