



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DAIANE REQUIÃO DE SOUZA CRUZ

**Aplicação de catalisadores híbridos magnéticos no processo
eletro-Fenton heterogêneo para degradação de compostos
orgânicos em amostras reais**

***Application of hybrid magnetic catalysts in the heterogeneous
electro-Fenton process for degradation of organic compounds
in real samples***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Daiane Requião de Souza Cruz

**Aplicação de catalisadores híbridos magnéticos no processo
eletro-Fenton heterogêneo para degradação de compostos
orgânicos em amostras reais**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão

Coorientadora: Dra. Grazielle da Costa Cunha

***Application of hybrid magnetic catalysts in the heterogeneous
electro-Fenton process for degradation of organic compounds
in real samples***

Doctorate thesis presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Ph.D. in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Cruz, Daiane Requião de Souza

C957a

Aplicação de catalisadores híbridos magnéticos no processo eletro-Fenton heterogêneo para degradação de compostos orgânicos em amostras reais / Daiane Requião de Souza Cruz ; orientadora Luciane Pimenta Cruz Romão - São Cristóvão, 2022.
125 f. : il.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Corantes. 2. Águas residuais – Aspectos ambientais. 3. Catalisadores. 4. Oxidação. 5. Eletroquímica. Romão, Luciane Pimenta Cruz orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Daiane Requião de Souza Cruz apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 28/01/2022.

Prof.ª Dr.ª Luciane Pimenta Cruz Romão
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Eliana Midori Sussuchi
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Lisiane dos Santos Freitas
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda
Universidade Tiradentes

Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez-Huitl
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Não existe nada que você não possa fazer,
Somente algumas coisas que você ainda não aprendeu

Martin Brifman

Sendo eu, um aprendiz
A vida já me ensinou que besta
É quem vive triste
Lembrando o que faltou

Magoando a cicatriz
E esquece de ser feliz
Por tudo que conquistou

Afinal, nem toda lágrima é dor
Nem toda graça é sorriso
Nem toda curva da vida
Tem uma placa de aviso
E nem sempre o que você perde
É de fato um prejuízo

O meu ou o seu caminho
Não são muito diferentes
Tem espinho, pedra, buraco
Pra não atrasar a gente

Mas não desanime por nada
Pois até uma topada
Empurra você pra frente

Tantas vezes parece que é o fim
Mas no fundo, é só um recomeço

Afinal, pra poder se levantar
É preciso sofrer algum tropeço

É a vida insistindo em nos cobrar
Uma conta difícil de pagar
Quase sempre, por ter um alto preço

Acredite no poder da palavra desistir
Tire o D, coloque o R
Que você tem Resistir

Uma pequena mudança
Às vezes traz esperança
E faz a gente seguir

Continue sendo forte
Tenha fé no Criador
Fé também em você mesmo
Não tenha medo da dor

Siga em frente a caminhada
E saiba que a cruz mais pesada
O filho de Deus carregou

Bráulio Bessa

*Dedico este trabalho com muita gratidão, amor e alegria,
a Deus, aos meus pais, Regina e Ney, e ao meu marido, Cleydson,
vocês foram essenciais para essa conquista, que é de todos nós.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos espíritos amigos por me manterem firme nessa caminhada através de energias renovadoras, palavras consoladoras e por meio de tantas pessoas que cruzaram meu caminho, dando impulsos para finalizar esse ciclo.

Agradeço aos meus pais, Regina e Ney, por todo amor, carinho, dedicação, oportunidade e incentivo ao estudo. Amo vocês!

A Cleydson, meu esposo, muito obrigada por suas palavras motivadoras, por alegrar os dias até nos momentos difíceis, por suportar a distância e quando por perto, embarcar comigo na busca por peças, montagem de sistema, coleta de amostras (rsrs), querendo o meu sucesso. Te amo!

Ao meu irmão e cunhada pelas conversas de incentivo, aos meus sogros pelos momentos de descontração e apoio em casa nos períodos que mais precisei de tempo. A todos familiares e amigos que vibraram e torceram por mim.

Obrigada Luciane, minha orientadora, pelo desejo de me orientar e proporcionar essa conquista ao buscar materiais e profissionais necessários para a realização desse estudo e, pelo cuidado e gentileza dos lanchinhos (rs) no laboratório.

A Grazielle, minha orientadora, agradeço imensamente pelas horas de tentativas na bancada desvendando os mistérios dos sistemas (rs), pelas orientações do texto, conversas alegres e motivadoras.

Aos amigos do LEMON pelas trocas de experiências, contribuições e algazaras cheias de risos que deixam o ambiente leve e prazeroso.

A todos colegas que compartilharam conhecimento tanto nos estudos quanto no auxílio de análises e materiais do laboratório. Obrigada João por toda ajuda e pela amostra do efluente.

A todos os professores e técnicos do Departamento de Química e Física pelos ensinamentos, disposição para ajudar com materiais ou informações importantes para o andamento do trabalho. Agradeço em especial a Clifson, que

tanto me ajudou na montagem do sistema do primeiro projeto, lamento que os resultados não tenham sido satisfatórios porque você fazia as mudanças sempre com um sorriso no rosto.

A Capes e a UFS pelo apoio financeiro e estrutural, CLQM pelo acesso a diversos equipamentos, Departamento de Física pelas medidas de DRX e os fornos, a Professora Sibeles Pergher do Instituto de Química da UFRN também por análises de DRX e ao NEREEES/SergipeTec pelas análises de infravermelho.

Agradeço também ao Professor Carlos Martinez-Huitle e seu ex-orientando Alexandro Jhones e, a Professora Eliane Cavalcanti e sua ex-orientanda Amanda Gonçalves pelos ensinamentos e oportunidades para aprender uma técnica nova.

Gratidão a todos que contribuíram com orações, palavras, abraços ou outras ações.

RESUMO

Os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) destacam-se como tecnologias promissoras e alternativas às técnicas convencionais na degradação de numerosas substâncias poluentes descartadas nos corpos d'água. Nesta tese propõe-se a aplicação dos POAE, oxidação eletroquímica com peróxido de hidrogênio eletrogerado (OE-H₂O₂) e o processo eletro-Fenton (EF) heterogêneo com novos catalisadores híbridos magnéticos para tratar águas contaminadas. O sistema eletroquímico foi equipado com ânodo de diamante dopado com boro (DDB) e o cátodo com eletrodo de difusão de gás (EDG) para eletrogeração do H₂O₂. Os resultados obtidos são apresentados em dois capítulos. No Capítulo 1, a eficiência catalítica do híbrido de ferrita de cobalto sintetizado usando matéria orgânica natural (MON), como precursor orgânico, calcinado a 200 °C (Hb200) foi avaliada na degradação e mineralização do corante Acid Black 210 em solução sintética e em efluente de curtimento de couro. Na solução sintética, os ensaios eletroquímicos ocorreram em pH 3, densidade de corrente 28 mA cm⁻², variando a massa do catalisador e a concentração do corante. As melhores condições alcançadas foram 30 mg de Hb200 e 55 mg L⁻¹ do corante. Estas condições foram aplicadas no tratamento do efluente em pH 3 e 6 (sem ajuste) e, verificou-se a superioridade do EF-Hb200 (97,4% COT) em relação a OE-H₂O₂ (85,5% COT). A resposta catalítica na remoção de COT foi semelhante em ambos valores de pH (95,3%-pH 3 e 97,4%-pH 6), assim, o catalisador foi reutilizado em pH 6 e ao final de três ciclos de tratamento (7 h), apresentou apenas uma queda de 10% na eficiência. A análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas comprovou a eficácia do EF-Hb200 pela redução drástica dos produtos de degradação antes e após o processo de mineralização do efluente. No Capítulo 2, estudou-se a remoção de MON em matrizes de águas naturais para minimizar os subprodutos formados durante a desinfecção da água com cloro. Catalisadores de ferrita de cobalto (HbCo), ferrita de manganês (HbMn), magnetita (HbFe) e ferrita de cobalto com precursores de ferro de resíduos da mineração (HbSF e HbLM) foram sintetizados via rota sol-gel modificada, caracterizados por difratometria de raio X e infravermelho, pelos quais foram confirmados as fases de ferritas requeridas. A condição ótima de mineralização da MON utilizando o HbCo foi pH 3, densidade de corrente 28 mA

cm⁻² e 15 mg de catalisador. Sob estas condições, o HbLM apresentou maior resposta catalítica ao final de 7 h de tratamento, e os demais híbridos apresentaram eficiências semelhantes. Por apresentar menor lixiviação dos íons metálicos, o HbCo foi empregado no processo EF para tratar diferentes matrizes de águas naturais. Os resultados evidenciaram que o EF-HbCo promoveu altas taxas de remoção da MON (82-91%) em águas de rios contendo frações da MON tanto hidrofóbicas quanto hidrofílicas. Dessa forma, os catalisadores estudados neste trabalho através do processo eletro-Fenton mostraram ser eficazes na remoção da carga orgânica de matrizes reais com alto grau de complexidade.

Palavras-chave: Acid Black 210. Águas ambientais. Catalisadores magnéticos. Eletro-Fenton. Matéria orgânica natural. Processos oxidativos avançados eletroquímicos.

ABSTRACT

Advanced electrochemical oxidative processes (AEOP) stand out as promising technologies and alternatives to conventional techniques in the degradation of numerous polluting substances discarded in water bodies. This thesis proposes the application of AEOP, electrochemical oxidation with electrogenerated hydrogen peroxide (OE-H₂O₂) and the heterogeneous electro-Fenton (EF) process with new magnetic hybrid catalysts to treat contaminated water. The electrochemical system was equipped with a boron-doped diamond anode (DDB) and the cathode with a gas diffusion electrode (GDS) for the electrogeneration of H₂O₂. The results obtained are presented in two chapters. In Chapter 1, the catalytic efficiency of the cobalt ferrite hybrid synthesized using natural organic matter (MON) as an organic precursor, calcined at 200 °C (Hb200) was evaluated on the degradation and mineralization of the Acid Black 210 dye in synthetic solution and in leather tanning effluent. In the synthetic solution, the electrochemical tests occurred at pH 3, current density 28 mA cm⁻², varying the catalyst mass and dye concentration. The best conditions achieved were 30 mg of Hb200 and 55 mg L⁻¹ of the dye. These conditions were applied in the effluent treatment at pH 3 and 6 (without adjustment) and the superiority of EF-Hb200 (97.4% TOC) was verified in relation to OE-H₂O₂ (85.5% TOC). The catalytic response in the removal of TOC was similar at both pH values (95.3%-pH 3 and 97.4%-pH 6), thus, the catalyst was reused at pH 6 and at the end of three treatment cycles (7 h), showed only a 10% drop in efficiency. The analysis by gas chromatography and mass spectrometry proved the effectiveness of EF-Hb200 by the drastic reduction of degradation products before and after the effluent mineralization process. In Chapter 2, the removal of MON in natural water matrices was studied to minimize the by-products formed during the disinfection of water with chlorine. Cobalt ferrite (HbCo), manganese ferrite (HbMn), magnetite (HbFe) and cobalt ferrite catalysts with iron precursors from mining residues (HbSF and HbLM) were synthesized via the modified sol-gel route, characterized by X-ray and infrared, by which the required ferrite phases were confirmed. The optimal mineralization condition of MON using HbCo was pH 3, current density 28 mA cm⁻² and 15 mg of catalyst. Under these conditions, HbLM

showed a greater catalytic response at the end of 7 h of treatment, and the other hybrids showed similar efficiencies. As it presents less leaching of metallic ions, HbCo was used in the EF process to treat different natural water matrices. The results showed that EF-HbCo promoted high MON removal rates (82-91%) in river waters containing both hydrophobic and hydrophilic MON fractions. Thus, the catalysts studied in this work through the electro-Fenton process proved to be effective in removing the organic load from real matrices with a high degree of complexity.

Keywords: Acid Black 210. Environmental waters. Magnetic catalysts. Electro-Fenton. Natural organic matter. Advanced electrochemical oxidative processes.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos – POAE	4
1.1.1	Oxidação eletroquímica	5
1.1.2	Eletro-Fenton (EF)	9
1.2	Catalisadores heterogêneos híbridos magnéticos	11
1.2.1	Síntese de catalisadores híbridos via sol-gel	13
	Capítulo 1.....	16
	Aplicação do híbrido magnético $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ como catalisador heterogêneo no processo eletro-Fenton para degradação do corante AB210 em efluente de curtume	16
1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Processamento do couro	20
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo Geral.....	23
2.2	Objetivos Específicos	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	Caracterização do efluente industrial	23
3.2	Catalisador híbrido de ferrita de cobalto/MON	24
3.3	Ensaio eletroquímico	25
3.3.1	Eletrogeração de peróxido de hidrogênio	26
3.3.2	Degradação e mineralização do corante AB210 na amostra sintética ...	27
3.3.3	Degradação e mineralização do corante AB210 no efluente de curtume	28
3.3.4	Reutilização do catalisador	29
3.3.5	Identificação dos subprodutos da degradação	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	Caracterização do efluente industrial	30
4.2	Caracterização dos catalisadores	31
4.3	Ensaio eletroquímico	34
4.3.1	Eletrogeração do peróxido de hidrogênio	34
4.3.2	Degradação e mineralização do corante AB210 na amostra sintética ...	37
4.3.3	Degradação e mineralização do corante AB210 no efluente industrial ..	43
5	CONCLUSÕES	51
	Capítulo 2.....	52
	Síntese e aplicação dos híbridos magnéticos $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MON}$ como catalisadores heterogêneos na degradação da matéria orgânica natural em águas naturais pelo processo eletro-Fenton.....	52

1	INTRODUÇÃO.....	52
1.1	Tecnologias de remoção da MON	56
2	OBJETIVOS	59
2.1	Objetivo Geral.....	59
2.2	Objetivos Específicos	59
3	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1	Sínteses dos híbridos magnéticos	60
3.2	Caracterização dos híbridos magnéticos	61
3.2.1	Difração de Raios X (DRX).....	61
3.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	61
3.3	Coleta e caracterização das matrizes de águas.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	Caracterizações das amostras.....	63
4.1.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	65
4.2	Caracterização das matrizes de água.....	65
4.3	Mineralização da MON	67
4.3.1	Efeito do pH.....	67
4.3.2	Efeito da densidade de corrente	68
4.3.3	Efeito da dosagem do catalisador	70
4.3.4	Efeito do íon metálico no catalisador	71
4.3.5	Tratamento de diferentes matrizes de águas naturais	74
5	CONCLUSÕES.....	77
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO	78
7	REFERÊNCIAS	78
8	APÊNDICES.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do mecanismo de ativação catalítica do H_2O_2 , em meio ácido, pelo processo eletro-Fenton e mineralização dos compostos orgânicos. Fonte: Autoria própria.	10
Figura 2: Esquema representativo da estrutura da ferrita de espinélio, mostrando os átomos de oxigênio (vermelho), as unidades tetraédricas (amarelo) e octaédricas (verde). Fonte: Reddy e Yun ²¹	12
Figura 3: Diagrama de potencial redox (Eh) <i>versus</i> pH para ferro. Fonte: Takeno ⁷⁸ ..	15
Figura 4: Esquema do reator eletroquímico em batelada com o par de eletrodo EDG/DDB. Fonte: Adaptado de Dos Santos et al. ⁴²	25
Figura 5: Padrões de difração de raios X do híbrido Hb200 e padrão ICSD CoFe_2O_4 ^{23,24}	32
Figura 6: Espectro de infravermelho do híbrido Hb200 em KBr ^{23,24}	32
Figura 7: a) Imagem MET e b) distribuição do tamanho da partícula do híbrido Hb200.	33
Figura 8: Espectro UV-Vis da solução de H_2O_2 1,4 mmol L^{-1}	34
Figura 9: Curva de calibração da determinação do H_2O_2 obtida utilizando a absorção máxima em 344 nm.	34
Figura 10: Efeito do pH na eletrogeração de H_2O_2 usando o EDG. Condições: 140 mL de solução com Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , pH 3 e 5, densidade de corrente 28 mA cm^{-2} ... 35	35
Figura 11: a) Efeito da densidade de corrente na eletrogeração de H_2O_2 e b) eficiência da densidade de corrente usando o EDG. Condições: 140 mL de solução com Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , pH 3, densidades de corrente 14, 28 e 42 mA cm^{-2}	36
Figura 12: Espectro UV-Vis da solução de Acid Black 210 14 mg L^{-1} em pH 3 e 6.	37
Figura 13: Curva de calibração da determinação do corante Acid Black 210 obtida utilizando a absorção máxima em 464 nm em: a) pH 3 e b) pH 6.	38
Figura 14: Eficiência da degradação do AB210 por OE- H_2O_2 e EF-Hb200 variando a massa de Hb200 e a concentração do corante em: a) 14 mg L^{-1} e b) 55 mg L^{-1} . Condições: 140 mL de solução AB210, Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , pH 3, densidade de corrente 28 mA cm^{-2}	38
Figura 15: Mineralização do AB210 por OE- H_2O_2 e EF-Hb200. Condições: 140 mL de solução AB210 55 mg L^{-1} , $\text{COT}_i = 16,7 \text{ mg L}^{-1}$, Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , pH 3, $m_{\text{cat}} = 30 \text{ mg}$ e densidade de corrente 28 mA cm^{-2} . O painel inserido exibe a correspondente análise cinética da mineralização.	41
Figura 16: Eficiência da corrente de mineralização do AB210 por OE- H_2O_2 e EF-Hb200. Condições: 140 mL de solução AB210 55 mg L^{-1} , $\text{COT}_i = 16,7 \text{ mg L}^{-1}$, Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , pH 3, $m_{\text{cat}} = 30 \text{ mg}$ e densidade de corrente 28 mA cm^{-2}	42

- Figura 17: (a) Eficiência da degradação e (b) análise cinética do AB210 no efluente por OE-H₂O₂ e EF-Hb200 variando o pH. Condições: 140 mL de solução, AB210 55 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, m_{cat} = 30 mg e densidade de corrente 28 mA cm⁻²..... 44
- Figura 18: Imagens da descoloração do corante AB210 55 mg L⁻¹ no efluente de curtume em função do tempo pelos processos: a) OE-H₂O₂ e b) EF com 30 mg Hb200. 45
- Figura 19: (a) Mineralização e (b) Consumo energético específico por unidade de massa de COT do AB210 no efluente por OE-H₂O₂ e EF-Hb200 variando o pH. Condições: 140 mL de solução, AB210 55 mg L⁻¹, COT_i 400 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, m_{cat} = 30 mg e densidade de corrente 28 mA cm⁻². 46
- Figura 20: Espectro de infravermelho dos híbridos Hb200 e Hb200 após EF. 48
- Figura 21: Número de publicações por ano no período de 2010-2021 usando como palavras-chave: a) “NOM” and “drinking water” and “humic acids” and “electrochemical oxidation” and “electro-Fenton” para os processos a) oxidação eletroquímica e b) eletro-Fenton. Os dados são baseados nos resultados de pesquisa do Web of Science (03.10.2021). 58
- Figura 22: Padrões de difração de raios X dos híbridos: a) HbCo, HbLM, HbSF e padrão ICSD CoFe₂O₄, b) HbMn e padrão ICSD MnFe₂O₄ e c) HbFe e padrão ICSD Fe₃O₄. 64
- Figura 23: Espectros de infravermelho dos híbridos HbCo, HbLM, HbSF, HbMn e HbFe em KBr. 65
- Figura 24: Efeito do pH na: a) eficiência da mineralização da MON e b) análise cinética por OE-H₂O₂ e EF-HbCo. Condições: 200 mL de água da Serra, COT_i = 21 mg L⁻¹, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄, m_{cat} = 30 mg HbCo e densidade de corrente 28 mA cm⁻². 67
- Figura 25: Efeito da densidade de corrente na eficiência da mineralização da MON e CE_{COT}, respectivamente, em a) e c) por OE-H₂O₂ e, b) e d) por EF-HbCo. Condições: 200 mL de água da Serra, COT_i = 21 mg L⁻¹, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH 3,0, m_{cat} = 30 mg HbCo. 68
- Figura 26: Efeito da dosagem do catalisador na eficiência da mineralização da MON por EF-HbCo. Condições: 200 mL de água da Serra, COT_i = 21 mg L⁻¹, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH 3 e densidade de corrente 28 mA cm⁻². 70
- Figura 27: Efeito do íon metálico no catalisador na eficiência da mineralização da MON por eletro-Fenton. Condições: 200 mL de água Cachoeira da Serra, COT_i = 21 mg L⁻¹, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH 3, m_{cat} = 15 mg e densidade de corrente 28 mA cm⁻². 72
- Figura 28: Representação do mecanismo de reação proposto do processo eletro-Fenton com a decomposição do H₂O₂ via reação Fenton heterogênea e homogênea. Fonte: Autoria própria. 73
- Figura 29: a) Eficiência da mineralização da MON e b) espectros UV-Vis antes e após o tratamento por EF-HbCo de diferentes matrizes de águas naturais. Condições: V_s = 200 mL, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH 3, m_{cat} = 15 mg e densidade de corrente 28 mA cm⁻². 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potenciais padrão de redução de alguns agentes oxidantes. Fonte: Brillas et al. ²	4
Tabela 2: Potencial de evolução de oxigênio em ânodos utilizados na OE. Fonte: Comninelis et al. ³⁷ e Moreira et al. ³⁴	7
Tabela 3: Classificação dos corantes conforme as características e substratos aplicáveis. Fonte: Adaptado de Hunger et al. ⁹⁴ e Santos et al. ⁹⁵	19
Tabela 4: Características físico-químicas do Acid Black 210.....	20
Tabela 5: Concentração dos compostos presentes no efluente industrial.....	30
Tabela 6: Porcentagem de mineralização do AB210 por OE-H ₂ O ₂ e EF variando a massa de Hb200 e a concentração do corante, no tempo de 240 min.	39
Tabela 7: Constante de taxa aparente para descoloração com o correspondente R ² , porcentagem de remoção de COT e consumo de energia por unidade de massa de COT em 420 min por OE-H ₂ O ₂ e EF-Hb200 variando o pH. Condições: 140 mL de efluente, AB210 55 mg L ⁻¹ , COT _i = 400 mg L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , m _{cat} = 30 mg e densidade de corrente 28 mA cm ⁻²	44
Tabela 8: Eficiência de diferentes processos oxidativos no tratamento de efluentes reais.	47
Tabela 9: Compostos identificados como derivados de TMS (trimetilsilil) por CG-EM no efluente de curtime antes do tratamento.	49
Tabela 10: Compostos identificados como derivados do TMS (trimetilsilil) por CG-EM no efluente de curtime tratado pelo processo EF-Hb200, após o período de 4 e 7 h.	50
Tabela 11: Composição e grupos químicos da MON. Fonte: Tak e Vellanki ¹⁵²	53
Tabela 12: Características das matrizes de águas naturais.....	66
Tabela 13: Porcentagens de mineralização e consumo energético por unidade de COT pelo processo EF-HbCo após 300 e 420 min nas densidades de corrente 28 e 42 mA cm ⁻²	70
Tabela 14: Lixiviação dos metais dos catalisadores após mineralização da MON.	72
Tabela 15: Porcentagens de remoção de COT e UV ₂₅₄ após 7 h de tratamento EF-HbCo.	75
Tabela 16: Eficiência da mineralização de carga orgânica comumente encontrada em águas de abastecimento pelo processo eletro-Fenton.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB210 – Ácido Preto 210 do inglês *Acid Black 210*

CE_{COT} – Consumo energético por unidade de COT

C.I. – Índice de cor do inglês *Colour Index*

COT – Carbono Orgânico Total

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DDB – Diamante Dopado com Boro

DRX – Difração de Raios X

EDG – Eletrodo de Difusão de Gás

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

EF – Eletro-Fenton

ETA – Estação de Tratamento de Água

HbCo – Híbrido de cobalto e ferro

HbFe – Híbrido de ferro

HbLM – Híbrido obtido do resíduo da Lama de Mariana

HbMn – Híbrido de manganês e ferro

HbSF – Híbrido obtido do resíduo de Sulfato Férrico

Hb200 – Híbrido calcinado a 200 °C

ICSD – Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica do inglês
Inorganic Crystal Structure Database

IV – Infravermelho

ECM – Eficiência de Corrente de Mineralização

MM – Massa Molar

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MON – Matéria Orgânica Natural

OE-H₂O₂ – Oxidação Eletroquímica com H₂O₂ eletrogerado

POA – Processos Oxidativos Avançados

POAE – Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos

TR – Tempo de retenção

SPD – Subprodutos de Desinfecção

SUVA – Absorbância no comprimento de onda 254 nm

THM – Trihalometanos

UV₂₅₄ – Absorbância no ultravioleta específica

1 INTRODUÇÃO

Gupta e Suhas ¹ chamam bastante atenção para o cuidado com a água, quando dizem “Economizando água para salvar o planeta e manter o futuro da humanidade segura é o que precisamos agora”. Esse é um apelo voltado principalmente para o crescimento intensivo de resíduos líquidos que não têm recebido tratamentos adequados.

A água é essencial para o consumo humano, indústria e a agricultura. Evidentemente, a contaminação dos corpos hídricos decorre de atividades humanas urbanas, industriais e agrícolas e não pode ser eficientemente reduzida em estações de tratamento de águas convencionais porque os compostos, em sua maioria, são poluentes orgânicos persistentes (POP) ^{2,3}.

Os corantes sintéticos estão englobados nessa classe de contaminantes e têm atraído bastante atenção de pesquisadores por apresentarem propriedades que acarretam perigo à saúde humana e ao bioma aquático. Por exemplo, estabilidade fotolítica e química e, resistência ao ataque biológico. Estas características ocasionam fenômenos como redução da demanda de oxigênio, alteração da cor e odor, bem como persistência e bioacumulação em longo prazo, pelo fato de serem continuamente liberados nas águas superficiais ⁴.

Inúmeras indústrias dos setores farmacêuticos, curtimento de couros, têxteis, alimentícios, entre outras são consumidoras de corantes sintéticos, de forma que, geram grande volume de águas residuárias ^{5,6}. As fábricas de curtimento de couro e têxteis são uma das principais poluidoras porque o processo de tingimento consome uma quantidade imensa de água, além do mais, cerca de 10-15% dos corantes aplicados são perdidos nos efluentes, justificando a presença dos mesmos em altas concentrações ^{7,8}.

Outra fonte de preocupação no processo de tratamento de água é a intensa deterioração dos recursos hídricos pelas atividades antropogênicas que tem gerado um aumento no teor da matéria orgânica natural (MON). Esta é uma matriz complexa de compostos orgânicos existentes em fontes de águas superficiais naturais e é produto da decomposição dos tecidos vegetais e

animais, os quais juntamente com a biota, tem importância fundamental no ciclo global do carbono ⁹.

No entanto, quando os mananciais de água são utilizados para o consumo humano, a presença da MON torna-se indesejada visto que, ela altera as propriedades de cor, sabor e odor da água ^{10,11}.

Mais importante ainda, é o fato de que o processo de desinfecção da água mundialmente utilizado, por ser mais eficiente e barato, é realizado à base de cloro. E, os estudos vêm demonstrando que certas classes de MON podem reagir com produtos químicos a base de cloro e conduzir à formação de subprodutos de desinfecção (SPD), sendo os mais conhecidos como trihalometanos, os quais são em geral cancerígenos ¹².

Diversos métodos físicos, químicos e biológicos estão atualmente disponíveis para a degradação de diversas substâncias orgânicas em águas naturais e efluentes industriais. Entretanto, os métodos físicos e biológicos podem simplesmente transferir os poluentes de uma fase para outra. Enquanto que, processos de oxidação avançada eletroquímicos (POAE), entre eles o eletro-Fenton, são especialmente atrativos e empregados para degradar compostos orgânicos recalcitrantes e nocivos ^{13,14}.

A oxidação eletroquímica e o eletro-Fenton estão entre os POA mais estudados, pelos quais as substâncias orgânicas são oxidadas por radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) eletrogerados na superfície do ânodo e/ou pela reação de Fenton que ocorre entre peróxido de hidrogênio e os íons de Fe^{2+} ¹⁵.

Atualmente, o eletro-Fenton heterogêneo, especialmente com catalisadores magnéticos, tem sido intensamente avaliado em função dos catalisadores serem de fácil manuseio, seguros no armazenamento, facilmente separados do meio reacional com uma simples aplicação de campo magnético externo e, conseqüentemente, podem ser eficientemente recuperados e reutilizados. Além disso, operam em maior faixa de pH e não geram os lodos de ferro resultantes nos processos homogêneos ^{16,17}.

Os catalisadores híbridos magnéticos a base de ferritas - MFe_2O_4 (M = Fe, Mn, Co, Zn, entre outros) são muito empregados na degradação de diversos

compostos orgânicos. He et al.¹⁸ reportaram que Fe_3O_4 foi eficiente na degradação do corante Reactive Blue 19 por eletro-Fenton. Sahoo et al.¹⁹ mostraram que nanopartículas de MnFe_2O_4 são eficientes como catalisadores na degradação do alaranjado de metila via reação de Fenton. Enquanto que, Huang et al.²⁰ removeram com eficiência ácidos húmicos pelo processo eletro-Fenton utilizando Pd/ Fe_3O_4 como catalisador.

Os materiais magnéticos a base de óxido de ferro têm sido muito estudados devido a sua alta abundância natural, baixo custo e por serem ambientalmente amigáveis. Eles apresentam características multifuncionais, por isso atuam como adsorventes, catalisadores, sensores, dispositivos magnéticos e eletrônicos, entre outros^{21,22}.

Em razão disso, o presente trabalho busca estudar uma nova aplicação para o híbrido magnético de ferrita de cobalto e matéria orgânica natural ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$) produzido no período do mestrado²³, o qual foi sintetizado por uma rota eco-amigável utilizando água rica em MON como solvente verde. Esse híbrido magnético demonstrou excelente capacidade adsorptiva para remoção de íons cromo presentes em efluente real da indústria de curtimento de couro²⁴.

Além disso, por essa metodologia foram produzidos também híbridos empregando o sal de cobalto analítico e precursores de ferro oriundos de resíduos da mineração e, essa pesquisa resultou em uma patente (BR 10 2017 001357 0). Esses nanomateriais revelaram ótimo desempenho catalítico na redução do nitrofenol a aminofenol²⁵.

Assim, tendo em vista a importância de conhecer outra funcionalidade e ampliar o valor agregado dos materiais citados, é proposto na vigente tese a avaliação da eficiência do híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ como catalisador heterogêneo no processo eletro-Fenton para o tratamento de um efluente industrial real contendo corante.

Outra proposta do presente estudo é sintetizar novos materiais híbridos a base de ferro e manganês, pela mesma rota de síntese desenvolvida anteriormente e, verificar juntamente com os híbridos citados acima, o potencial

catalítico no processo eletro-Fenton para remoção da carga orgânica de águas de rios.

1.1 Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos – POAE

Nos últimos anos, os POAE têm sido uma das técnicas mais empregadas dentre os processos de oxidação avançada para remoção de poluentes orgânicos recalcitrantes ^{2,20,26–28}. De forma geral, estes se baseiam na geração de agentes oxidantes poderosos que podem decompor numerosos poluentes presentes nos corpos d'água ¹⁶.

O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é um oxidante muito forte, possui o segundo maior potencial de redução padrão (Tabela 1), por isso é capaz de atacar indiscriminadamente a maioria dos compostos orgânicos até a mineralização, ou seja, transforma-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos ^{29,30}.

Tabela 1: Potenciais padrão de redução de alguns agentes oxidantes. Fonte: Brillas et al. ².

Oxidante	Reação de redução	$E^0(\text{V})$ vs EPH
Flúor	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{HF}$	3,05
Radical hidroxila	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,87
Ânion radical sulfato	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,60
Ozônio	$\text{O}_{3(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
Radical hidroperoxila (I)	$\text{HO}_2^{\cdot} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,65
Cloro	$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Oxigênio	$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

O crescente interesse por esses processos para o tratamento de águas residuárias é consequência de diversas características de significância ambiental, tais como:

- (i) Compatibilidade ambiental, já que o principal reagente utilizado é considerado limpo, o elétron;
- (ii) Versatilidade, pois os poluentes podem ser tratados por meio de diferentes reatores e materiais de eletrodo de formas e configurações distintas; além disso, podem ser facilmente combinados com outras tecnologias convencionais de tratamento de água;
- (iii) Segurança, visto que as condições operacionais são moderadas, as quais ocorrem sob pressão e temperatura ambiente;
- (iv) Uso de pequenas quantidades de produtos químicos geralmente inócuos;
- (v) Acessibilidade à automação: as variáveis elétricas utilizadas nos processos eletroquímicos são particularmente adequadas para facilitar a aquisição de dados, automação e controle de processos;
- (vi) Utiliza equipamentos e operações simples; apresenta custos operacionais e de capital acessíveis ^{15,31,32}.

Existem diversos métodos eletroquímicos aplicáveis ao tratamento de resíduos contendo poluentes orgânicos, os quais podem ocorrer de forma direta, pelo qual há transferência direta de elétrons entre a superfície do ânodo e os poluentes orgânicos envolvidos. E de forma indireta, em que os compostos orgânicos são destruídos na solução por espécies altamente oxidantes geradas na superfície do eletrodo ^{15,33}.

A oxidação eletroquímica e o eletro-Fenton estão entre os POAE mais avaliados, por isso foram estudados nesta tese e serão abordados nas seções seguintes.

1.1.1 Oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica (OE) ocorre por meio da aplicação de densidade de corrente (j) ao ânodo (M), alta o suficiente para promover a eletrólise da água e gerar como intermediário da reação o radical hidroxila e outras espécies

reativas de oxigênio, adsorvidos fisicamente e quimicamente na superfície do ânodo, respectivamente ^{29,32,34}.

Dessa forma, os compostos orgânicos são oxidados por $\bullet\text{OH}$ eletrogerados com evolução simultânea de O_2 , causando a regeneração da superfície do ânodo ¹⁵.

No entanto, a efetividade deste processo depende principalmente de três parâmetros: (i) a geração de espécies reativas de oxigênio fisisorvidas e quimissorvidas, (ii) a natureza do material anódico e (iii) a concorrência do processo com a reação de evolução de oxigênio ^{32,33}.

Comninelis et al. ³⁵ propôs um mecanismo simples para a degradação das espécies orgânicas em meio ácido, incluindo a competição com a reação de evolução de oxigênio e considerando que as superfícies dos ânodos são compostas por um óxido metálico (MO_x) ³².

Inicialmente o processo de oxidação ocorre com a eletrólise da água no ânodo conduzindo à formação de radicais hidroxilas fracamente adsorvidos ($\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$) -(Equação 1), e estes ainda podem sofrer uma transferência de oxigênio para a rede do óxido metálico, resultando nas espécies reativas de oxigênio quimissorvidas no ânodo, denominada superóxido (MO_{x+1}) (Equação 2).



Na ausência dos contaminantes, ambas as espécies produzem O_2 , conforme as Equações 3 e 4.



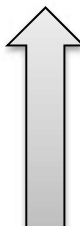
Quando os contaminantes orgânicos (R) estão presentes no meio reacional, os $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ promovem predominantemente sua mineralização completa (Equação 5), enquanto que os MO_{x+1} participam na formação de produtos parcialmente oxidados (RO) (Equação 6) ³⁶.



Assim, ânodos que apresentam baixa concentração das espécies $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ favorecem a conversão eletroquímica, a qual transforma os poluentes orgânicos refratários de maneira seletiva em compostos biodegradáveis, normalmente os ácidos carboxílicos ³³.

Este perfil é característico de ânodos ativos, em que há uma forte interação entre MO_x e $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$, de modo que a velocidade da reação na Equação 2 é maior que a reação na Equação 1. Além disso, há uma competição em paralelo da reação de evolução do oxigênio através da decomposição de MO_{x+1} , que depende do potencial de evolução para oxigênio de cada material do ânodo. Platina (Pt), dióxido de irídio (IrO_2), dióxido de rutênio (RuO_2), entre outros, são exemplos deste tipo de ânodo e possuem potencial relativamente baixos (Tabela 2) ^{33,35,37}.

Tabela 2: Potencial de evolução de oxigênio em ânodos utilizados na OE. Fonte: Comninelis et al. ³⁷ e Moreira et al. ³⁴.

Ânodo	Potencial para evolução de oxigênio (V/EPH)	Entalpia de adsorção de $\text{M}\cdot\text{OH}$
RuO_2	1,4-1,7	Quimissorção do radical $\bullet\text{OH}$  Sentido Crescente
IrO_2	1,5-1,8	
Pt	1,7-1,9	
Grafite	1,7	
PbO_2	1,8-2,0	
SnO_2	1,9-2,2	Fisissorção do radical $\bullet\text{OH}$
DDB	2,2-2,6	

De forma contrária, os ânodos inativos apresentam interações fracas entre MO_x e $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$, consequentemente, alta concentração de radicais hidroxilas são gerados e eles conduzem à mineralização dos compostos orgânicos. Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) é o melhor ânodo desta classe por apresentar maior potencial de evolução de oxigênio (Tabela 2), alta estabilidade contra corrosão e superfície inerte com baixa propriedade adsortiva ^{29,34,37}.

Brillas et al. ² destacam que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é uma fonte interessante para a produção de $\bullet\text{OH}$, porque é um composto eco-amigável que gera oxigênio gasoso e água como subprodutos. Nos POAE, a formação contínua de H_2O_2 decorre da redução do O_2 em cátodos à base de carbono, em meio ácido, conforme a reação representada pela Equação 7 ³⁸.



Entre os cátodos que têm apresentado boa eficiência na produção do peróxido de hidrogênio, destaca-se: carbono-politetrafluoretileno (C-PTFE), feltro de carbono, feltro de grafite, carbono modificado com nanopartículas de metais ou óxidos metálicos, eletrodos DDB e cátodos de difusão de O_2 ou ar ^{29,30,38–42}.

É importante salientar que o último exemplo tem sido uma alternativa atraente e significativa, uma vez que, não depende do teor de oxigênio dissolvido na água pelo fato do mesmo ser diretamente injetado com ar ou O_2 , desse modo, sua concentração aumenta na superfície do eletrodo e a limitação da transferência de massa é reduzida ³⁹.

A realização da OE juntamente com a eletrogeração catódica de H_2O_2 é denominado de oxidação eletroquímica com H_2O_2 eletrogerado (OE- H_2O_2) ^{15,34}. Nestas condições e usando o ânodo de DDB, os contaminantes orgânicos são oxidados pelos $\bullet\text{OH}$ fisissorvidos e de forma minoritária pelo H_2O_2 e seu produto de oxidação anódica, o radical hidroperoxil ($\text{HO}_2\bullet$) ²⁹.

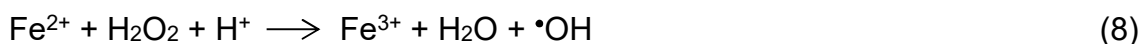
Contudo, o H_2O_2 sozinho é um oxidante relativamente fraco e seu poder de oxidação pode ser ampliado pela combinação com outros elementos; sendo

os catalisadores de metais de transição à base de ferro, os que têm recebido maior atenção quando aplicados através do método eletro-Fenton ².

1.1.2 Eletro-Fenton (EF)

O processo eletro-Fenton é o método mais conhecido dos POAE, e sua aplicação tem sido crescente por operar em condições reacionais suaves e principalmente, pela habilidade de promover a mineralização total ou quase total em curto espaço de tempo de diversos poluentes, a exemplo de fármacos, corantes sintéticos, pesticidas, surfactantes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, entre outros ^{26,43,44}.

Esta tecnologia fundamenta-se na reação de Fenton que consiste em reagir H₂O₂ e íons de Fe²⁺ para gerar radical hidroxila, especialmente em meio ácido, conforme a reação na Equação 8 ^{39,45}.



O mecanismo deste processo é dividido em várias etapas ilustradas na Figura 1 ^{15,16,31}:

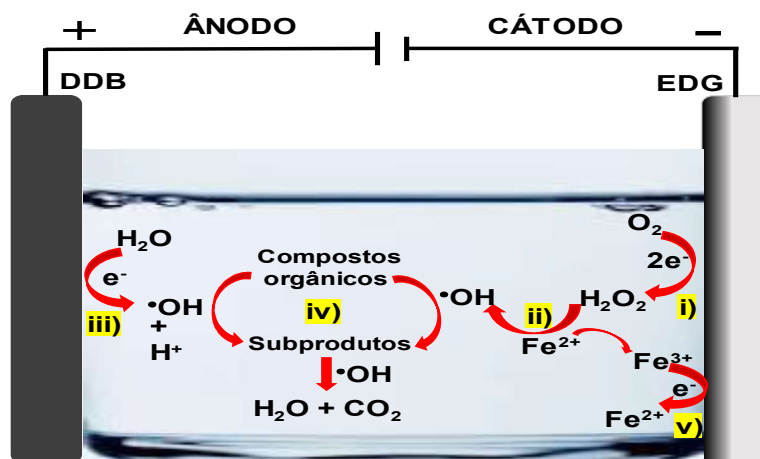
- i) Geração eletroquímica de H₂O₂ *in situ* via redução catódica de oxigênio (Equação 7);
- ii) Formação de $\bullet\text{OH}$ via reação de Fenton entre os íons de ferro e o H₂O₂ eletrogerado (Equação 8);
- iii) Produção $\bullet\text{OH}$ fisissorvido (MO_x($\bullet\text{OH}$)) na superfície do ânodo, se o DDB for usado (Equação 1);
- iv) Mineralização dos compostos orgânicos pelos radicais hidroxilas oriundos das etapas ii e iii, ocorrendo desse modo um efeito sinérgico;
- v) Regeneração do Fe³⁺/Fe²⁺ por redução direta no cátodo (Equação 9).



Em suma, os contaminantes orgânicos são oxidados pelos $\bullet\text{OH}$ formados na superfície do ânodo de DDB e gerados pela reação Fenton, etapa pela qual diferencia o eletro-Fenton da oxidação eletroquímica.

Segundo Moreira et al.³⁴, outros íons de metais catalíticamente ativos como cromo, cério, cobre, cobalto, manganês e rutênio também podem decompor diretamente H_2O_2 em $\cdot\text{OH}$ de forma semelhante à reação de Fenton.

Figura 1: Representação do mecanismo de ativação catalítica do H_2O_2 , em meio ácido, pelo processo eletro-Fenton e mineralização dos compostos orgânicos. Fonte: Autoria própria.



De acordo com a natureza física do catalisador, o processo EF pode ser classificado como EF-homogêneo, no qual a fonte de ferro usada é solúvel no meio reacional, enquanto que no EF-heterogêneo catalisadores sólidos são utilizados, contendo ferro em sua forma mais estável, geralmente insolúveis ou levemente solúveis^{43,44}.

O processo EF-homogêneo está vinculado a alguns problemas, tais como, as condições ótimas de operação ocorrem em valores de pH fortemente ácidos (pH 2,8-3,5), característica desvantajosa, uma vez que será necessário a neutralização dos efluentes ao final do processo^{17,26}. Além disso, ao final da análise o Fe^{2+} livre no meio será precipitado para descarte, resultando assim em lodo de ferro indesejável e acrescentando custos ao tratamento dos efluentes¹⁶.

Para superar essas limitações, diversos pesquisadores têm direcionado os estudos à execução do EF-heterogêneo, visto que a natureza sólida do catalisador facilita sua separação da solução tratada^{17,44,46}. Outras vantagens são conferidas ao processo, como a operação em maior faixa de pH, a qual evita

neutralização do efluente final; o catalisador é de fácil manuseio, seguro para armazenar, pode ser eficientemente recuperado e reutilizado ^{16,47,48}.

Apesar do catalisador sólido evitar a formação de lodo ao final do procedimento, sua separação de um grande volume de água tratada ainda é complicada, visto que os processos de sedimentação e centrifugação são difíceis de aplicação em escala industrial em função do longo tempo de duração e limitações técnicas ⁴⁹.

Desse modo, materiais magnéticos à base de óxidos de ferro têm sido amplamente empregados na oxidação de poluentes orgânicos em sistemas via reação de Fenton, visto que podem ser facilmente e economicamente separados do meio aquoso pela aproximação de um campo magnético externo ^{16,50–53}.

1.2 Catalisadores heterogêneos híbridos magnéticos

Catalisadores híbridos têm sido objeto de estudo de diversas pesquisas, pelo fato de serem constituídos por mais de um componente que combinam suas propriedades diferentes e, conseqüentemente resultam em um material multifuncional com novas aplicabilidades. Esses componentes podem ser somente inorgânicos, ou somente orgânicos ou orgânicos e inorgânicos ^{54–56}.

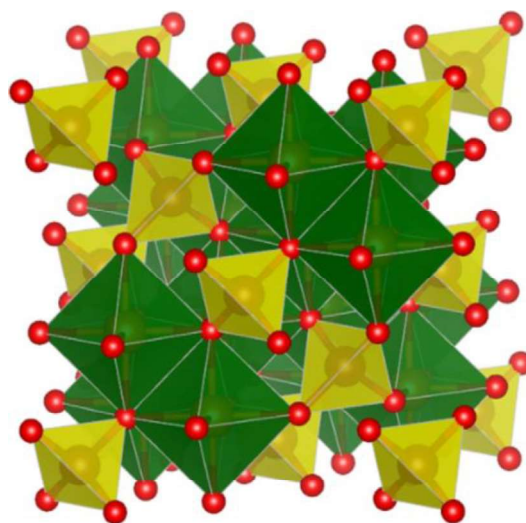
De um modo geral, as ferritas - MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Zn$, entre outros) são um dos componentes inorgânicos mais utilizados nos catalisadores magnéticos. Suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas únicas, além da biocompatibilidade ^{46,49}, proporcionam diversas aplicações nos campos da remediação ambiental, biomedicina, catálise, pigmentos, biossensores, dentre outros ²³.

A estrutura da ferrita é bem conhecida por espinélio cúbico, no qual os átomos de oxigênio estão dispostos na forma cúbica de face centrada e os íons metálicos estão arranjados nos sítios octaédricos e tetraédricos, ilustrados na Figura 2 ^{46,49}.

Em uma estrutura de espinélio inversa - $Fe[MFe]O_4$ – os sítios tetraédricos são ocupados por íons trivalentes enquanto que, os sítios octaédricos são

ocupados tanto por íons trivalentes quanto bivalentes. MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , e CuFe_2O_4 são exemplos deste tipo de estrutura ²¹. Segundo Jauhar e Singhal ⁵⁷, os sítios octaédricos são expostos quase exclusivamente à superfície dos pós de óxido de espinélio, de tal modo que somente os íons metálicos nestes locais participam em reações.

Figura 2: Esquema representativo da estrutura da ferrita de espinélio, mostrando os átomos de oxigênio (vermelho), as unidades tetraédricas (amarelo) e octaédricas (verde). Fonte: Reddy e Yun ²¹.



Jauhar e Singhal 2014 ⁵⁷ evidenciaram que ferritas de fórmula $\text{CoM}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}^{3+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; $0.2 \leq x \leq 1.0$) apresentaram elevada atividade catalítica na reação de Fenton. Yao et al. ⁵⁸ desenvolveram um catalisador híbrido magnético ZnFe_2O_4 -rGO eficiente para descoloração de vários corantes via Foto-Fenton. Gautam et al. ⁴⁹ reportaram que nanopartículas de MnFe_2O_4 superparamagnéticas suportadas por compósitos de areia de carbono grafítico (GSC) e bentonita (BT) exibiram significativa atividade fotocatalítica na mineralização de ampicilina. Es'haghzade et al. ⁵⁰ utilizando Fe_3O_4 como catalisador heterogêneo no processo eletro-Fenton, conseguiram uma alta degradação dos corantes Acid Red 14 e Acid Blue 92. Sahoo et al. ¹⁹ comprovaram que nanopartículas de MnFe_2O_4 são eficientes como catalisadores na degradação do metil orange via reação de Fenton.

Em todos os estudos há uma preocupação com o método de síntese, visando obter as melhores propriedades físico-químicas por rotas simples e baratas. Por isso, Vu et al.¹⁴ assinalam que a seleção e preparação do catalisador é um fator chave para um processo de oxidação avançada com alto desempenho.

1.2.1 Síntese de catalisadores híbridos via sol-gel

A preparação do catalisador é uma etapa tão ou mais importante do que a análise de sua atividade e de custos do processo resultante do seu uso, porque a escolha de um método e condições de preparo determinam as propriedades decorrentes dele. Portanto, a síntese de catalisadores híbridos é relevante para melhorar as tecnologias existentes e projetar novos processos de baixo custo e consumo de energia^{59,60}.

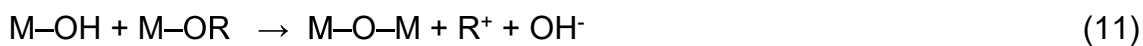
Os materiais híbridos podem ser obtidos por diversos métodos bem estabelecidos na literatura tais como, co-precipitação, rota hidrotérmica e reação do estado sólido usando moinho de bolas^{61,62}. Porém, conforme Gomes et al. (2018)⁶¹, esses métodos geralmente exigem altas temperaturas, longos tempos de processamento, equipamentos sofisticados e várias etapas.

Por outro lado, a obtenção de híbridos orgânicos-inorgânicos via rota sol-gel apresenta vantagens sobre os supracitados processos tais como, temperaturas de processamento mais baixas, tempos de calcinação curtos, alta pureza, bom controle do tamanho e morfologia das partículas, elevada área superficial e preparo simples^{63–66}.

Essa rota de síntese é bastante promissora e tem apresentado crescentes resultados de pesquisas nas últimas décadas neste campo, levando a um progresso considerável na compreensão fundamental do processo sol-gel em geral, e seu uso na elaboração e aplicação de novos materiais híbridos^{67–72}.

O método sol-gel tradicional envolve reações de hidrólise e condensação de precursores metálicos em um solvente orgânico, que conduz à formação do gel e após a secagem a obtenção de complexos organometálicos. A hidrólise

permite a formação de grupos hidroxilas ligados aos metais ancorados no precursor orgânico, os quais podem reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas em uma reação de policondensação, conduzindo a formação de um polímero inorgânico ^{65,73}, conforme as equações 10 e 11.



onde, M representa os metais e R um ligante orgânico.

Em virtude desta rota ter como desvantagem a utilização de solventes orgânicos caros e tóxicos na formação dos materiais, há uma grande preocupação em substituí-los por polímeros naturais capazes de interagir com espécies metálicas ⁶⁴. Entretanto, segundo Sangeetha et al. ⁷⁴, o mecanismo pelo qual as partículas são formadas empregando solventes naturais ainda não está esclarecido, e a estabilidade das mesmas, pode estar relacionada com a presença de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados existentes nestes solventes, que promovem a complexação e estabilização das espécies metálicas ^{61,75}.

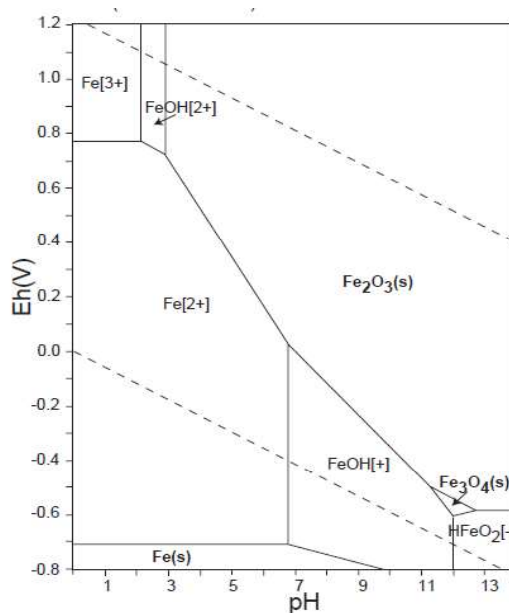
Por esses motivos, este trabalho propõe uma nova aplicação ao híbrido orgânico-inorgânico $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ obtido em trabalho prévio ²⁴ e a síntese de novos híbridos a base de ferro e manganês, formados pela rota sol-gel modificada utilizando água com elevado teor de matéria orgânica natural (MON) como solvente, para compor a fase orgânica do material. Ela possui a capacidade de ancorar espécies metálicas dos precursores inorgânicos, de maneira semelhante aos reagentes orgânicos tradicionais.

A capacidade de complexação da MON é decorrente da sua composição rica em grupos funcionais, principalmente carboxilas e hidroxilas fenólicas, os quais apresentam comportamento ácido-base e são dependentes dos valores do pH do meio ^{69,70,76}.

Segundo Tan et al. ⁷⁷, os grupos carboxílicos são desprotonados em torno do pH 4,0 enquanto que as hidroxilas fenólicas no pH 9,0. Como a síntese neste estudo ocorre em pH 10,0, as espécies de ferro hidrolisadas são encontradas na

forma catiônica, FeOH^+ , como mostrado no diagrama de especiação da Figura 3. Estes íons podem ser estabilizados pelos grupos desprotonados da MON ($-\text{COO}^-$ e $-\text{O}^-$) ocasionando a gelificação da solução, a formação da cadeia polimérica e, após secagem, obtenção do material.

Figura 3: Diagrama de potencial redox (Eh) *versus* pH para ferro. Fonte: Takeno⁷⁸



Nos últimos anos, diversos pesquisadores têm reportado a síntese de materiais, com sucesso, utilizando estruturas naturais como polímeros orgânicos. Por exemplo, Laokul et al.⁶⁸ sintetizaram ferritas de Ni, Cu e Zn pelo método sol-gel modificado utilizando nitratos de metais e solução do extrato de aloe vera. Da Costa Cunha et al.⁶⁹, obtiveram nanopartículas de alumina empregando água rica em matéria orgânica natural; Khan et al.⁷⁰, sintetizaram ferrita de cobalto via rota sol-gel usando albumina de ovo como um gel ligante. Guo et al.⁷⁹ produziram nanopartículas de Fe_3O_4 usando extrato das folhas de *Euphorbia cochinchensis*. Gomes et al.⁶¹, obtiveram nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ através de uma rota sol-gel assistida por água de côco e Cunha et al.⁷², sintetizaram híbridos magnéticos de ferrita de cobalto em biomassas *in natura* - mesocarpo de coco, cupinzeiro e serragem - como componentes da fase orgânica.

O presente trabalho tem como objetivo estudar as propriedades catalíticas de híbridos magnéticos no processo eletro-Fenton para o tratamento de efluente industrial e de água de abastecimento. Por essa razão, a tese foi dividida em dois capítulos:

I – Aplicação do híbrido magnético $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ como catalisador heterogêneo no processo eletro-Fenton para degradação do corante AB210 em efluente de curtume;

II – Síntese e aplicação dos híbridos magnéticos $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MON}$ como catalisadores heterogêneos na degradação da matéria orgânica natural em águas naturais pelo processo eletro-Fenton.

Capítulo 1

Aplicação do híbrido magnético $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ como catalisador heterogêneo no processo eletro-Fenton para degradação do corante AB210 em efluente de curtume

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são matérias primas das mais variadas indústrias, por exemplo, têxteis, curtimento de couro, papel, plásticos, alimentícias, farmacêuticas, entre outras ^{5,6,8}. Sua produção mundial anual é aproximadamente $7,0 \times 10^5$ t e existem em torno de mais de 100.000 corantes comerciais ^{8,80,81}.

É importante salientar que a utilização desses compostos é resultado do alto grau de estabilidade química e fotolítica que possuem; características as quais podem torná-los resistentes à degradação e serem considerados substâncias tóxicas bioacumulativas persistentes (PBT – do inglês *Persistent Bioaccumulative Toxic*) ^{6,82}.

Ademais, durante os processos de tingimento nem toda quantidade de corante que é aplicada, principalmente aos tecidos e couros, é fixada neles e um percentual é dissipado na etapa de lavagem ⁷. Segundo Vikrant et al. ⁸, em torno de 10-15% dos corantes utilizados em vários setores industriais são perdidos nos efluentes, justificando a presença dos mesmos em altas concentrações ^{83,84}.

Por essas razões é importante que as leis ambientais sejam mais exigentes e executadas. Apesar de não haver uma legislação brasileira específica que defina os padrões de cor nos efluentes, a Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 357/2005 ⁸⁵ delimita que na ausência de padrões definidos, devem-se adotar os padrões disponíveis para a classe em que os corpos receptores estiverem enquadrados. No caso, para corpos hídricos de água doce classificados como Classes 2 e 3, o valor tolerável de cor real ou verdadeira seria de até 75 mg PtCo/L. Além disso, permite que estados e municípios tenham suas próprias legislações, desde que não conflitem com a federal, mesmo sendo mais restritivas ⁸⁶.

Dessa forma, foi delimitado pelos estados do Rio de Janeiro (NT-202. R10) ⁸⁷ e Rio Grande do Sul (CONSEMA 355/2017) ⁸⁸ que o lançamento dos efluentes não deve ser diluído e conferir mudança de coloração ao corpo hídrico receptor. Evidenciando assim, preocupação com a coloração das águas, esteticamente inaceitável, gerada por estes resíduos que por consequência obstruem a penetração da luz, reduzindo a demanda de oxigênio dissolvido e provocando a morte dos animais aquáticos ^{47,89,90}.

No entanto, a remoção da cor dos efluentes não significa que não haverá danos ao meio ambiente e à saúde humana, tendo em vista que, a descoloração dos corantes pode gerar diversas substâncias secundárias que possuem efeitos potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e/ou teratogênicos na vida aquática e, por meio de bioacumulação, em humanos ^{4,91}.

Em virtude disso e da alta produção, os corantes se destacam nas classes de poluentes, pois apresentam uma origem sintética e estrutura molecular complexa que os tornam mais estáveis e difíceis de serem biodegradados ^{47,80}.

Estes compostos são orgânicos e/ou inorgânicos, os quais ao serem aplicados a um substrato conferem cor, após aderirem à superfície por meio da adsorção física, retenção mecânica, formação de ligação covalente ou de complexos com sais ou metais. A definição da cor depende da sua capacidade de absorver luz na faixa visível de radiação eletromagnética (400–700 nm) para depois refletir a cor complementar ⁹². As ligações duplas conjugadas constituem uma estrutura química favorável à absorção da luz. Assim, os corantes geralmente contêm aminas aromáticas ⁸⁴.

As moléculas dos corantes são constituídas por dois componentes principais: os cromóforos e os auxócromos. O cromóforo consiste em grupos de átomos, os mais comuns são nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), tiocarbonil ($-\text{C}=\text{S}$), carbonil ($-\text{C}=\text{O}$), bem como os alcenos ($-\text{C}=\text{C}-$). A absorção de ondas eletromagnéticas pelo cromóforo se deve à excitação dos elétrons de uma molécula, tornando-a cromogênica. A molécula cromogênica tem possibilidades de tingimento apenas pela adição de outros grupos de átomos chamados “auxócromos”. Esses grupos auxocrômicos tornam a molécula solúvel em água e melhoram sua fixação ao substrato. Eles podem ser ácidos ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3$ e $-\text{OH}$) ou básicos ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ e $-\text{NR}_2$). O resto dos átomos da molécula correspondem à matriz, a terceira parte do corante ^{1,81,84}.

A identificação destes compostos está estabelecida no Índice de Cores (C.I. - do inglês *Colour Index*), publicado pela primeira vez em 1924 pela Sociedade de Tintureiros e Coloristas ⁹³, os quais contém uma lista organizada de nomes e números para apontar os diversos tipos de corantes. Eles podem ser classificados basicamente conforme suas características e aplicação industrial quanto ao tipo de substrato, como mostrado na Tabela 3 ⁹⁴.

Tabela 3: Classificação dos corantes conforme as características e substratos aplicáveis. Fonte: Adaptado de Hunger et al. ⁹⁴ e Santos et al. ⁹⁵.

Classe	Características	Principais substratos
Ácidos	Corantes aniônicos solúveis em água (1 a 3 grupos sulfonatos)	Nylon, lã, seda, papel e couro
Azóicos	São insolúveis em água e sintetizados diretamente sobre a fibra no ato do tingimento	Fibras de celulose
Básicos	Corantes catiônicos solúveis em água	Papel, poliacrilonitrila, nylon modificado
Diretos	Corantes aniônicos solúveis em água (capazes de tingir através de forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio)	Algodão, papel, couro
Reativos	Contém grupos eletrofílicos que interagem com as fibras por ligações covalentes	Algodão, lã, seda
Dispersos	Corantes não aniônicos insolúveis em água	Fibras hidrofóbicas (poliéster, celulose)
Sulfurosos	São muito pouco solúveis em água	Algodão e rayon (fibra de celulose regenerada)
Mordentes	Ligam-se às fibras através de um mordente orgânico ou inorgânico (ex: sais de cromo)	Algodão, couro

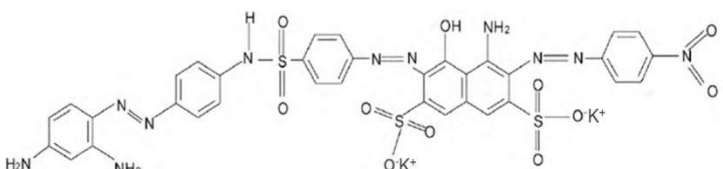
Quanto à estrutura química, possuem uma grande diversidade de grupos incluindo, por exemplo, nitro, azo, antraquinona, cianina, ftaleína, entre outros. Os corantes azo são os produtos mais comercializados e totalizam mais de 50% dentre todos os corantes sintéticos. Eles contêm um ou mais grupos azo ($-N=N-$), e cada um deles está ligado ao menos por um grupo aromático ^{8,92,96}.

O grande interesse da indústria por essa classe química de corantes é devido às suas características vantajosas, como síntese e aplicação simples, alta estabilidade fotolítica (decomposição por meio da radiação luminosa), disponibilidade de uma ampla gama de tons brilhantes, forte adesão covalente às fibras e aplicáveis tanto em materiais naturais, quanto em sintéticos ^{8,96}.

Dentre a classe, o Acid Black 210 (AB210, C.I. N° 300825 e CAS N° 99576-15-5) é um dos mais empregados em nível mundial no algodão, tingimento de lã e principalmente no couro; é um corante triazo contendo grupos sulfonil e amino, com uma estrutura molecular complexa. A Tabela 4 mostra suas características físico-químicas ^{5,6,89,97,98}.

Além disso, o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos classificou esse corante como irritante e corrosivo, com potencial para causar irritações e lesões oculares graves, bem como efeitos nocivos duradouros para os organismos aquáticos ⁹⁹.

Tabela 4: Características físico-químicas do Acid Black 210.

Estrutura química	
Fórmula	$C_{34}H_{25}K_2N_{11}O_{11}S_3$
Massa molar	938,02 (g mol ⁻¹)
Comprimento de onda máximo de absorção ⁸⁹	463 nm

1.1 Processamento do couro

A manufatura do couro é uma das atividades industriais mais antigas do mundo. Ele é produzido a partir da derme de peles de animais, após serem retirados os pelos e a epiderme. Basicamente, a produção de couro inclui três etapas: (1) remoção de todas as partes do couro desnecessárias, (2) curtimento para proteger contra a biodegradação e melhorar a resistência e, (3) processamento do material curtido conforme as qualidades desejadas do produto final ^{100,101}.

A ribeira, etapa de limpeza, consiste em operações no meio aquoso e de natureza mecânica que irão preparar a pele para a fase de curtimento. Ela proporcionará estabilidade e evitará a degradação e a putrefação da pele. O cromo é o principal agente de curtimento utilizado, pela qualidade do produto final ser superior àqueles gerados especialmente com curtientes vegetais ^{102,103}.

Os couros processados por cromo apresentam maior resistência ao calor e ao desgaste, maior permeabilidade e leveza, ainda exigem tempos menores de processamento. Para a produção dos couros, somente 60-70% do sal aplicado sob a forma de sulfato básico de cromo reage com as peles, consequentemente, cerca de 30-40% deste curtiente é perdido como resíduos sólidos e líquidos ^{24,104}.

Após o curtimento, as peles passam pela etapa de acabamento com a finalidade de promover algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis aos couros, tais como cor, impermeabilidade, maciez e elasticidade. Neste estágio, os corantes são adicionados ao processo úmido para dar ao couro características sensoriais da coloração da superfície e do interior, as quais são as primeiras a serem avaliadas visualmente pelo consumidor ^{103,105,106}.

Apesar de alguns corantes aplicáveis ao tingimento de couro serem escolhidos dentre os diversos corantes têxteis, eles precisam ter características especiais relacionadas com a técnica de curtimento e tingimento aplicada ^{94,101}.

Dessa forma, os corantes de couro podem ser estruturalmente diferentes daqueles utilizados na indústria têxtil, uma vez que são sintetizados para tingir diferentes tipos de textura (couro e fibras de algodão, respectivamente). Eles estão listados em um capítulo suplementar do C.I. e são principalmente, corantes ácidos e diretos ^{101,107}.

A capacidade de fixação na superfície do substrato justifica o consumo abundante dos corantes ácidos pela indústria de curtimento de couro. Em torno de 1500 corantes de couro estão listados no C.I., dos quais mais de 1000 são da classe de ácidos e mais de 250 são corantes diretos. Entre eles, os corantes azo e complexos metálicos são preferidos diante do seu largo espectro de

tonalidades e porque conferem maior uniformidade e estabilidade à cor do produto final ^{94,101}.

No mundo, há cerca de 10.000 curtumes com um faturamento estimado de US\$ 50 bilhões, o que revela a importância socioeconômica da produção de couro e das preocupações ambientais relacionadas. Os curtumes melhoram o desenvolvimento econômico local, mas também acarretam poluição ambiental severa ^{108,109}.

Piccin et al. ¹⁰⁶ reportam que o volume de efluente gerado no processo de tingimento pode alcançar 7 L por kg de couro processado e concentrações de corante acima de 0,5 g L⁻¹. Além disto, Pandi et al. ⁹⁷ ressaltam que a maioria dos estudos envolvendo remoção de cor foram conduzidos com corantes puros, em função da complexidade do efluente. Isso porque eles não apresentam somente os corantes e cromo, mas também ácidos, sulfetos, surfactantes, agentes dispersantes, óleos, entre outros ^{101,108}.

Grande parte dos corantes não são apenas tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, mas também altamente resistentes à descoloração. A clivagem redutiva da ligação azo leva à descoloração dos mesmos, porém gera aminas que não são degradadas e tendem a se acumular em níveis tóxicos ^{6,92,97}.

Diante disso, esses efluentes são tradicionalmente tratados na indústria com processos físico-químicos seguidos de tratamento biológico, por exemplo, floculação, sedimentação e lodo ativado. No entanto, os métodos citados não são muito eficientes e estão relacionados à produção de elevada quantidade de lodos e emissão de substâncias perigosas, alto custo e consumo de reagentes ^{90,106}.

Uma vez que, cerca de 80-90% do corante preto usados na indústria é o acid black 210, torna-se extremamente necessário o tratamento apropriado dos efluentes que o contém, a fim de evitar os diversos problemas ambientais citados anteriormente ^{90,98,110}. Contudo, ao se realizar uma busca na base de dados *web of science*, restringindo a artigos de pesquisa e entre os anos 1995-2021, com as seguintes palavras-chave: “acid black 210”, “acid black 210 degradation”, “acid

black 210” AND “electro-Fenton” verificou-se apenas 47 trabalhos que abordam acerca deste corante.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial catalítico do híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ na degradação do corante Acid Black 210 em amostra sintética e efluente por eletro-Fenton comparado à oxidação eletroquímica.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização físico-química do efluente da indústria de curtume;
- Verificar a condição ótima da produção de peróxido de hidrogênio variando a densidade de corrente e o pH;
- Avaliar a degradação e mineralização do corante AB210 na amostra sintética por OE e EF variando sua concentração e a massa do catalisador;
- Realizar o ensaio de cinética de mineralização do corante AB210 na melhor condição definida para amostra sintética;
- Avaliar o efeito do pH na degradação e mineralização do corante AB210 no efluente real com a melhor condição definida para amostra sintética;
- Avaliar a reutilização do catalisador;
- Identificar os subprodutos da degradação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização do efluente industrial

O efluente foi coletado em uma Indústria de curtimento de couro localizado no estado de Pernambuco e transportado para o laboratório em recipiente de

polietileno, à temperatura ambiente. Para caracterização, o efluente foi previamente filtrado e caracterizado de acordo com os seguintes parâmetros físico-químicos:

- pH com medidor de bancada da marca Digimed;
- concentração de cromo total por espectrometria de absorção atômica com chama (Shimadzu AA 7000);
- a concentração dos íons cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica; sódio e potássio por fotometria de chama; nitratos, fosfatos e amônia (*Standard Methods* – 4500/ 2017) realizadas no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do estado de Sergipe (ITPS);
- teor de carbono orgânico total em equipamento TOC-V CPH Analyser da Shimadzu.

3.2 Catalisador híbrido de ferrita de cobalto/MON

O híbrido de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ aplicado neste trabalho foi obtido no trabalho de mestrado ²³, e assim a síntese será brevemente descrita.

Os sais de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em proporção de 1:2 foram dissolvidos em água com alto teor de MON (coletada na serra de Itabaiana) e o sistema mantido sob agitação mecânica constante até a completa dissolução. Em seguida, o pH do meio foi ajustado a 9,0 com solução aquosa de NaOH 5,0 mol L^{-1} , permanecendo sob agitação por 30 minutos e, logo após, foi submetido ao aquecimento a 100 °C / 24 h para eliminação da água. O material resultante foi lavado com água deionizada, seco em estufa a 60°C e homogeneizado. O híbrido obtido foi calcinado a 200 °C / 2 h e nomeado Hb200 ^{23,24}.

A calcinação foi conduzida em forno elétrico, tipo mufla, instalado no Departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe – UFS, em atmosfera aberta com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} .

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão e analisador de área superficial.

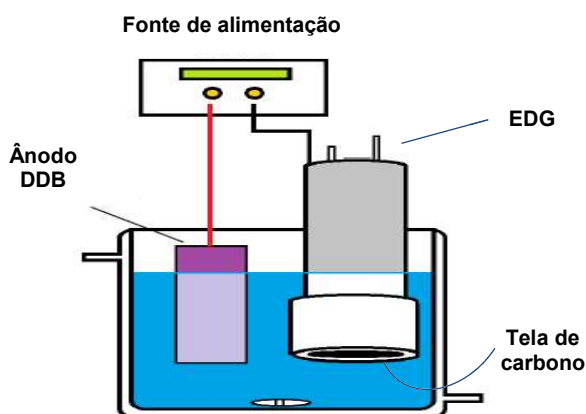
3.3 Ensaios eletroquímicos

Experimentos comparativos de oxidação eletroquímica e EF-heterogêneo foram realizados em uma célula aberta monocompartimentada a 25°C. O cátodo foi um eletrodo de difusão de gás (EDG) com tela de tecido de carbono para a eletrogeração do H_2O_2 a partir da redução do O_2 injetado por uma bomba de ar com fluxo de $1,2 \text{ L min}^{-1}$.

A Figura 4 esquematiza o reator eletroquímico em batelada. O EDG foi adaptado de Dos Santos et al. ⁴² e consiste em tubo de PVC oco usado como câmara de gás. A corrente aplicada é homogeneamente distribuída na superfície da tela de carbono que está unida a uma tela de níquel-cromo na parte interna do tubo, de modo a não ter contato com a solução eletrolítica. Além disso, um fio também de níquel-cromo promove a conexão entre o EDG, quando imerso, e a fonte de alimentação. O ânodo é composto por uma placa de DDB revestido nos dois lados com substrato de nióbio adquirido na Condias (Conductive Diamond Products).

A área geométrica do cátodo é $1,1 \text{ cm}^2$ e do ânodo 6 cm^2 , os quais foram mantidos a distância de 1 cm. Antes dos experimentos, eles foram polarizados em 140 mL de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente em 28 mA cm^{-2} , com uma fonte de alimentação (W.E.P OS-305D) por 180 min para remover as impurezas da superfície do ânodo e ativar o EDG.

Figura 4: Esquema do reator eletroquímico em batelada com o par de eletrodo EDG/DDB. Fonte: Adaptado de Dos Santos et al. ⁴².



3.3.1 Eletrogeração de peróxido de hidrogênio

As eletrólises foram realizadas em 140 mL de água ultrapura e Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} como eletrólito suporte, sob agitação com barra magnética a 700 rpm, densidades de corrente de 14, 28 e 42 mA cm^{-2} em pH 3.

3.3.1.1 Medidas espectrofotométricas

A quantificação do H_2O_2 formado eletroquimicamente foi realizada conforme metodologia de Chai et al.¹¹¹. Uma alíquota de 0,5 mL da amostra foi adicionada a 5,0 mL da solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 0,0024 mol L^{-1} preparada em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a qual ao reagir com o peróxido forma o complexo peroxomolibdato que tem coloração amarelo, de modo que a intensidade da banda de absorção é proporcional ao teor de H_2O_2 .

A concentração de H_2O_2 foi determinada por espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-scientific Genesys 10Uv). Inicialmente foi realizada uma varredura entre os comprimentos de onda (λ) de 300 a 450 nm com a solução H_2O_2 1,4 mmol L^{-1} . Em seguida, uma curva de calibração foi plotada com a média das absorbâncias medidas das soluções de concentrações entre 0,2 e 2,1 mmol L^{-1} , em triplicata.

A eficiência de corrente (EC) para a produção de H_2O_2 foi determinada usando a Equação 12¹¹²:

$$\text{EC}(\%) = \frac{nF\text{CH}_2\text{O}_2V_s}{It} \times 100 \quad (12)$$

onde, n é o número de elétrons necessários para a redução de O_2 para H_2O_2 , F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), CH_2O_2 é o rendimento de H_2O_2 (mol L^{-1}), V_s é o volume da solução (L), I é a corrente aplicada (A) e t é o tempo de reação (s).

3.3.2 Degradação e mineralização do corante AB210 na amostra sintética

Os experimentos de oxidação eletroquímica (OE-H₂O₂) e eletro-Fenton utilizando Hb200 como catalisador (EF-Hb200) foram realizados com volume inicial de 140 mL em eletrólito suporte de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, ajustado a pH 3 com H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, sob agitação com barra magnética a 700 rpm e densidade de corrente igual a 28 mA cm⁻².

A degradação do corante comercial AB210 (55% pureza) na amostra sintética foi investigada variando a concentração do corante (14 e 55 mg L⁻¹) e a dosagem do catalisador (30 e 100 mg). Alíquotas de 1,5 mL foram retiradas em intervalos de tempo, preestabelecidos, distribuídos em 240 min e o catalisador foi separado do meio reacional com o auxílio de um ímã de neodímio. A taxa de mineralização foi analisada nas soluções resultantes de todos os ensaios.

Posteriormente, a cinética de mineralização do AB210 na condição ótima (concentração do corante e massa do catalisador), foi efetuada no tempo de 420 min. As soluções controles foram preparadas nas mesmas condições das eletrólises sem o material catalítico para determinar a concentração inicial do corante e de COT.

3.3.2.1 Medidas espectrofotométricas

A concentração de AB210 foi determinada por espectrofotômetro UV-Vis. Uma varredura com a solução de concentração 14 mg L⁻¹ foi realizada entre os comprimentos de onda entre 250 e 700 nm, no pH 3. Em seguida, a curva de calibração foi plotada com a média das absorbâncias medidas das soluções de concentrações entre 0,90 e 42,5 mg L⁻¹, em triplicata.

A eficiência de degradação do contaminante (Equação 13) é relacionada ao decaimento da sua concentração em um dado tempo (C_t) em relação à sua concentração inicial (C_i).

$$\text{Eficiência de degradação(\%)} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (13)$$

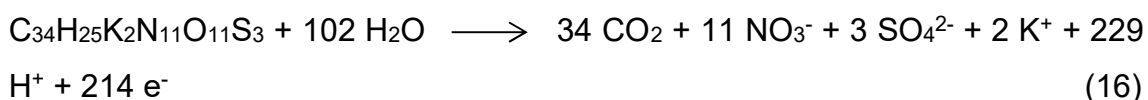
3.3.2.2 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

A porcentagem de mineralização na solução foi determinada através do teor de Carbono Orgânico Total em um analisador de carbono marca Shimadzu (modelo TOC-V CPH) pelo método de oxidação catalítica por combustão a 680°C e calculada pela Equação 14. Valores de COT reprodutíveis com uma precisão de $\pm 2\%$ foram encontrados pela injeção de alíquotas de 50 μL . Estes dados também foram usados na determinação da eficiência de corrente de mineralização (ECM), conforme a Equação 15.

$$\text{Eficiência de mineralização}(\%) = \frac{(\text{COT}_i - \text{COT}_t)}{\text{COT}_i} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{ECM}(\%) = \frac{nFV_s(\text{COT}_i - \text{COT}_t)}{4,32 \times 10^7 \text{ mIt}} \times 100 \quad (15)$$

onde, COT_i é o conteúdo de COT inicial (mg L^{-1}) e COT_t é o conteúdo de COT no tempo de eletrólise t , F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), V_s é o volume da solução (L), $4,32 \times 10^{-7}$ é um fator de conversão ($3600 \text{ s h}^{-1} \times 12\,000 \text{ mg C mol}^{-1}$), m é o número de átomos de carbono na molécula de AB210 ($m = 34$), I é a intensidade de corrente aplicada (A) e t é o tempo de eletrólise ³¹. O valor de n é o número de elétrons envolvidos na oxidação total do AB210 considerando que são formados principalmente os íons SO_4^{2-} e NO_3^- , de acordo com a Equação 16.



3.3.3 Degradação e mineralização do corante AB210 no efluente de curtume

As cinéticas de degradação e mineralização do corante, no efluente real, foram realizadas na condição ótima alcançada para amostra sintética, em pH 3 e 6, por EF-Hb200 e OE-H₂O₂ utilizando Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. A eficiência de mineralização foi calculada conforme a Equação 13.

Para melhor análise da viabilidade dos processos de tratamento executados, o consumo energético específico por unidade de massa de COT removido (CE_{COT} em kWh (g COT^{-1})) também foi estimado pela Equação 17:

$$CE_{COT} = \frac{E_{cel} I t}{V_s(COT_i - COT_f)} \quad (17) \text{ onde}$$

E_{cel} é o potencial médio da célula (V) ¹¹³.

3.3.4 Reutilização do catalisador

Após definição do pH de trabalho ótimo para o tratamento do efluente, a capacidade de reuso do catalisador foi avaliada em três ciclos, sob as mesmas condições da eletrólise anterior. Ao final de cada ciclo, o catalisador foi recuperado do meio reacional com o imã de neodímio, lavado com água ultrapura e seco a 50 °C em chapa de aquecimento. Também foi avaliada sua estrutura química por espectroscopia de infravermelho após o último ciclo de reutilização.

3.3.5 Identificação dos subprodutos da degradação

Os subprodutos da degradação foram identificados por cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG-EM), para tal, alíquotas do efluente antes e após o tratamento foram previamente derivatizadas.

As amostras foram submetidas a extração líquido-líquido com acetato de etila e derivatizadas com N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), conforme a metodologia descrita por Yadav et al. ¹¹⁴, com modificações. Em que, 20 µL de BSTFA foram adicionados a 180 µL da solução com os analitos ressuspensos em acetato de etila contida em um *insert*. A solução resultante foi agitada por 15 segundos, mantida hermeticamente fechada e submetida a um banho maria a 60 °C durante 30 min.

Em seguida, a solução foi analisada por CG-EM usando um cromatógrafo da marca Shimadzu modelo GC-2010Plus acoplado ao espectrômetro de massas (EM) modelo TQ-8040, com injetor AOC5000Plus em modo EI a 70 eV. A coluna capilar utilizada foi a SH-RTX-5SIL MS revestida com 5% difenil / 95% dimetilpolisiloxano (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm espessura do filme). A temperatura inicial do forno foi de 50 °C mantida por 4 min, seguida pela rampa linear de 5 °C min⁻¹ até 290 °C, mantida então por 10 min. O espectrômetro de

massas foi operado no modo ionização por elétrons (70 V), com a temperatura do injetor, da interface e da fonte de íons iguais a 280, 280 e 250 °C, respectivamente. Hélio foi usado como gás de arraste em uma vazão de 1 mL min⁻¹. O volume de injeção foi 1 µL no modo *Split* (1:5) e o tempo de corrida igual a 62 min. Condições da análise foram adaptadas do trabalho de Salazar et al.¹¹⁵.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do efluente industrial

O efluente da indústria de curtimento de couro coletado após a etapa de tingimento com o corante Acid black 210 apresentou valor de pH ácido igual a 5,3. As concentrações do corante, COT, amônia e íons presentes no resíduo estão disponíveis na Tabela 5.

Tabela 5: Concentração dos compostos presentes no efluente industrial.

Parâmetro	Concentração (mg L ⁻¹)
Acid black 210	2033,8
COT	11348,0
Nitratos	1496,0
Fosfato	0,8
Amônia	212,0
Potássio	2720,0
Cálcio	795,2
Magnésio	1321,6
Sódio	163620,0
Cromo total	92,0

A alta concentração de AB210 2033,8 mg L⁻¹ e da carga orgânica, COT= 11348 mg L⁻¹, ressaltam a extrema necessidade do efluente ser tratado por um processo eficiente não somente para a remoção da cor, como requerem as

legislações ^{87,88}, mas também em função de todos os compostos empregados no processo que refletem a concentração do COT, por exemplo, surfactantes, detergentes, bactericidas, entre outros, que são igualmente prejudiciais ao ecossistema aquático. Além dos produtos intermediários gerados pela descoloração, em geral aminas, que podem ser até mais tóxicos do que os próprios corantes ⁹¹.

A concentração de cromo é resultante do uso de sulfato básico de cromo como agente de curtimento e os outros compostos quantificados são decorrentes da aplicação de sais, por exemplo, sulfeto de magnésio, carbonato de cálcio, cloreto de sódio, sulfato de cromo em grande quantidade nas etapas de limpeza e preparação da pele, até o curtimento e tingimento ^{100,116}.

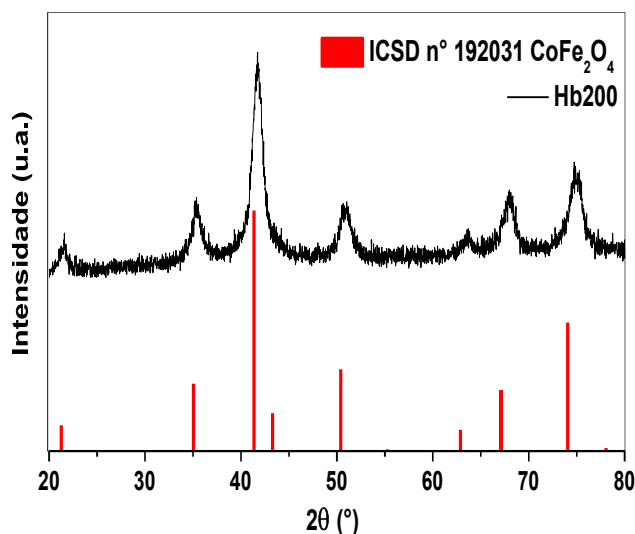
Dessa forma, a existência desses compostos representa uma ampla fonte de interferentes para o processo de tratamento, evidenciando assim, a complexidade da amostra a ser estudada e, mais uma vez, o seu perfil nocivo ao ambiente.

4.2 Caracterização dos catalisadores

Em virtude do híbrido ter sido estudado em trabalho prévio, dissertação e artigo ^{23,24}, a discussão da caracterização será apresentada de forma sucinta.

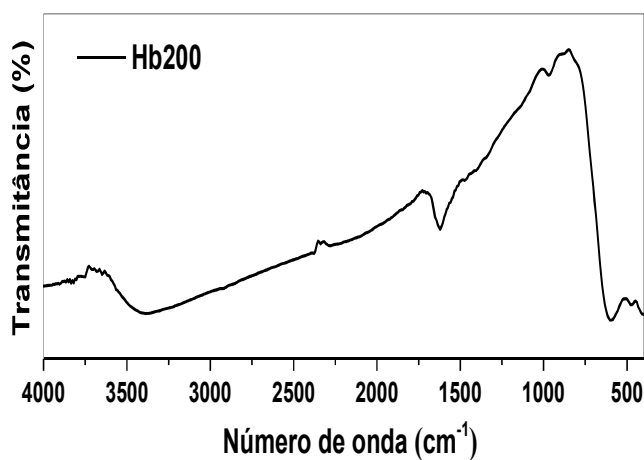
A análise de difração de raios X (DRX) foi empregada para confirmar a identidade da fase ferrita de cobalto no material sintetizado à temperatura ambiente e submetido ao tratamento térmico de 200 °C (Hb200). O difratograma obtido (Figura 5) evidenciou a formação da fase desejada pela similaridade dos picos de difração do híbrido em relação ao padrão disponível na base de dados ICSD de n° 192031 (*Inorganic Crystal Structure Database*) ²⁴.

Figura 5: Padrões de difração de raios X do híbrido Hb200 e padrão ICSD CoFe_2O_4 ^{23,24}.



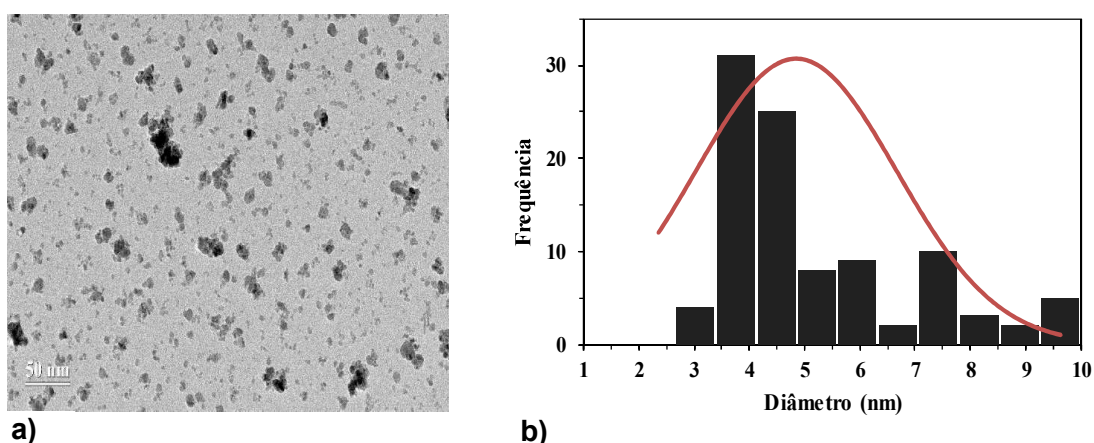
O espectro de infravermelho do Hb200, Figura 6, apresenta uma banda larga em 3430 cm^{-1} atribuída à presença de água, álcoois, fenóis e/ou ácidos carboxílicos. Uma banda associada aos grupos orgânicos da MON, referente ao estiramento de ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ em 1626 cm^{-1} ¹¹⁷. Além da banda de absorção em torno de 596 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação $\text{Fe}-\text{O}$, uma particularidade das ferritas ^{24,118}.

Figura 6: Espectro de infravermelho do híbrido Hb200 em KBr ^{23,24}.



A forma e o tamanho das partículas de Hb200 foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), a qual revelou que elas eram principalmente esféricas e pouco aglomeradas (Figura 7a). O histograma de tamanho de partícula (Figura 7b) do nanohíbrido magnético mostrou uma distribuição estreita de cerca de 2,29 a 9,63 nm, com um tamanho médio de $4,85 \pm 1,82$ nm. A boa dispersão e o pequeno tamanho das partículas corroboram com a elevada área superficial de Hb200 ($220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), favorecendo a exposição dos sítios ativos e o contato com os reagentes ^{118,119}.

Figura 7: a) Imagem MET e b) distribuição do tamanho da partícula do híbrido Hb200.



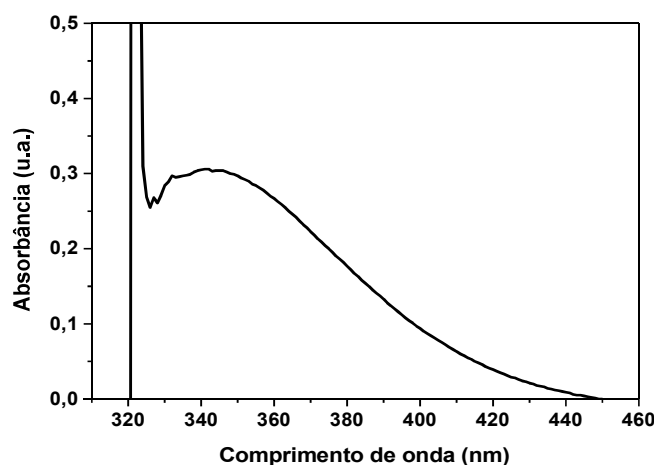
Em comparação com alguns trabalhos da literatura, o híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ apresenta as vantagens de ser sintetizado com solvente natural abundante, baixa temperatura de calcinação e possuir elevada área superficial. Por exemplo, Cannas et al. ¹²⁰ e Hong et al. ¹²¹ sintetizaram CoFe_2O_4 , com áreas superficiais iguais a 220 e $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, empregando os surfactantes dodecil sulfato de sódio e polietileno glicol, respectivamente, os quais são responsáveis por sérios distúrbios ecológicos ^{68,122}. Jauhar and Singhal et al. ⁵⁷ obtiveram $\text{CoNi}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ após tratamento térmico de $800^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$, temperatura muito maior do que a empregada neste estudo.

4.3 Ensaios eletroquímicos

4.3.1 Eletrogeração do peróxido de hidrogênio

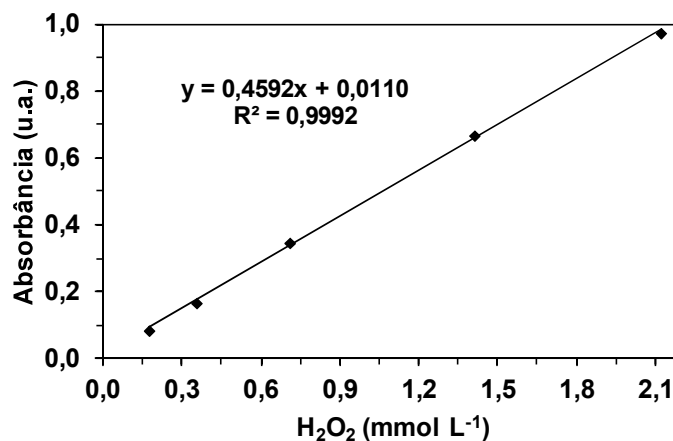
Através da Figura 8, a qual mostra o espectro UV-vis da varredura da solução de H_2O_2 , verifica-se que o λ_{max} é 344 nm, coerente com as publicações na literatura ^{111,123}.

Figura 8: Espectro UV-Vis da solução de H_2O_2 1,4 mmol L⁻¹.



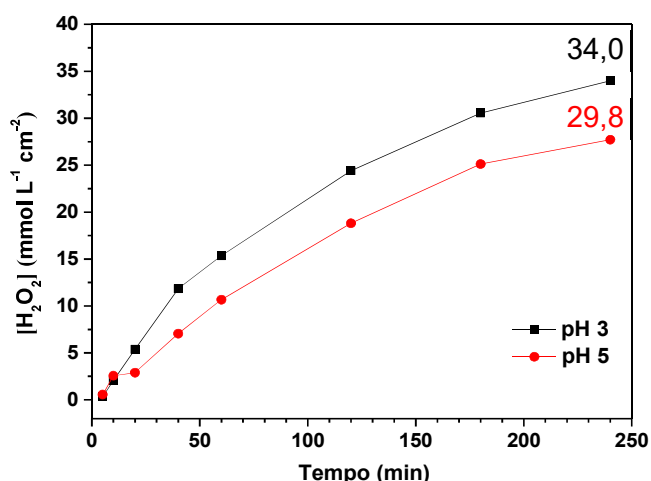
A curva de calibração da quantificação de H_2O_2 (Figura 9) apresentou a seguinte equação da reta: $y = 0,4592x + 0,0110$ e coeficiente de determinação (R^2) igual 0,9992. O respectivo coeficiente de correlação é 0,9996 e atende a recomendação da ANVISA (166/2017) ¹²⁴, evidenciando que o método UV-Vis de determinação do H_2O_2 foi linear na faixa de trabalho estudada.

Figura 9: Curva de calibração da determinação do H_2O_2 obtida utilizando a absorção máxima em 344 nm.



Inicialmente, foi realizado um estudo do quantitativo de H_2O_2 gerado eletroquimicamente no pH 3 e 5, como mostra a Figura 10. Foi constatado que em ambos valores de pH houve produção de alta concentração do peróxido no tempo de 240 min.

Figura 10: Efeito do pH na eletrogeração de H_2O_2 usando o EDG. Condições: 140 mL de solução com Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3 e 5, densidade de corrente 28 mA cm^{-2} .



Em virtude da eletrogeração do H_2O_2 ter sido mais eficiente no pH 3 e por este pH ser a condição mais estabelecida na literatura nos processos EF, até mesmo com catalisadores heterogêneos^{45,91,125}, os ensaios subsequentes foram realizados nesta condição.

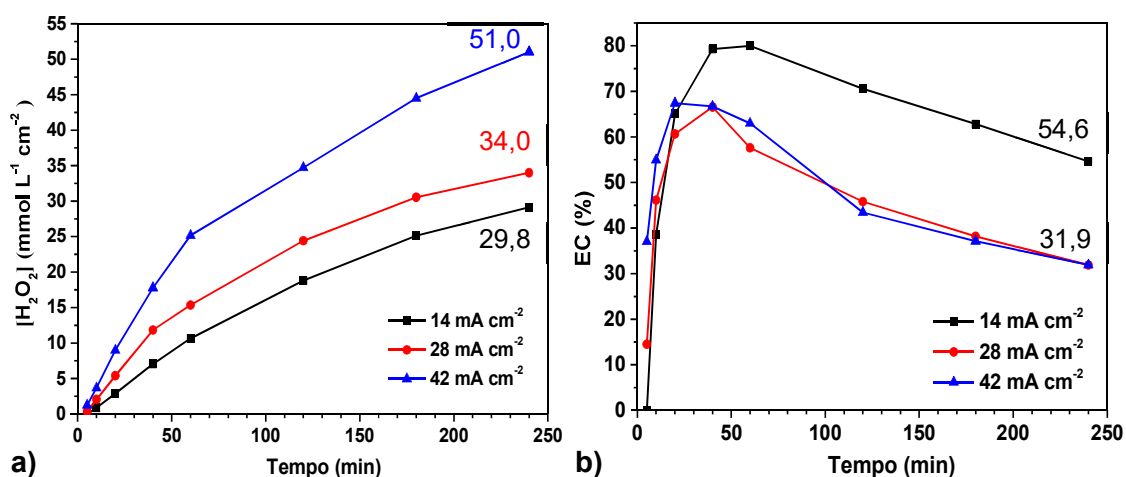
Assim, a Figura 11 ilustra a produção de H_2O_2 e a EC correspondente, de acordo com a densidade de corrente, em função do tempo. Alta geração de H_2O_2 foi alcançada, atingindo 29,8; 34,0 e 51,0 $\text{mmol L}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ em 240 min, aplicando densidades de corrente de 14, 28 e 42 mA cm^{-2} , enquanto os valores de EC foram 54,6; 31,9 e 31,9%, respectivamente. O acúmulo de H_2O_2 foi crescente com o aumento da densidade de corrente, enquanto a EC diminuiu. Este perfil da EC pode ter sido devido ao aumento de reações competitivas, como o processo de produção de H_2O (Equação 18) e a decomposição do H_2O_2 (Equação 19), com o aumento da densidade de corrente¹²⁶.





Esses resultados mostraram que, comparado a outros cátodos relatados na literatura, o GDE apresentou excelente desempenho na geração de H_2O_2 , com taxa de produção de $12,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e EC de 45,7% após 120 min, aplicando corrente de 0,2 A. Em outros estudos, um GDE com nanotubos de carbono forneceu $1,24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ H_2O_2 e EC de 33,2% ¹²⁶, enquanto um eletrodo de carbono-PTFE forneceu $6,84 \text{ mmol L}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e EC de 43,2% ¹²⁷, em ambos os casos nas mesmas condições de 0,2 A e 120 min de eletrólise.

Figura 11: a) Efeito da densidade de corrente na eletrogeração de H_2O_2 e b) eficiência da densidade de corrente usando o EDG. Condições: 140 mL de solução com Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, densidades de corrente 14, 28 e 42 mA cm^{-2} .



Por questões energéticas, a densidade de corrente 28 mA cm^{-2} foi selecionada para os ensaios eletrolíticos posteriores e porque a alta concentração de H_2O_2 , obtida na densidade de corrente 42 mA cm^{-2} , pode resultar no excesso do mesmo e provocar a extinção do radical hidroxila, de acordo com as Equações 20 e 21. Além disso, gera o radical hidroperóxil ($\text{HO}^\bullet_2$) que é um oxidante mais fraco e, consequentemente, a eficiência do processo pode ser reduzida ^{26,128}.

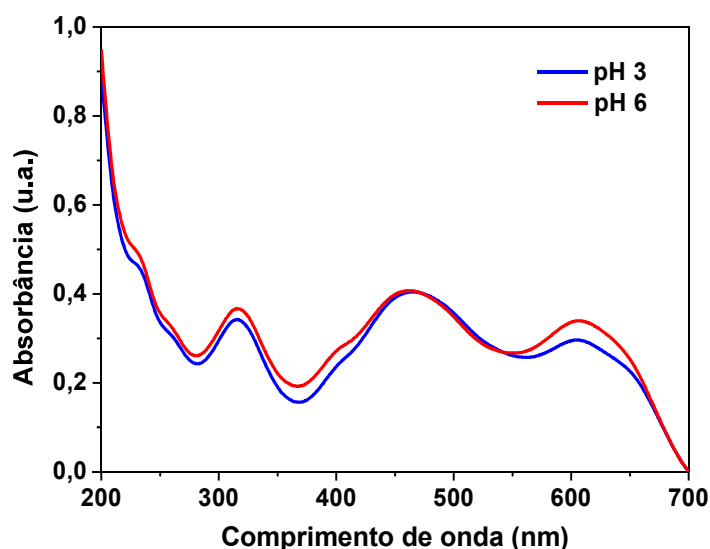


4.3.2 Degradação e mineralização do corante AB210 na amostra sintética

As análises na amostra sintética foram realizadas somente em pH 3, porém com a amostra real estudou-se o desempenho eletrolítico no pH 3 e no pH natural do efluente após adição do sulfato de sódio que foi aproximadamente 6. Por esse motivo, será apresentado o espectro UV-Vis do corante em ambos valores de pH, para demonstrar que não houve deslocamento das bandas de absorção do corante.

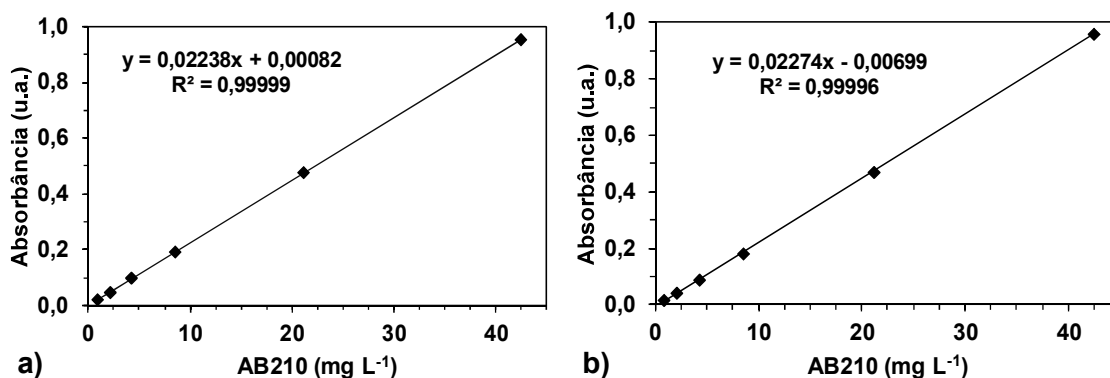
O espectro UV-Vis na Figura 12 evidencia λ_{max} igual a 464 nm referente ao corante, tanto em pH 3 quanto em pH 6, coerente com valores reportados na literatura ^{5,89}.

Figura 12: Espectro UV-Vis da solução de Acid Black 210 14 mg L⁻¹ em pH 3 e 6.



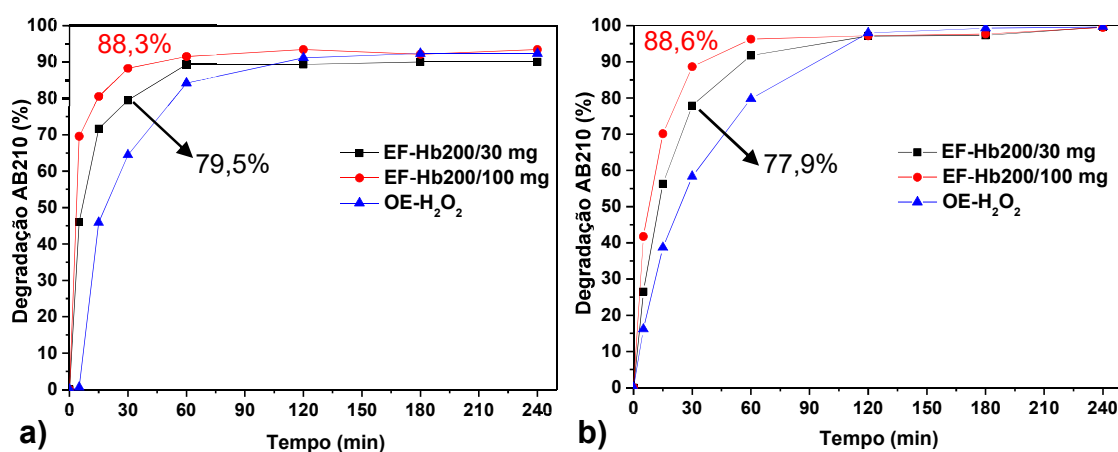
A curva de calibração da quantificação do corante Acid Black 210 apresentou a seguinte equação da reta em pH 3, $y = 0,02238x - 0,00082$ e coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9999 (Figura 13a) e em pH 6, $y = 0,02274x - 0,00699$ e coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,99996 (Figura 13b), se enquadrando na resolução da ANVISA (166/2017) ¹²⁴. Desse modo, a metodologia espectroscópica para determinação do AB210 foi linear na faixa de trabalho avaliada.

Figura 13: Curva de calibração da determinação do corante Acid Black 210 obtida utilizando a absorção máxima em 464 nm em: a) pH 3 e b) pH 6.



A resposta catalítica do Hb200 foi avaliada em relação à variação da massa e da concentração do corante. Os resultados exibidos na Figura 14 mostram que em qualquer condição, nos 60 min iniciais, o processo EF com este catalisador híbrido é superior à OE-H₂O₂. A partir dos 120 min, não há diferença entre os dois processos eletroquímicos, até porque as porcentagens de degradação alcançaram valores máximos.

Figura 14: Eficiência da degradação do AB210 por OE-H₂O₂ e EF-Hb200 variando a massa de Hb200 e a concentração do corante em: a) 14 mg L⁻¹ e b) 55 mg L⁻¹. Condições: 140 mL de solução AB210, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, pH 3, densidade de corrente 28 mA cm⁻².



Observa-se também que a eficiência da degradação de AB210 a partir dos 30 min usando 30 mg de Hb200 é igual a 79,5% e 77,9%, nas concentrações

do corante em 14 e 55 mg L⁻¹, respectivamente. Esse resultado revelou que Hb200 apresentou maior cinética de degradação, mesmo a uma concentração maior do contaminante, demonstrando seu potencial em regenerar os sítios de reação e/ou que ainda havia sítios ativos livres.

Esse desempenho catalítico foi confirmado ao realizar a degradação com 100 mg de Hb200, em que, a taxa de descoloração no mesmo tempo de eletrólise foi 88,3% e 88,6%, nas respectivas concentrações do corante de 14 e 55 mg L⁻¹. Apontando assim, a capacidade do híbrido Hb200 em degradar uma concentração maior do corante para uma mesma massa, seja ela de 30 ou 100 mg.

Resultado análogo foi encontrado por Es'haghzade et al.⁵⁰ utilizando magnetita como catalisador, o qual promoveu a degradação dos corantes AB 92 e AR 14 na concentração inicial de 50 mg L⁻¹, com taxas em torno de 80 e 90%, respectivamente, em 120 min pelo processo eletro-Fenton em pH 3.

Para a escolha da condição ótima, além da eficiência de degradação, foi avaliada também a capacidade de mineralização do corante no final dos experimentos, ou seja, no tempo de 240 min. Mediante a Tabela 6, constatou-se a seguinte ordem crescente de eficiência: OE-H₂O₂ < EF-Hb200/30 mg < EF-Hb200/100 mg, nas respectivas porcentagens iguais a 69,9%, 86,2% e 91,7%, na concentração de 55 mg L⁻¹, confirmando mais uma vez o elevado potencial do processo EF em relação a OE-H₂O₂.

Tabela 6: Porcentagem de mineralização do AB210 por OE-H₂O₂ e EF variando a massa de Hb200 e a concentração do corante, no tempo de 240 min.

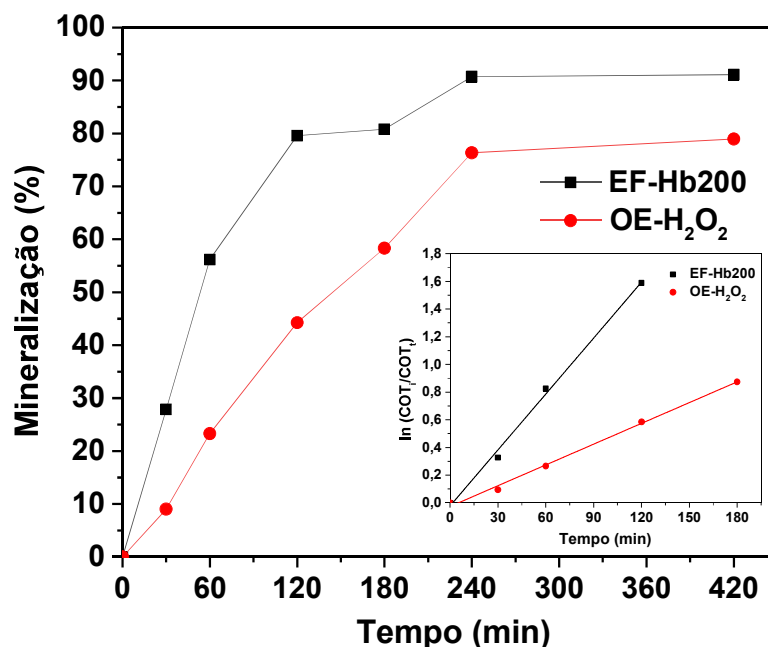
	AB210 - 14 mg L ⁻¹	AB210 - 55 mg L ⁻¹
OE-H ₂ O ₂	54,4	69,9
EF-Hb200/30 mg	58,4	86,2
EF-Hb200/100 mg	75,5	91,7

Essa resposta destaca a importância da avaliação da mineralização, em função dos dados de remoção da cor demonstrarem ao final do experimento (Figura 14), que as eficiências de OE-H₂O₂ e EF são similares. Ademais, reforça a necessidade de desenvolver técnicas de tratamento que promovam não apenas a extinção da cor dos efluentes, mas eliminar o problema em função da carga orgânica, visto que os compostos referentes a mesma são tão prejudiciais ou até mais do que o corante.

Diante dos resultados de mineralização, nota-se que melhores desempenhos foram alcançados usando a massa de 100 mg de Hb200, porém a diferença não é significativa comparada a massa de 30 mg. Assim, fica evidente que a aplicação de uma quantidade menor de catalisador capaz de tratar uma concentração maior do contaminante torna-se mais vantajosa, a fim de baratear os custos do processo. Por isso, os experimentos subsequentes foram realizados com a concentração de AB210 em 55 mg L⁻¹ e usando 30 mg de Hb200.

A Figura 15 apresenta a cinética de mineralização na solução de AB210 na concentração 55 mg L⁻¹ para ambos os processos eletroquímicos aplicados anteriormente. A remoção exponencial de COT sugere um decaimento de pseudo-primeira ordem e esse comportamento foi confirmado através da ótima correlação linear na forma $\ln(COT_i/COT_t) = k_{COT} t$, onde k_{COT} é a constante de pseudo-primeira ordem para remoção de COT³⁰. A plotagem de $\ln(COT_i/COT_t)$ vs. tempo é mostrada no painel inserido na Figura 15. Verifica-se por essa figura e pelas constantes cinéticas que o EF-Hb200 ($k_{COT} = 0,0135$; $R^2 = 0,9965$) é mais eficaz do que a OE-H₂O₂ ($k_{COT} = 0,0050$; $R^2 = 0,9967$) ao longo de todo tempo, comprovando o efeito sinérgico da ação dos radicais hidroxilas oriundos da reação de Fenton e da superfície do ânodo DDB.

Figura 15: Mineralização do AB210 por OE-H₂O₂ e EF-Hb200. Condições: 140 mL de solução AB210 55 mg L⁻¹, COT_i = 16,7 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, pH 3, m_{cat} = 30 mg e densidade de corrente 28 mA cm⁻². O painel inserido exibe a correspondente análise cinética da mineralização.



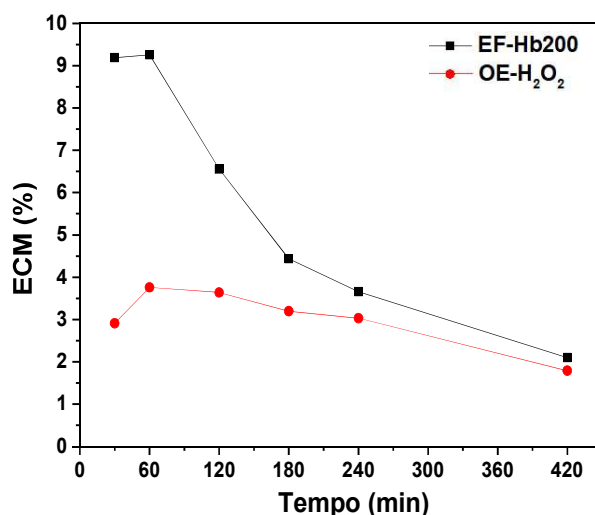
Vale ressaltar que nas duas horas iniciais a porcentagem de mineralização é quase o dobro pelo EF-Hb200 (79,6%) comparado a OE-H₂O₂ (44,3%). Esta resposta catalítica é de grande importância, uma vez que, nesse período de tempo, além do corante já está quase totalmente degradado, uma grande quantidade dos seus primeiros subprodutos também estão oxidados ¹¹³.

O decaimento de COT foi usado para estimar a eficiência da corrente de mineralização (ECM) apresentada na Figura 16. A eficiência máxima é atingida em 60 min e o desempenho do EF-Hb200 é 2,5 vezes maior que a OE-H₂O₂. Um decréscimo acentuado da ECM foi notado nas horas iniciais de eletrólise com EF-Hb200, que pode estar relacionado à formação de produtos mais recalcitrantes no começo do tratamento ¹²⁹, corroborando com as altas taxas de degradação e mineralização mostradas nas Figuras 15 e 16.

Estas espécies são então decompostas mais lentamente pelas espécies oxidantes geradas, tornando o processo menos eficiente. Por outro lado, durante o tratamento com OE-H₂O₂ constatou-se que a eficiência não variou

significativamente, sugerindo uma taxa de mineralização aproximadamente constante de intermediários com BDD ($\cdot\text{OH}$).

Figura 16: Eficiência da corrente de mineralização do AB210 por OE-H₂O₂ e EF-Hb200. Condições: 140 mL de solução AB210 55 mg L⁻¹, COT_i = 16,7 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, pH 3, m_{cat} = 30 mg e densidade de corrente 28 mA cm⁻².



O desempenho satisfatório do catalisador no processo EF pode ser explicado por (i) sua alta área de superfície, que aumentou a exposição dos locais de reação, e (ii) a capacidade de transferência eletrônica cíclica dos pares de íons $\equiv\text{Co}^{2+}/\equiv\text{Co}^{3+}$ e $\equiv\text{Fe}^{2+}/\equiv\text{Fe}^{3+}$ que compuseram os sítios ativos e juntos promoveram a decomposição de H₂O₂ em radicais hidroxila, de acordo com as Equações 22-25. Além disso, os íons $\equiv\text{Fe}^{3+}$ podem reagir com os íons $\equiv\text{Co}^{2+}$ e acelerar as transformações $\equiv\text{Fe}^{3+}/\equiv\text{Fe}^{2+}$ e $\equiv\text{Co}^{3+}/\equiv\text{Co}^{2+}$ (Equação 26) ^{57,130–132}.



O tratamento do corante AB210 só foi descrito em 41 estudos relatados na literatura, com apenas dois deles envolvendo processos oxidativos avançados. Por exemplo, Costa et al.⁵ avaliaram sua degradação na concentração de 500 mg L⁻¹ por oxidação eletroquímica com o par de eletrodos aço inox/DDB de 20 cm² de área, tampão de fosfato e reportaram a eficiência de remoção de 98,0% e mineralização de 70,7%, no período de 5 h em pH 2 e densidade de corrente 25 mA cm⁻². Enquanto que, Bonfante de Carvalho et al.⁸⁹ por ozonização alcançou taxas de degradação e mineralização de AB 210 50 mg L⁻¹ de 100,0 e 55,0%, respectivamente, em 30 min no pH 11. Portanto, fica evidente a necessidade de novos estudos a respeito desse poluente, principalmente utilizando amostras reais e valor de pH da própria matriz.

4.3.3 Degradação e mineralização do corante AB210 no efluente industrial

Após o estudo da degradação do corante em solução sintética, ele foi realizado no efluente real proveniente da indústria de curtimento de couro após diluição para manter a concentração de AB210 em 55 mg L⁻¹, por consequência, o teor de COT encontrado foi aproximadamente 400 mg L⁻¹, que é reflexo dos outros compostos presentes no efluente citado no item 4.1.

A eficiência do tratamento foi avaliada em pH 3, por ter apresentado melhor produção de H₂O₂ (item 4.3.1) e, em pH 6, valor aproximado do pH do efluente após adição do sulfato de sódio.

As eficiências de degradação para os dois processos eletroquímicos variando o pH estão apresentadas na Figura 17a. Verificou-se que não há diferença significativa para OE-H₂O₂, a qual apresentou porcentagens de degradação em 300 min de 87,2% (pH 3) e 84,7% (pH 6). No processo EF-Hb200, nos primeiros minutos, houve uma leve melhora na eficiência com o pH do meio igual a 3, ao decorrer do tempo os resultados com o pH 6 sobressaíram e no final do experimento alcançaram taxas de remoção iguais a 95,5% (pH 3) e 90,2% (pH 6).

A análise cinética de degradação assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem, Figura 17b, e as respectivas taxas das constantes aparentes

(k_{deg}), Tabela 7, confirmam a similaridade de desempenho entre os valores de pH para a oxidação eletroquímica e o eletro-Fenton. Entre os processos eletroquímicos, a k_{deg} do EF-Hb200 foi 1,3 e 1,5 vezes maior do que a OE-H₂O₂ no pH 3 e 6, respectivamente.

Figura 17: (a) Eficiência da degradação e (b) análise cinética do AB210 no efluente por OE-H₂O₂ e EF-Hb200 variando o pH. Condições: 140 mL de solução, AB210 55 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, m_{cat} = 30 mg e densidade de corrente 28 mA cm⁻².

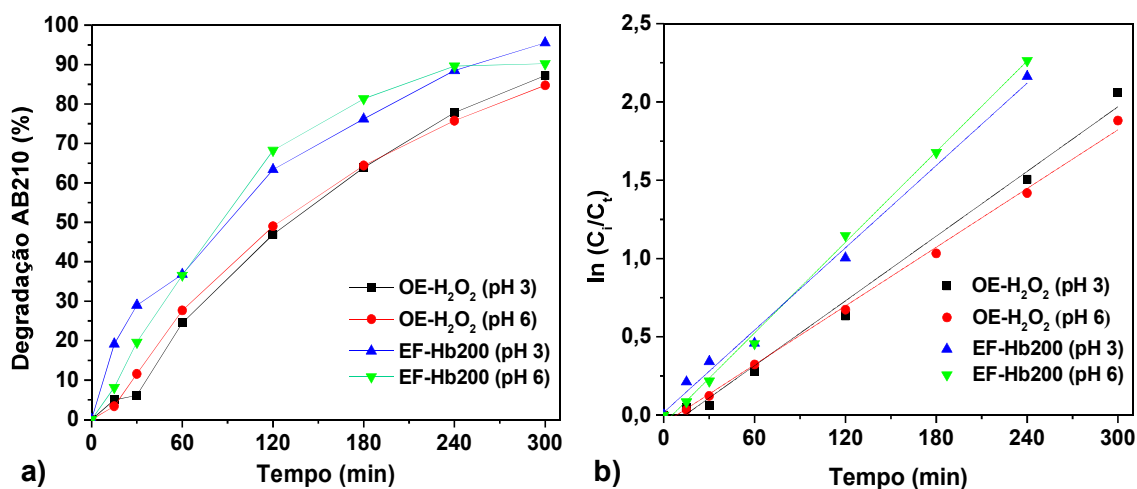


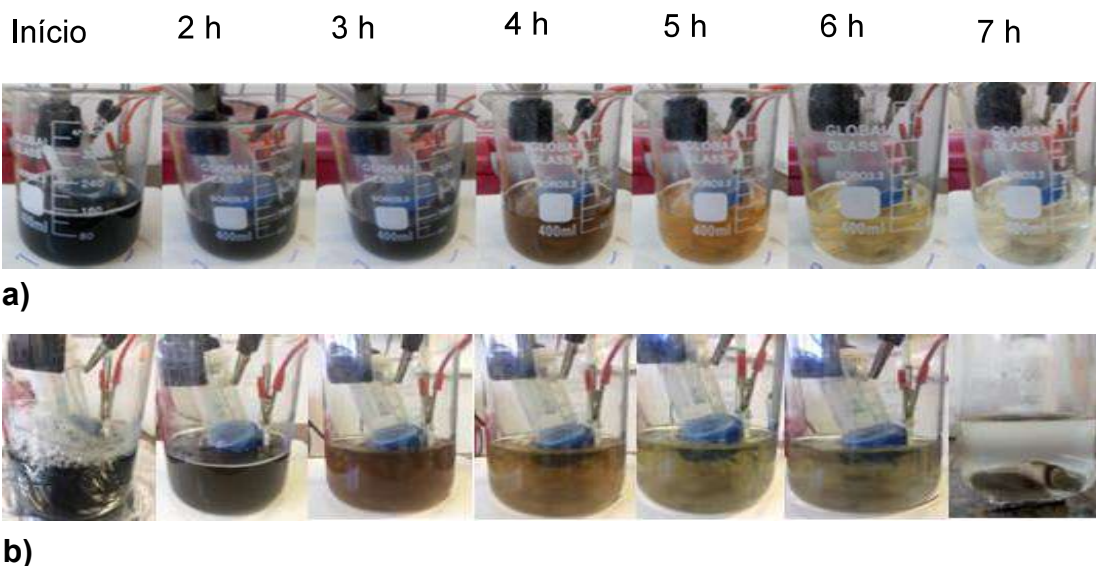
Tabela 7: Constante de taxa aparente para descoloração com o correspondente R², porcentagem de remoção de COT e consumo de energia por unidade de massa de COT em 420 min por OE-H₂O₂ e EF-Hb200 variando o pH. Condições: 140 mL de efluente, AB210 55 mg L⁻¹, COT_i = 400 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, m_{cat} = 30 mg e densidade de corrente 28 mA cm⁻².

Parâmetro	pH 3		pH 6	
	OE-H ₂ O ₂	EF-Hb200	OE-H ₂ O ₂	EF-Hb200
k_{deg} (min ⁻¹)	0,0069	0,0087	0,0062	0,0096
R ²	0,9904	0,9924	0,9970	0,9982
COT (%)	81,6	95,3	85,5	97,4
CE _{COT}	0,38	0,34	0,37	0,32

Dessa forma, assim como na amostra sintética, o processo eletro-Fenton foi mais efetivo na amostra real do que a oxidação eletroquímica. Diferenças visuais puderam ser notadas durante os ensaios, como mostrada na Figura 18. Por exemplo, com o meio em pH 3, a cor da solução começa a reduzir

significativamente a partir de 3 h usando o catalisador ($[AB210] = 13,3 \text{ mg L}^{-1}$; % remoção = 76,2) e 4 h sem o mesmo ($[AB210] = 20,5 \text{ mg L}^{-1}$; % remoção = 63,8). Em torno de 5 h, pelo processo EF-Hb200, a solução já se apresenta límpida ($[AB210] = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$), porém não é perceptível por conta da dispersão do catalisador no meio, enquanto que por OE-H₂O₂ ($[AB210] = 7,2 \text{ mg L}^{-1}$) a solução ainda encontra-se alaranjada. Essas observações são coerentes com os valores de degradação, que nesse período alcançaram 95,5% e 87,2% com e sem catalisador, respectivamente.

Figura 18: Imagens da descoloração do corante AB210 55 mg L^{-1} no efluente de curteume em função do tempo pelos processos: a) OE-H₂O₂ e b) EF com 30 mg Hb200.

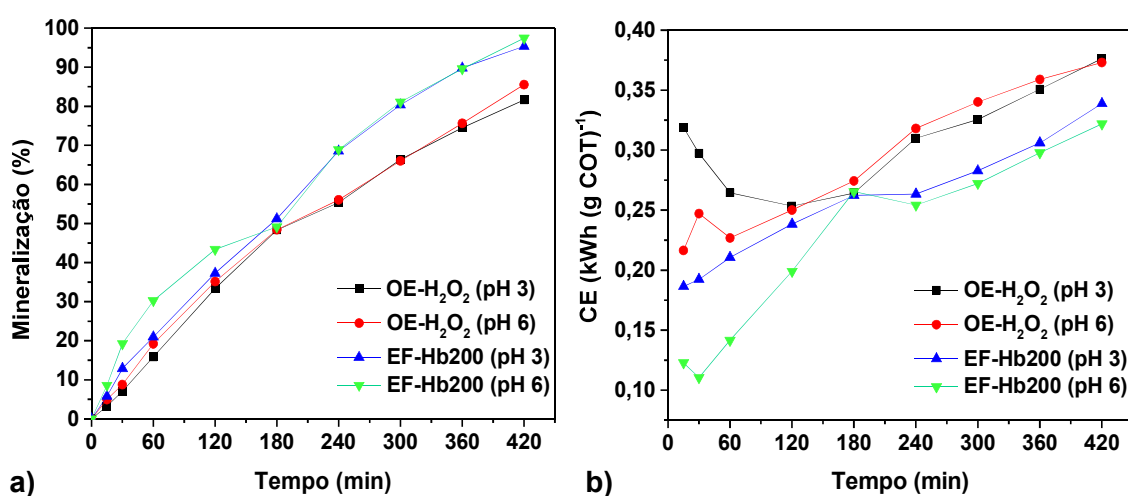


No entanto, a descoloração da solução causada pela clivagem do grupo cromóforo não reflete a degradação dos intermediários e subprodutos gerados no meio reacional, por isso a Figura 19a apresenta a taxa de mineralização da solução do efluente em função do tempo, variando o pH.

Nas horas iniciais, os ensaios realizados com o meio em pH 6, mostraram melhores respostas, principalmente para o EF-Hb200, o qual em 60 min apresentou 10% de diferença na taxa de mineralização em relação ao pH 3. Porém, a partir de 180 min, as eficiências de mineralização tornam-se equivalentes para ambos os valores de pH.

No tempo de 300 min, a performance catalítica do Hb200 é mais destacada e as taxas de mineralização são iguais a 80,3% (pH 3) e 81,1% (pH 6) pelo EF-Hb200 e, por OE-H₂O₂ 66,4% (pH 3) e 66,0% (pH 6). A mineralização quase completa foi alcançada após 420 min de tratamento pelo eletro-Fenton usando o catalisador híbrido Hb200 em ambos os valores de pH (Tabela 7).

Figura 19: (a) Mineralização e (b) Consumo energético específico por unidade de massa de COT do AB210 no efluente por OE-H₂O₂ e EF-Hb200 variando o pH. Condições: 140 mL de solução, AB210 55 mg L⁻¹, COT_i 400 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, m_{cat} = 30 mg e densidade de corrente 28 mA cm⁻².



Ademais, a Figura 19b respalda a vantagem do processo EF-Hb200 em pH 6 comparado aos outros experimentos (Tabela 7), visto que foi o tratamento mais econômico ao longo de todo tempo, requerendo um consumo de energia específico igual a 0,11 e 0,32 kW h (g COT)⁻¹ em 30 e 420 min, enquanto que EF-Hb200 em pH 3 consumiu 0,19 e 0,34 kW h (g COT)⁻¹.

Esses resultados evidenciam que a produção de radicais hidroxilas tanto pelo ânodo de DDB quanto pela reação de Fenton com Hb200 não foi afetada pelo aumento do pH. Desempenho de grande utilidade, pois o tratamento de contaminantes em valores de pH circumneutrais e com catalisador sólido magnético possibilita mais benefícios como, eliminar ou reduzir o consumo de reagentes para ajustar o pH das águas residuárias antes e após à oxidação, não gerar lodo de ferro e facilitar a separação do catalisador com a simples aproximação de um ímã.

Muitas pesquisas são voltadas para a degradação de amostras sintéticas ou efluentes simulados, a minoria promove a aplicação dos processos em efluentes reais, tendo em vista a complexidade da matriz. No entanto, é necessário tratá-los eficientemente antes do contato com o sistema de água natural, para proteger esse recurso ¹³³. Assim, a Tabela 8 apresenta uma comparação da eficiência do tratamento de águas residuárias reais por diversos processos oxidativos. Nota-se que o presente estudo é mais vantajoso ao comparar isoladamente os parâmetros de pH, concentração inicial COT ($[COT]_i$), tipo de catalisador, tempo e eficiência da remoção da carga orgânica.

Tabela 8: Eficiência de diferentes processos oxidativos no tratamento de efluentes reais.

Efluente	Processo oxidativo	Catalisador / dosagem	Condições experimentais	Remoção COT / Tempo / Ref
Curtimento couro	EF-Het	$CoFe_2O_4/MON$ / $214,0 \text{ mg L}^{-1}$	ânodo DDB / cátodo EDG; pH 6,0; $[COT]_i$ 400 mg L^{-1}	97% / 420 min / Presente estudo
Urbano	EF-Het	FeS_2/C / $400,0 \text{ mg L}^{-1}$	ânodo DDB / cátodo EDG; pH 6,0; $[COT]_i$ 20 mg L^{-1}	90% / 360 min / ¹³⁴
Curtimento couro	EF-Hom	$Fe(II)$ / $42,0 \text{ mg L}^{-1}$	ânodo DDB / cátodo EDG; pH 3,0; $[COT]_i$ 1800 mg L^{-1}	53% / 180 min / ¹³⁵
Coque	EF-Het	$Fe-Y$	ânodo grafite / cátodo EAQ/GF; pH 7,2; $[COT]_i$ 84 mg L^{-1}	40% / 60 min / ¹³⁶
Eletrônico	EF-Hom	$Fe(II)$ / $11,2 \text{ mg L}^{-1}$	ânodo DDB / cátodo EDG C-PTFE grafeno; pH 3,0; $[COT]_i = 299 \text{ mg L}^{-1}$	59% / 180 min / ¹³⁷
Farmacêutico	EF-Hom	$Fe(II)$ / $11,2 \text{ mg L}^{-1}$	ânodo DDB / cátodo fibras carbono; pH 3,0; $[COT]_i = 431 \text{ mg L}^{-1}$	97% / 360 min / ¹³⁸

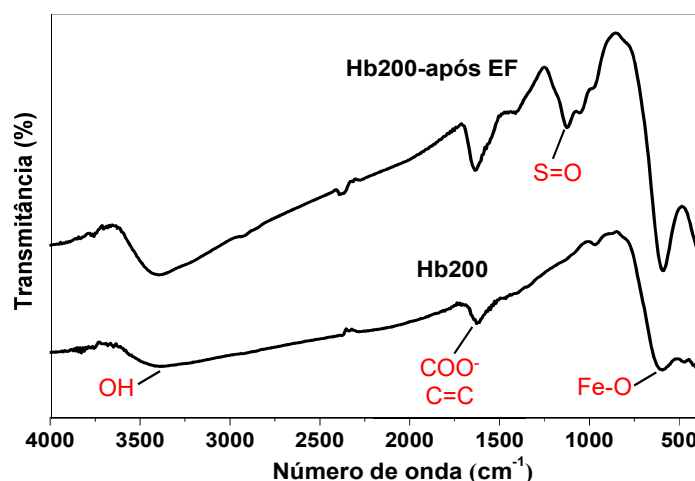
4.3.4 Reutilização do catalisador

A mineralização quase total do efluente foi alcançada nos 3 ciclos de reutilização com valores iguais a 93,5, 87,8 e 84,0%, referentes aos ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. A eficiência foi atenuada em cerca de 10% do primeiro ao último ciclo, indicando uma grande estabilidade do híbrido Hb200 na reciclagem.

A redução da atividade do catalisador pode ser consequência do envenenamento dos sítios catalíticos ativos por espécies orgânicas adsorvidas¹⁶. A Figura 20 mostra um novo espectro de infravermelho do catalisador após o último ciclo de reuso (Hb200-Após EF) e evidencia que as bandas atribuídas aos grupos O-H, às ligações C=C, COO⁻ e Fe-O se mantiveram sem alterações. Porém, há o surgimento da banda na região de 1110 cm⁻¹ associada ao estiramento de ligações S=O¹³⁹, um indicativo da presença de sulfato, provavelmente devido ao sulfato de sódio adicionado como suporte eletrólito, e outros compostos presentes no efluente, como o sulfato de cromo e até mesmo o corante.

Diante dos bons resultados, comprovou-se a aplicabilidade do híbrido para operar em ciclos sucessivos, consequentemente, o efluente de curtume foi tratado de forma mais ecológica ao utilizar um catalisador barato, reutilizável, de síntese fácil e verde, por um processo já considerado ambientalmente amigo, visto que não usa reagentes perigosos e pela eletricidade poder ser obtida de fontes de energia limpa¹⁴⁰.

Figura 20: Espectro de infravermelho dos híbridos Hb200 e Hb200 após EF.



4.3.5 Identificação dos produtos de degradação

A análise de CG-EM do efluente de curtume antes e após 4 e 7 h de eletrólise pelo processo EF-Hb200 foi realizada a fim de verificar os produtos de degradação resultantes.

A Tabela 9 apresenta os compostos identificados no efluente sem tratamento em diferentes tempos de retenção (TR). Verificou-se a presença de diversas substâncias de natureza recalcitrante como ácidos carboxílicos e álcoois. Foram detectados também o ácido oleico (TR 38,76), colesterol (TR 52,25) e sitosterol (TR 55,09), os quais devem ser oriundos do processamento das peles cruas¹¹⁴. A quinolina (TR 17,12) faz parte de uma classe de corantes comumente utilizada na indústria do couro ¹⁴¹.

Tabela 9: Compostos identificados como derivados de TMS (trimetilsilil) por CG-EM no efluente de curtume antes do tratamento.

Nº	Tempo de retenção (min)	Composto
1	10,99	2,3-butanodiol Di-TMS
2	11,64	Ácido 2-hidroxipropanóico Di-TMS
3	13,96	Ácido 2-furanocarboxílico TMS
4	14,29	Ácido 3- hidroxipropanóico c Di-TMS
5	17,12	Quinolina
6	18,68	Ácido fenilacético TMS
7	19,23	Ácido butanodióico Di-TMS
8	20,13	Ácido metilbenzóico TMS
9	22,40	Ácido 3,4-dihidroxibutanóico Tri-TMS
10	26,31	Açúcar
11	26,71	Açúcar
12	283	Levoglucosan Tri-TMS
13	31,15	3-Vanilpropanol Di-TMS
14	38,76	Ácido oleico TMS
15	43,91	bis(2-etilhexil) ftalato
16	52,25	Colesterol TMS
17	55,09	Sitosterol TMS

Além desses, verificou-se o bis(2-etilhexil) ftalato (TR 43,91), o qual é utilizado como plastificante para aumentar a flexibilidade dos produtos de couro.

Este composto é reportado como poluente prioritário pela Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA do inglês *United States Environmental Protection Agency*) e tem grande impacto negativo no ambiente por promover a mortandade da fauna aquática em função de sua característica genotóxica e bioacumulativa ^{142–144}. Dessa forma, o presente estudo assinala que o efluente de curtume é composto por substâncias perigosas, em sua maioria potenciais agentes disruptores endócrinos, que podem afetar a saúde da vida marinha bem como a humana ^{119,145}.

Através da Tabela 10, nota-se que após 4 h de tratamento, já ocorre a redução da metade dos compostos iniciais, incluindo o bis(2-etilhexil) ftalato. Ao mesmo tempo, foram detectados produtos de menor massa molecular como ácido butanodióico (TR 20,25), ácido pentanodióico (TR 21,69) e ácido ftálico (TR 28,39) indicando o progresso da mineralização.

Tabela 10: Compostos identificados como derivados do TMS (trimetilsilil) por CG-EM no efluente de curtume tratado pelo processo EF-Hb200, após o período de 4 e 7 h.

Nº	Tempo de retenção (min)	Composto
4 h		
1	19,23	Ácido butanodióico Di-TMS
2	20,25	Ácido butenodióico Di-TMS
3	21,69	Ácido pentanodióico Di-TMS
4	22,40	Ácido 3,4-dihidroxibutanóico Tri-TMS
5	28,39	Ácido ftálico Di-TMS
6	35,36	Metil heptadecanoato
7	36,72	Metil oleato
8	38,76	Ácido oleico TMS + composto desconhecido
9	54,09	Estigmasterol TMS
10	55,09	Sitosterol TMS
7 h		
1	19,24	Ácido butanodióico Di-TMS
2	19,67	Oxamida N,N-TMS
3	41,69	bis(2-etilhexil) hexanodienoato
4	54,10	Estigmasterol TMS
5	55,10	Sitosterol TMS

Ao final do procedimento (7 h), observou-se ainda a presença do ácido butanodióico, estigmasterol e sitosterol; e os novos produtos oxamida (TR 19,67) e bis(2-etilhexil) hexanodienoato (TR 41,69), porém nenhum composto tóxico foi identificado. Esse resultado ressalta a eficiência do processo eletro-Fenton com o catalisador Hb200 em produzir sinergicamente radicais hidroxilas para eliminar/degradar os mais variados compostos orgânicos de uma matriz complexa em compostos biodegradáveis, os quais em seguida podem ser mais facilmente removidos pelos sistemas tradicionais de tratamento de água e efluentes.

5 CONCLUSÕES

Nanopartículas do híbrido de ferrita cobalto/MON calcinadas a 200 °C (Hb200) foram usadas como catalisador na descoloração e mineralização do corante AB210 em amostra sintética e no efluente de curtume via eletro-Fenton e, mostrou ótimos resultados em comparação à oxidação eletroquímica.

Na amostra sintética, a porcentagem de degradação de 55 mg L⁻¹ do corante usando 30 e 100 mg de Hb200 alcançou 77,9% e 88,6%, respectivamente, concluindo-se que é mais vantajoso usar menor quantidade do catalisador para mineralizar maiores concentrações de AB210.

No tratamento de um efluente real de curtume, verificou-se que o híbrido manteve sua atividade catalítica constante para remoção de COT em pH 3 (95,3% e pH 6 (97,4%), parâmetro que destaca o benefício do catalisador Hb200 em relação aos sais solúveis de ferro. Além disso, apresentou excelente capacidade de reutilização em 3 ciclos de eletrólise, com taxas de mineralização iguais a 93,5; 87,8 e 84,0%.

A análise de CG-EM identificou a presença de 17 compostos no efluente, em sua maioria de natureza recalcitrante e tóxica, como o bis(2-etilhexil) ftalato. Após 4 h de tratamento do resíduo, metade desses compostos já haviam sido degradados, inclusive o bis(2-etilhexil) ftalato e, ao final do experimento, apenas 5 substâncias foram identificadas, as quais não são consideradas nocivas ao

ambiente, evidenciando o bom desempenho do processo eletro-Fenton com o híbrido magnético.

O teste de adsorção do corante pelo Hb200 nas mesmas condições da eletrólise, apresentado no Anexo I, mostrou uma baixa eficiência adsortiva do híbrido.

Dessa forma, o presente trabalho contribuiu no desenvolvimento de um catalisador com excelente potencial para tratar efluente real e viabilizar a redução da poluição dos corpos hídricos.

Capítulo 2

Síntese e aplicação dos híbridos magnéticos $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MON}$ como catalisadores heterogêneos na degradação da matéria orgânica natural em águas naturais pelo processo eletro-Fenton.

1 INTRODUÇÃO

A matéria orgânica natural (MON) existe em todas as fontes de água em qualquer parte do mundo e é constituída de numerosos compostos orgânicos produzidos em processos naturais, como decomposição de plantas terrestres e subproduto de bactérias, algas e plantas aquáticas^{69,146}. Ela pode ser oriunda de fontes: (i) autóctone, produzida dentro do próprio corpo de água ou (ii) alóctone, proveniente de fontes externas que transportam aos corpos hídricos através do escoamento superficial de solos, deposição atmosférica e efluentes^{147,148}.

Os níveis encontrados da MON variam de 0,1-20,0 mg L⁻¹, entretanto, ela também pode ser introduzida no ambiente de forma antropogênica, fator que, simultaneamente às drásticas mudanças climáticas, tem acarretado um aumento de sua concentração nas matrizes de água^{12,149}.

Em torno de 80% da MON nos ambientes aquáticos naturais é constituída por um grupo de estruturas químicas indefinidas, principalmente por ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e outros compostos fenólicos e carbono com ligações

duplas conjugadas, classificadas como substâncias húmicas (SH). Esta classe apresenta tempo de residência mais longo no ambiente e relativa resistência à degradação. Os 20% restantes, consiste de compostos identificáveis, tais como carboidratos, aminoácidos, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos ^{150,151}. A composição mais detalhada da MON é descrita na Tabela 11.

Tabela 11: Composição e grupos químicos da MON. Fonte: Tak e Vellanki ¹⁵².

Fração	Grupos químicos	Composição/classes
<i>Hidrofóbica</i>		
Ácidos fortes	Ácidos húmico e fúlvico, ácidos alquil mono e dicarboxílicos de alta massa molar (M), ácidos aromáticos	Ácidos fúlvicos do solo, ácidos carboxílicos alifáticos C5-C9, ácidos carboxílicos aromáticos (1 e 2 anéis), fenóis (1 e 2 anéis)
Ácidos fracos	Fenóis, taninos, ácidos alquil mono e dicarboxílicos de M intermediária	
Bases	Proteínas, aminas aromáticas, alquil aminas de alta M	Aromáticos (1 e 2 anéis-exceto piridina), substâncias proteicas
Neutros	Hidrocarbonetos, aldeídos, metil cetonas de alta M e alquil álcoois, éteres, furanos, pirrol	Mistura de hidrocarbonetos álcoois alifáticos C%, amidas, aldeídos, cetonas, ésteres, aminas e ácidos carboxílicos alifáticos >C9, aminas e ácidos carboxílicos aromáticos >3 anéis
<i>Hidrofílica</i>		
Ácidos	Hidroxiácidos, açúcares, sulfônicos, ácidos alquil mono e dicarboxílicos de baixa M	Mistura de hidroxiácidos, ácidos carboxílicos alifáticos <C5, ácidos carboxílicos polifuncionais
Bases	Aminoácidos, purinas, pirimidina, alquil aminas de baixa M	Piridina, material proteico anfotérico (ácidos amino alifático, amino açúcares, aminas alifáticas <C9, peptídeos e proteínas)
Neutros	Polissacarídeos, álcoois alquílicos de baixa M, aldeídos e cetonas	Álcoois alifáticos <C5, álcoois polifuncionais, aminas alifáticas de cadeia curta, amidas, aldeídos, cetonas, ésteres, amidas cíclicas, polissacarídeos e carboidratos

Os componentes hidrofóbicos tendem a ser resistentes à degradação microbiana por causa de sua baixa solubilidade, tornando os polímeros de celulose o principal contribuinte para a cor na água. Os hidrofílicos, em contrapartida, são componentes prontamente biodegradáveis de baixa massa molar (M), incluindo polissacarídeos complexos e semelhantes a proteínas, como a hemicelulose ^{152,153}.

A MON é um componente central da estrutura e função do ecossistema aquático fornecendo energia e componentes essenciais para o metabolismo microbiano. Seu movimento e processamento dentro e entre os ambientes terrestres, de água doce e oceânicos têm amplas implicações para o clima global e os ciclos de carbono ^{154,155}. Dentre as múltiplas funcionalidades desempenhadas pela MON, é relevante citar ^{156–158}:

- funções fotoinduzidas – a radiação da luz solar sobre os compostos da matéria orgânica pode produzir agentes oxidantes, H_2O_2 e $HO^\bullet$, que, ao favorecer a fotossíntese na camada superficial de rios, lagos e oceanos, induziria à geração de algas e outros organismos aquáticos;
- funções microbianas – a MON é decomposta biologicamente por micro-organismos em águas naturais, produzindo nutrientes que controlam a cadeia alimentar desses seres, sendo portanto, responsável pela manutenção do ciclo microbiano;
- controle da fotossíntese – a MON pode limitar a produtividade e afetar a respiração nas camadas superficiais e profundas dos corpos aquáticos. Além disso, libera nutrientes como PO_4^{3-} e NH_4^+ que também podem favorecer a ocorrência de fotossíntese e, posteriormente, aumentar a proliferação de cianobactérias ou algas em águas naturais;
- funções químicas – devido a estrutura complexa e heterogênea da MON em função do alto conteúdo de variados grupos funcionais, ela foi considerada um reagente, quelante e/ou sorvente que pode interagir com metais, poluentes orgânicos e nanopartículas, alterando sua especiação, biodisponibilidade, transporte e destino final no ambiente aquático.

Diante disso, fica clara a importância biogeoquímica da MON nos ecossistemas aquáticos. De modo que, a presença da MON se torna uma preocupação à população humana em razão da necessidade de descontaminar a água para consumo.

As estações de tratamento de água (ETA) têm como objetivo principal produzir água potável que não acarrete nenhum risco à saúde humana. No entanto, este é um desafio crescente em função da qualidade dos recursos hídricos ser progressivamente comprometida de contaminantes orgânicos no escoamento agrícola, esgoto doméstico, águas residuais industriais e solos poluídos representando uma grave ameaça à saúde pública, bem como ao ecossistema ^{159,160}.

Embora a MON não seja inerentemente tóxica, o aumento da sua concentração pelas atividades humanas citadas anteriormente, afeta seriamente a qualidade das fontes de águas que abastecem as estações para torná-la potável. O dano causado pela MON pode ser de forma indireta, ao atuar como um transportador de metais tóxicos e produtos químicos orgânicos hidrofóbicos, ou direta, por provocar modificações desagradáveis nas propriedades organolépticas da água, incluindo cor, sabor e odor, bem como o aumento dos micro-organismos no sistema de distribuição ^{10,161,162}.

No entanto, a maior preocupação está associada à formação de subprodutos nocivos durante a etapa principal de desinfecção da água, a cloração. A literatura reporta que a geração da maioria dos subprodutos de desinfecção (SPD) é fortemente relacionada com as frações hidrofóbicas da MON, as quais geralmente estão em maior quantidade ^{153,163,164}.

Por esses motivos, é necessário remover ou reduzir o máximo possível o teor da MON nos corpos d'água destinados ao consumo humano e que novas tecnologias sejam desenvolvidas a fim de suprir essa demanda, até mesmo de forma híbrida com as técnicas tradicionais.

1.1 Tecnologias de remoção da MON

A técnica mais empregada atualmente para a remoção de MON nos sistemas de tratamento de água convencionais ainda é a coagulação-floculação seguida de sedimentação, filtração e desinfecção. Os estágios de coagulação e desinfecção baseiam-se principalmente na introdução de produtos químicos na água de alimentação ^{165,166}.

Os coagulantes comumente utilizados são os sais de ferro ou alumínio ou polímeros sintéticos. As espécies hidrolisadas positivas desses metais interagem com a MON por meio dos grupos iônicos carregados negativamente, carboxilatos e fenolatos, ocasionando a formação de micro flocos que se aglomeram e conduzem à formação de flocos maiores, os quais são posteriormente sedimentados, melhorando a filtração ^{167,168}.

Em razão desse mecanismo de coagulação, diversos estudos sugerem que as frações hidrofóbicas de maior massa molar são mais facilmente removidas. Por consequência, a remoção da MON via coagulação é dependente de sua concentração, natureza, tipo, dosagem do coagulante e do pH ¹⁶¹.

A etapa de desinfecção da água é de vital importância para eliminar os riscos associados às doenças causadas por micro-organismos patogênicos, a exemplo da febre tifoide e cólera. Como consequência, a desinfecção da água de abastecimento para consumo humano com oxidantes químicos foi um dos maiores avanços à saúde pública no último século ¹⁵⁷.

O cloro gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio são usados para fins de cloração. A hidrólise desses desinfetantes produz ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl⁻), que são definidos como cloro livre. Além desses, também são empregadas a monoclорamina (NH₂Cl) e a dicloramina (NHCl₂), conhecidas como cloro combinado. Seus vários compostos destroem e/ou inativam os micro-organismos reduzindo muito a mortalidade humana causada por doenças disseminadas pelo sistema hídrico ^{163,169}.

Entretanto, a descontaminação da água com oxidantes à base de cloro possui a grande desvantagem de formar SPD indesejados, os quais têm alto potencial carcinogênico e mutagênico ¹⁶⁴. As reações de oxidação entre o cloro

e a MON resultam na produção de mais de 600 compostos com efeitos tóxicos à saúde, sendo os trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (AHA) os grupos identificados em maiores concentrações ^{76,152}.

A remoção de THM após sua formação é difícil e requer processos de uso intensivo de recursos, como adsorção de carvão ativado ou purga de ar, os quais requerem altos custos operacionais que são ampliados conforme a quantidade e natureza da MON, bem como por sua capacidade de interagir com os reagentes oxidantes, demandando mais coagulantes e desinfetantes, além de manutenção nas membranas de filtração ¹⁶⁰.

Vale ressaltar que durante os processos de tratamento grandes quantidades de resíduos ou rejeitos são gerados, conhecidos como lodo de tratamento de água. Uma ETA típica produz cerca de 100.000 t por ano de lodo, ao passo que, em escala global, é estimada uma produção diária que excede 10.000 t ^{170,171}. Estes resíduos são um grande desafio ambiental no processo de remediação da água em função de serem despejados irregularmente em sistemas de drenagem, córregos e rios ou descartados em aterros sanitários ou incinerados ^{172,173}.

Outros métodos convencionais de remoção da MON incluem filtração com diferentes membranas, adsorção com carvão ativado, óxidos de ferro e outros, resinas de troca iônica magnética ¹⁶⁴. No entanto, apresentam baixa eficiência de remoção e em todos eles a carga orgânica da água é apenas transferida de uma fase para outra, sem destruir as moléculas. Portanto, esforços têm sido direcionados para otimizar a operação das ETA existentes a fim de minimizar a formação dos THM ou desenvolver técnicas de tratamento para degradar a matéria orgânica natural, que são os precursores dos SPD quando em contato com desinfetantes a base de cloro ^{152,174}.

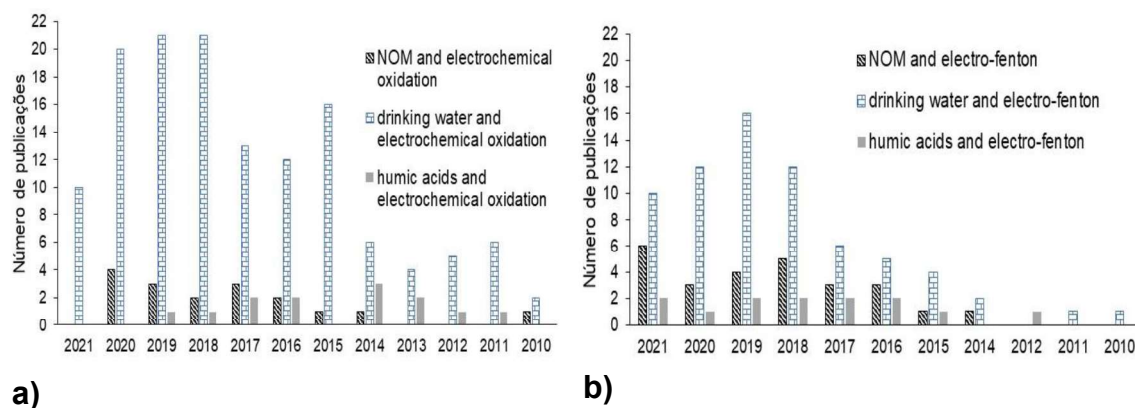
Os processos de oxidação avançada (POA) têm sido considerados técnicas alternativas capazes de inativar micro-organismos e degradar poluentes orgânicos. Todavia, o grande consumo químico de H₂O₂ e a necessidade de adicionar e manter concentrações adequadas de íons de ferro, juntamente com a necessidade de remover essas espécies de ferro após o tratamento, constituem as principais barreiras de custo para aplicações de grande escala ²⁰.

Neste contexto, os processos de oxidação avançada eletroquímicos (POAE) destacam-se como abordagens ecologicamente corretas devido à possibilidade de geração de espécies reativas a partir da corrente elétrica, evitando o transporte de produtos químicos perigosos. Outra consequência, é que a cinética da reação pode ser controlada pela corrente aplicada. De modo que, essas propriedades são adequadas para o processamento descentralizado do tratamento de água ¹⁷⁵.

Por esse motivo, são em geral processos de custo médio, de fácil operação e, portanto, constituem uma opção eficiente para a inativação de uma extensa variedade de patógenos, bem como a degradação de um amplo espectro da MON de caráter hidrofóbico a hidrofílico ^{176,177}. E, segundo Simon et al. ¹⁷⁵, como há consciência do grande potencial dos métodos eletroquímicos, parece provável que cheguem à indústria nos próximos dez anos.

Neste trabalho serão estudados como POAE, a oxidação eletroquímica e o eletro-Fenton, os quais são os principais mecanismos de transformação eletroquímica de compostos orgânicos. Nota-se pela Figura 21, que há uma tendência de crescimento na pesquisa de tratamento de água, porém ainda é uma quantidade pequena quando relacionada a estes processos usando as palavras-chave “NOM”, “drinking water” e “humic acids”.

Figura 21: Número de publicações por ano no período de 2010-2021 usando como palavras-chave: a) “NOM” and “drinking water” and “humic acids” and “electrochemical oxidation” and “electro-Fenton” para os processos a) oxidação eletroquímica e b) eletro-Fenton. Os dados são baseados nos resultados de pesquisa do Web of Science (03.10.2021).



Esse perfil crescente, coloca os catalisadores híbridos magnéticos como um tópico de grande interesse de pesquisa entre os outros processos eletro-Fenton na remoção de MON, visto que a maioria das publicações ocorreram nos últimos 4 anos.

Neste capítulo, além dos catalisadores híbridos de ferrita de cobalto serão estudados também os híbridos de ferrita de manganês e magnetita, a fim de verificar a influência do tipo do íon metálico e, pelo fato do potencial catódico desses materiais serem amplamente reportados na literatura.

Além disso, híbridos de ferrita de cobalto sintetizados com precursores de ferro extraídos de resíduos da mineração, obtidos em trabalho anterior ²⁵, também serão avaliados com o intuito de averiguar o efeito da origem do íon na eficiência catalítica e, assim, conhecer mais uma funcionalidade de um material que se enquadra no perfil da ecologia industrial e promove a sustentabilidade ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial catalítico dos híbridos magnéticos à base de ferro, cobalto e manganês na mineralização da MON em águas naturais pelo processo eletro-Fenton.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os híbridos magnéticos com precursores de ferro, cobalto e manganês
- Caracterizar os materiais utilizando as técnicas de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho;
- Coletar e caracterizar as matrizes de águas naturais;
- Avaliar a mineralização da MON com o híbrido de ferro/cobalto variando o pH, a densidade de corrente e a dosagem do catalisador;

- Verificar a eficiência dos híbridos de ferro e manganês na mineralização da MON pela condição ótima definida;
- Aplicar o catalisador mais eficiente no tratamento de diferentes matrizes de águas naturais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Sínteses dos híbridos magnéticos

Os híbridos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ aplicados neste estudo foram obtidos anteriormente no trabalho de mestrado²³. Um híbrido foi sintetizado com precursores de ferro e cobalto de grau analítico, nomeado HbCo. Outros dois híbridos, foram formados empregando o sal de cobalto analítico e precursores de ferro oriundos de dois resíduos industriais diferentes. O primeiro precursor, consistindo principalmente de sulfato férrico, foi proveniente de rejeitos de minas de ferro tratados por uma empresa comercial, e o híbrido resultante foi denominado HbSF. O segundo precursor foi resultante da extração dos íons de ferro com ácido clorídrico da lama de rejeitos de minas de ferro coletadas no rio Doce, próximo à barragem do Fundão, em Mariana, após sua ruptura em 2015. O material sintetizado foi denominado HbLM.

Novos materiais a base de ferro e manganês foram sintetizados conforme a metodologia descrita previamente^{23,24}. O híbrido de manganês e ferro foi sintetizado com sais de $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na proporção de 1:2, os quais foram dissolvidos em água com alto teor de MON (coletada na Serra de Itabaiana) e o sistema mantido sob agitação mecânica constante até a completa dissolução. Em seguida, o pH do meio foi ajustado a 9,0 com solução aquosa de NaOH 5,0 mol L^{-1} , permanecendo sob agitação por 30 minutos. Logo após, foi submetido ao aquecimento a 100 °C / 24 h para eliminação da água e obtenção do xerogel. O material resultante foi lavado com água deionizada, seco em estufa a 60°C, homogeneizado e nomeado HbMn.

Para o híbrido somente de ferro, utilizou-se os sais de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ também na proporção de 1:2, realizando a síntese nas mesmas condições citadas acima. O material produzido foi nomeado HbFe.

Todos os materiais, HbCo, HbLM, HbSF, HbMn e HbFe foram calcinados a 200 °C / 2 h em forno elétrico, tipo mufla, instalado no Departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe – UFS, em atmosfera aberta com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2 Caracterização dos híbridos magnéticos

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração por raios X foram realizadas em difratômetro da Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (Cu K α , $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, em faixa 2-theta de 3-70°, passo 0,02° e tempo de aquisição de 0,1 s. A análise foi realizada no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

A identificação das estruturas cristalinas obtidas foi realizada por comparação com padrões do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos utilizando pastilhas de KBr em um espectrômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two instalado no Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe – NEREES/SergipeTec. As amostras foram previamente secas e o espectro foi varrido de 4000 a 400 cm⁻¹, no modo transmitância, utilizando-se resolução de 16 cm⁻¹, aquisição de 32 scans por amostra e o espectro da pastilha de KBr como *background*.

3.3 Coleta e caracterização das matrizes de águas

As amostras de águas foram coletadas da Cachoeira do Cipó, localizada no Parque Nacional da Serra de Itabaiana/SE, do Rio Piauí no município de

Lagarto/SE, do Rio Capivara no município de Porto da Folha/SE e do Rio Joanes, próximo a adutora Bolandeira no município de Salvador/BA. Para caracterização, as amostras foram previamente filtradas e caracterizadas de acordo com os seguintes parâmetros físico-químicos:

- pH com medidor de bancada da marca Digimed-DM 22;
- condutividade com medidor de bancada da marca BEL Engineering-W12D
- teor de carbono orgânico total (COT) em equipamento TOC-V CPH Analyser (Shimadzu);
- a banda de absorção máxima em 254 nm (UV_{254}) pelo espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1800) instalado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM);
- os valores de UV_{254} foram usados para calcular a absorbância no ultravioleta específica ($SUVA_{254}$), parâmetro que indica o teor de substâncias húmicas e não-húmicas, calculado como $UV_{254} \times 100 / COT$ ¹⁷⁸.

3.4 Mineralização da MON

As configurações do sistema eletroquímico utilizado na mineralização da MON nas matrizes de água estão descritas na seção 3.3 do Capítulo 1.

Os experimentos inicialmente foram realizados com 200 mL de água da Cachoeira da Serra Itabaiana com concentração de COT aproximada de 22 mg L⁻¹, em eletrólito suporte de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, sob agitação com barra magnética a 700 rpm. Alíquotas de 5,0 mL foram retiradas nos intervalos de tempo: 30, 60, 180, 300 e 420 min. Ensaio de oxidação eletroquímica com eletrogeração do peróxido de hidrogênio (OE-H₂O₂) foram comparados ao processo eletro-Fenton heterogêneo (EF-HbCo), para o qual utilizou-se 30 mg de HbCo e os efeitos do pH, densidade de corrente, dosagem do catalisador foram avaliados. As soluções controle foram preparadas nas mesmas condições das eletrólises sem o material catalítico para determinar a concentração inicial de COT.

Após definida a condição ótima, avaliou-se o efeito do tipo e da origem do íon metálico no catalisador com os híbridos HbLM, HbSF, HbMn e HbFe. Os materiais foram separados do meio reacional com o auxílio de um ímã de neodímio. A lixiviação dos metais nas soluções resultantes do processo eletro-Fenton foi avaliada pela quantificação de ferro, cobalto e manganês total através do Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (Shimadzu AA 7000, instalado no Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários na UFS. Em seguida, o material mais eficiente foi aplicado na mineralização das diferentes matrizes de água.

A eficiência da mineralização foi determinada pela concentração de carbono orgânico total (COT) conforme descrito na seção 3.3.2.2 do Capítulo 1. E o consumo energético específico dos processos oxidativos foram calculados de acordo com a Equação 14 da seção 3.3.3 do mesmo capítulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das amostras

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

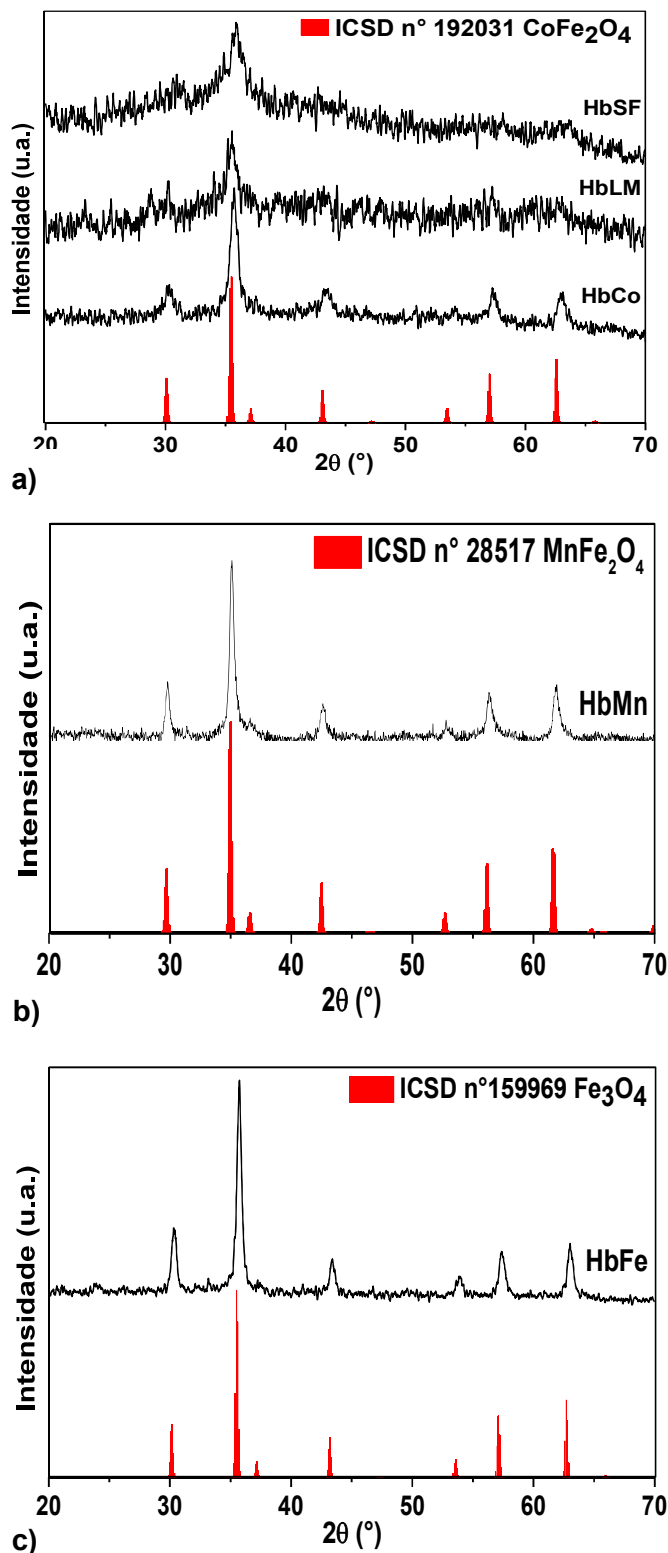
A Figura 22a apresenta os difratogramas dos híbridos magnéticos sintetizados no trabalho anterior^{24,25}. As amostras foram comparadas ao padrão de ferrita de cobalto da base de dados ICSD, confirmando a formação da referida fase, até mesmo para as amostras HbLM e HbSF, as quais exibiram uma linha de base muito ruidosa, porém o pico mais intenso foi facilmente identificado.

Os difratogramas das amostras HbMn e HbFe sintetizados no presente estudo, Figuras 22b e 22c, evidenciam a formação da ferrita de manganês e magnetita, na devida ordem, quando comparados aos respectivos padrões da base de dados.

Ademais, não foi observada a presença de outros picos de difração para os híbridos sintetizados com precursores grau analítico, validando que a rota de síntese empregada é eficiente também na formação de óxidos de ferro puro ou

com outros metais agregados à sua estrutura. Assim como na obtenção de materiais magnéticos com precursores oriundos de resíduos da mineração.

Figura 22: Padrões de difração de raios X dos híbridos: a) HbCo, HbLM, HbSF e padrão ICSD CoFe_2O_4 , b) HbMn e padrão ICSD MnFe_2O_4 e c) HbFe e padrão ICSD Fe_3O_4 .

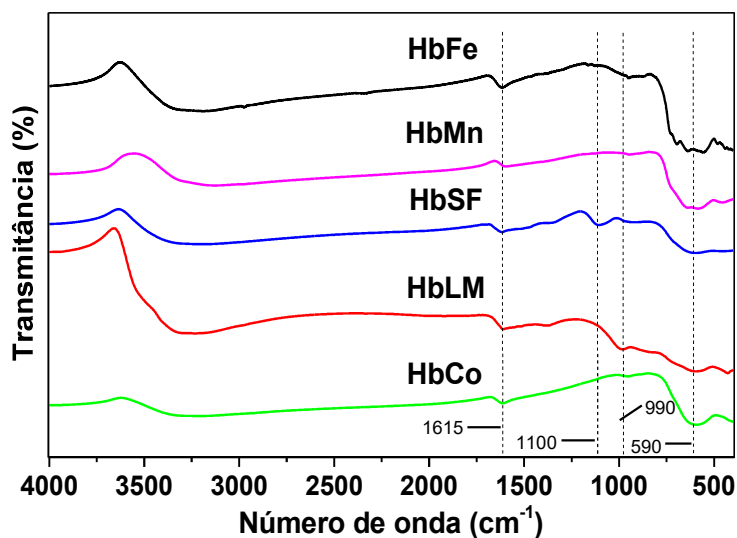


4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho ilustrados na Figura 23, mostram perfis similares das amostras, com exceção dos híbridos HbLM e HbSF. Para todas as amostras, foram observadas bandas características de grupos funcionais presentes na MON em torno de 1615 cm^{-1} e da ferrita referentes às ligações entre metais e oxigênio na região de 590 cm^{-1} ^{161,179}, como foram citadas na seção 4.2 do Capítulo 1.

Na amostra de HbLM foi identificada também uma banda de baixa intensidade em torno de 990 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída à ligação Si-O, relacionada com as impurezas de silicato oriundas da lama da mineração, de onde os íons ferro foram extraídos. E, no espectro de HbSF, foi constatada outra banda em 1100 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação S=O, um indicativo da presença de sulfato decorrente do precursor utilizado na síntese como fonte de ferro ²⁵.

Figura 23: Espectros de infravermelho dos híbridos HbCo, HbLM, HbSF, HbMn e HbFe em Kbr.



4.2 Caracterização das matrizes de água

As características das amostras de águas naturais estão apresentadas na Tabela 12. Verificou-se que somente a água da Cachoeira da Serra tem caráter

ácido, enquanto as águas de rios são levemente alcalinas, indicando que a primeira possivelmente tem altas concentrações de grupos funcionais ácidos.

Tabela 12: Características das matrizes de águas naturais

Parâmetros	Unidade	Cachoeira Serra	Rio Joanes	Rio Piauí	Rio Capivara
pH		4,5	8,1	8,2	8,2
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	61	162	676	8530
COT	mg L^{-1}	21,0	10,3	28,1	54,2
UV ₂₅₄	cm^{-1}	0,90	0,11	1,05	0,51
SUVA	$\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$	4,30	1,08	3,72	0,95

A condutividade elétrica é mais elevada no Rio Capivara sugerindo a presença de grande quantidade de sais minerais, diferentemente das demais amostras que revelaram valores semelhantes à água de torneira ¹⁸⁰.

A banda de absorção máxima em 254 nm é bastante empregada na literatura para indicar a aromaticidade e ligações duplas conjugadas nos compostos ^{178,181}. Através dos dados de SUVA₂₅₄, pode-se inferir que as águas dos rios Joanes e Capivara são compostas majoritariamente por substâncias não-húmicas, com alto caráter hidrofílico e baixa massa molar; o rio Piauí com SUVA₂₅₄ na faixa de 2-4, tem perfil misto de substâncias húmicas, com caráter hidrofílico e hidrofóbico e baixa e alta massa molar, enquanto que a água da Cachoeira da Serra apresentou o maior valor de SUVA₂₅₄ (> 4) portanto, é constituída principalmente por substâncias húmicas com alto caráter hidrofóbico e massa molar, condizente com sua forte coloração ^{182,183}.

Essa característica da Cachoeira da Serra é coerente com estudo prévio do grupo, em que Cunha et al.¹⁸⁴ confirmaram sua composição por macromoléculas com alta massa molar e que a mesma não tem sido afetada significativamente por atividade humana. Em função disso e por se manter estável por longo tempo, esta água foi utilizada para investigar a condição ótima de mineralização da MON.

4.3 Mineralização da MON

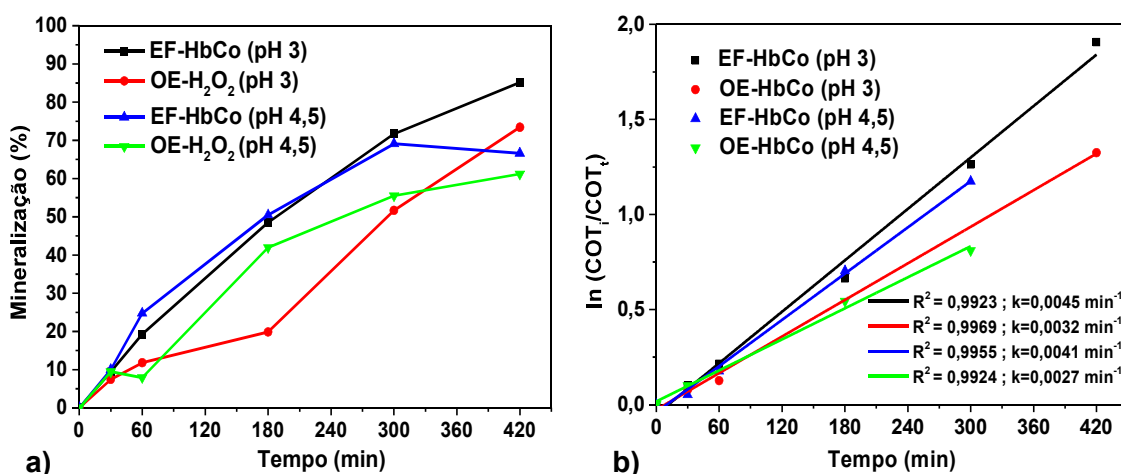
A otimização do tratamento da matéria orgânica natural foi realizada na amostra de água coletada na Cachoeira da Serra de Itabaiana avaliando o efeito de alguns parâmetros, dentre eles, pH, densidade de corrente, dosagem do catalisador e tipo do metal no catalisador. Em seguida, a melhor condição foi aplicada na mineralização de diferentes matrizes de águas naturais.

4.3.1 Efeito do pH

A mineralização da MON foi avaliada nos valores de pH 3,0 e 4,5, sendo o último, o pH da água da Serra. Os resultados apresentados na Figura 24a evidenciam que até 180 min, o pH 4,5 apresentou melhor eficiência na remoção de COT para ambos os processos eletroquímicos, no entanto ao final do experimento, houve uma queda e verificou-se que a maior porcentagem de mineralização ocorreu no pH 3,0.

Através da OE-H₂O₂, a remoção da MON alcançada após 420 min foi de 73,4% em pH 3,0 e 61,2% em pH 4,5. Pelo EF-HbCo, as taxas foram de 85,1% em pH 3,0 e 66,6% em pH 4,5. Esses dados mostram a importância e a boa eficácia do catalisador, que se destaca principalmente nas horas iniciais do experimento promovendo mais rapidamente a degradação da MON.

Figura 24: Efeito do pH na: a) eficiência da mineralização da MON e b) análise cinética por OE-H₂O₂ e EF-HbCo. Condições: 200 mL de água da Serra, COT_i = 21 mg L⁻¹, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄, m_{cat} = 30 mg HbCo e densidade de corrente 28 mA cm⁻².



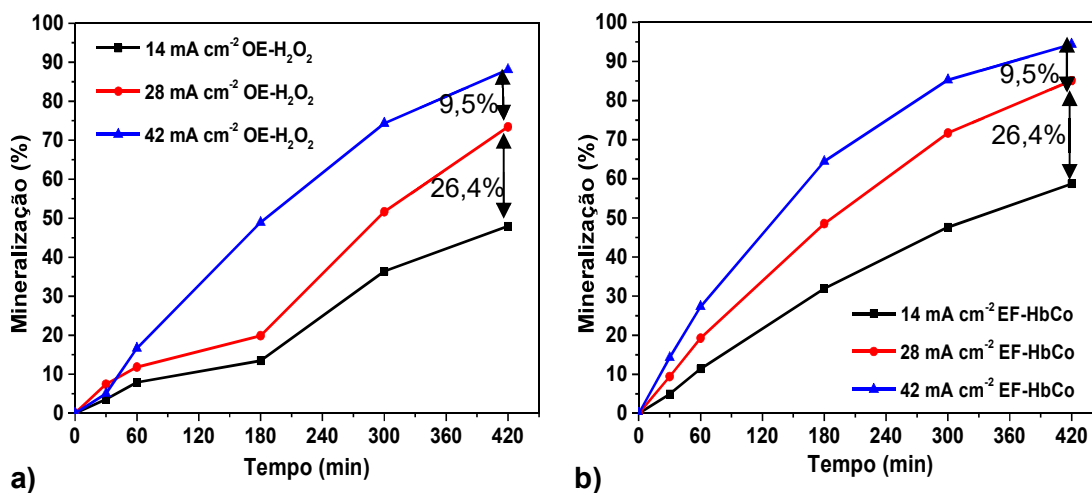
De forma semelhante à degradação do corante AB210, a cinética da mineralização da MON também foi descrita como uma reação de pseudo-primeira ordem diante da boa correlação linear apresentada na Figura 24b, através da plotagem de $\ln(\text{TOC}_i/\text{TOC}_t)$ vs. tempo com as respectivas constantes cinéticas (k). Por meio dessas, constatou-se o melhor desempenho do EF-HbCo em relação a OE-H₂O₂, o qual foi 1,4 e 1,5 vezes maior em pH 3,0 e pH 4,5, respectivamente.

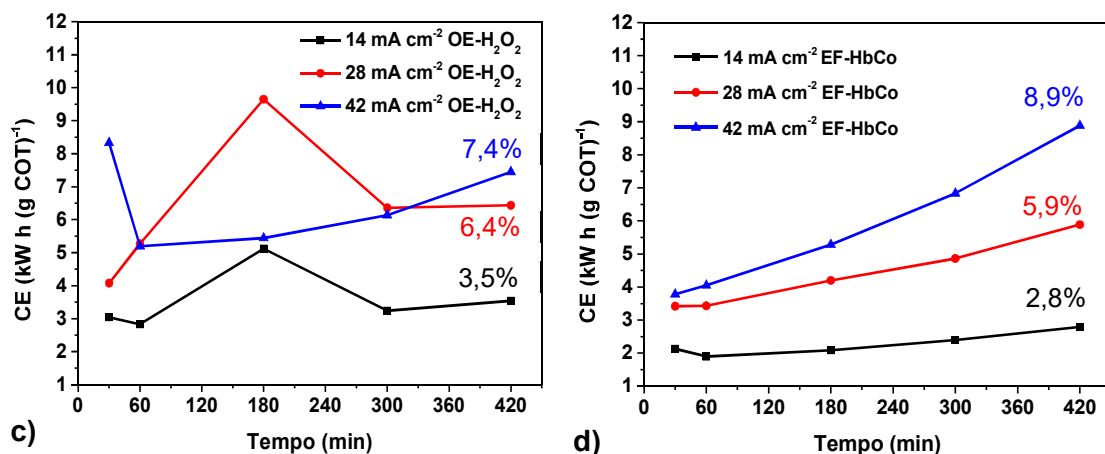
Diante do exposto, o valor de pH 3 foi escolhido como mais adequado para a realização dos ensaios eletroquímicos posteriores.

4.3.2 Efeito da densidade de corrente

O perfil de mineralização da MON em função da densidade de corrente aplicada está ilustrado na Figura 25a e 25b. Nota-se que a redução do COT é melhorada com o aumento da densidade de corrente, resultado esperado, visto que esse fator é o responsável por impulsionar a transferência de elétrons, acarretando maiores taxas de geração de H₂O₂ e consequentemente radicais hidroxilas. Além disso, uma densidade de corrente mais alta promove a regeneração mais rápida dos íons metálicos, aumentando a eficiência das reações Fenton em cadeia ¹⁵⁹.

Figura 25: Efeito da densidade de corrente na eficiência da mineralização da MON e CE_{COT} , respectivamente, em a) e c) por OE-H₂O₂ e, b) e d) por EF-HbCo. Condições: 200 mL de água da Serra, $\text{COT}_i = 21 \text{ mg L}^{-1}$, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 3,0, $m_{\text{cat}} = 30 \text{ mg HbCo}$.





No entanto, após 7 h de tratamento a eficiência da mineralização melhorou 26,4% (EF-HbCo) e 25,5% (OE-H₂O₂) quando a densidade de corrente aplicada foi elevada de 14 a 28 mA cm⁻², mas somente 9,3% (EF-HbCo) e 14,7% (OE-H₂O₂) após a aplicação da densidade de corrente em 42 mA cm⁻². Esse comportamento, segundo diversos pesquisadores^{119,185,186} é possivelmente um efeito de reações paralelas que reduzem a disponibilidade de •OH, através do processo de produção de água (Equação 27), decomposição de peróxido de hidrogênio na formação de oxidantes mais fracos como o radical hidroperoxil (Equação 19) e o íon peroxodissulfato (S₂O₈²⁻) a partir do Na₂SO₄ (Equação 28).



Outro fator importante analisado em razão da implicação ambiental é o consumo energético. Por meio da Figura 25c e 25d, verificou-se que o processo EF-HbCo consumiu menos energia do que a OE-H₂O₂ na maior parte do tempo para todas as densidades de corrente utilizadas.

Em relação à escolha do parâmetro em questão, consta na literatura que um aumento na densidade de corrente potencializa as taxas de degradação e reduz o tempo de remoção¹⁵⁹. Essa circunstância também foi observada no presente trabalho como mostra a Tabela 13, em que a taxa de mineralização igual a 85% foi alcançada em 300 min e 42 mA cm⁻² enquanto em 28 mA cm⁻², foram necessários 420 min.

Porém, ainda que em tempo mais longo (420 min), o consumo energético foi menor usando 28 mA cm^{-2} quando comparado à 42 mA cm^{-2} em 300 min. Por essas razões, os fatores subsequentes foram avaliados somente pelo processo eletro-Fenton em densidade de corrente igual a 28 mA cm^{-2} .

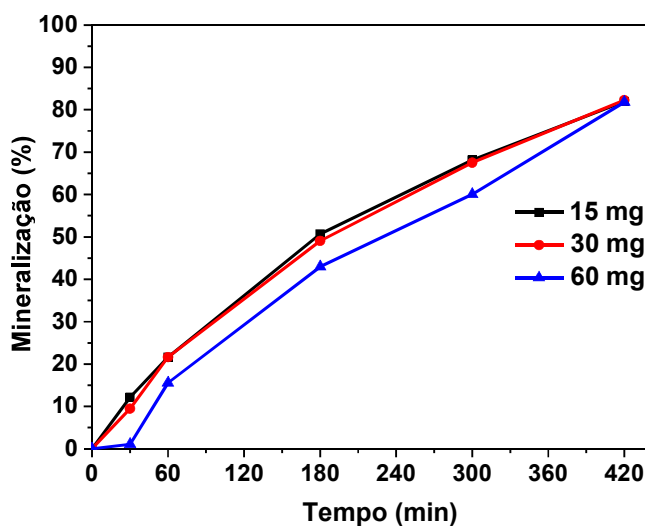
Tabela 13: Porcentagens de mineralização e consumo energético por unidade de COT pelo processo EF-HbCo após 300 e 420 min nas densidades de corrente 28 e 42 mA cm^{-2} .

Tempo (min)	28 mA cm^{-2}		42 mA cm^{-2}	
	Mineralização (%)	CE_{COT}	Mineralização (%)	CE_{COT}
300	71,7	4,86	85,3	6,83
420	85,1	5,89	94,4	8,88

4.3.3 Efeito da dosagem do catalisador

A Figura 26 apresenta o efeito da dosagem do catalisador no processo eletro-Fenton. Ao final do experimento, a porcentagem de remoção da MON foi semelhante para todas as massas de catalisador com valor aproximado de 82%, entretanto, nos intervalos iniciais de tempo houve melhor resposta da mineralização utilizando as menores quantidades de HbCo.

Figura 26: Efeito da dosagem do catalisador na eficiência da mineralização da MON por EF-HbCo. Condições: 200 mL de água da Serra, $\text{COT}_i = 21 \text{ mg L}^{-1}$, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 3 e densidade de corrente 28 mA cm^{-2} .



Por exemplo, no tempo de 30 min as taxas de remoção foram iguais a 12,1; 9,5 e 1,1% usando as respectivas massas de 15, 30 e 60 mg de catalisador. Nessa ordem, a mineralização em 180 min alcançou 50,7; 49,1 e 43,0%.

Na literatura foi possível encontrar que a diminuição da eficiência da degradação com o aumento da dosagem do catalisador pode ser devido a agregação das partículas do mesmo, provocando a redução de sítios ativos entre os íons metálicos e o H_2O_2 e, conseqüentemente, a formação de radicais hidroxilas^{187,188}.

Desse modo, ficou evidente o excelente potencial catalítico de HbCo, o qual demonstrou ótimo resultado de mineralização com a menor massa aplicada, proporcionando assim, uma redução de custo do processo.

4.3.4 Efeito do íon metálico no catalisador

A fim de investigar a influência do tipo e da origem dos íons metálicos no desempenho da mineralização da MON, foram sintetizados catalisadores com: íons de ferro e cobalto, HbCo (grau analítico), HbLM e HbSF (o precursor de ferro é oriundo de resíduo), íons de ferro e manganês, HbMn e somente com íons de ferro, HbFe, sendo os dois últimos materiais também de grau analítico.

A Figura 27 apresenta os resultados desse estudo, pela qual verificou-se que HbFe, HbSF, HbCo e HbMn mostraram respostas semelhantes de eficiência e o HbLM a maior porcentagem de mineralização. A resposta catalítica desse perfil pode estar associado a lixiviação dos metais dos catalisadores, vide Tabela 14.

A solução tratada com HbLM foi a que apresentou maiores concentrações dos íons Fe e Co iguais a 1,19 e 6,48 mg L⁻¹, respectivamente, alcançando 58,5 % de mineralização em 180 min, de maneira oposta, com o HbFe foi determinado a menor concentração de íons Fe, 0,63 mg L⁻¹ e 42,5% de mineralização.

Enquanto, os híbridos HbMn, HbCo e HbSF no mesmo período, promoveram taxas semelhantes de remoção de COT iguais a 54,5; 50,6 e 48,1%, respectivamente. A lixiviação do HbMn resultou em concentrações dos íons Fe e Mn iguais a 1,38 e 2,02 mg L⁻¹, e do HbCo e HbSF as concentrações de Fe foram 0,82 e 1,14 mg L⁻¹ e de Co iguais a 0,63 e 1,87 mg L⁻¹.

Figura 27: Efeito do íon metálico no catalisador na eficiência da mineralização da MON por eletro-Fenton. Condições: 200 mL de água Cachoeira da Serra, $COT_i = 21 \text{ mg L}^{-1}$, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 3, $m_{\text{cat}} = 15 \text{ mg}$ e densidade de corrente 28 mA cm^{-2} .

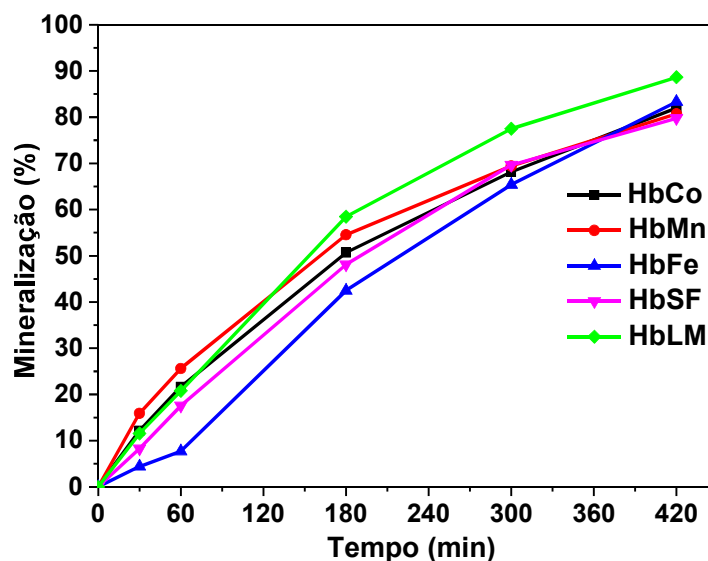


Tabela 14: Lixiviação dos metais dos catalisadores após mineralização da MON.

Catalisador	Fe (mg L^{-1})	Co (mg L^{-1})	Mn (mg L^{-1})
HbCo	0,82	0,63	-----
HbMn	1,38	-----	2,02
HbFe	0,63	-----	-----
HbSF	1,14	1,87	-----
HbLM	1,19	6,48	-----

Ao final do experimento, os híbridos apresentaram porcentagens de mineralização aproximadas de 81%, com exceção do HbLM que foi igual a 89%.

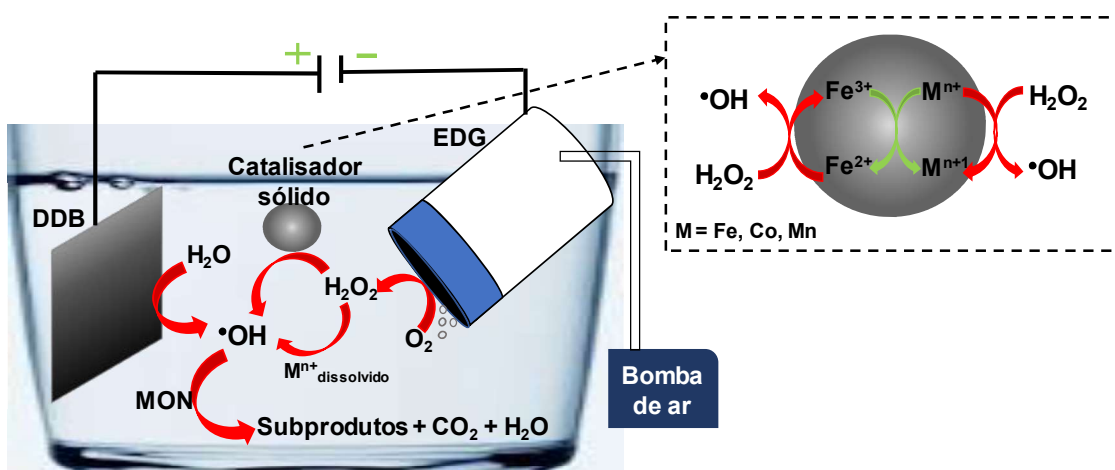
Essa proporção da lixiviação é bem apontada na literatura como uma consequência da baixa estabilidade dos óxidos metálicos em valores de pH muito ácidos ¹⁸⁹. Desse modo, não foi possível concluir sobre o efeito isolado e combinado dos íons de metálicos no catalisador.

Em relação a origem dos precursores metálicos, o híbrido HbLM apresentou melhor eficiência de mineralização do que os híbridos HbCo e HbSF,

possivelmente por causa da maior concentração de metais lixiviados e/ou porque no processo de extração dos íons de ferro da lama de minério, outros íons metálicos comumente presentes nessa matriz, principalmente o silício, podem também ter sido retirados e, assim, fazer parte da sua composição, potencializando os sítios ativos de reação.

Ademais, a constatação dos íons metálicos em solução sugere que a decomposição do H_2O_2 ocorreu via reações Fenton heterogênea e homogênea. Desse modo, o possível mecanismo de mineralização pelos híbridos magnéticos pode ser representado pela Figura 28, com a formação dos radicais hidroxilas através da reação entre o H_2O_2 e os íons metálicos tanto da superfície do catalisador quanto dissolvidos na solução.

Figura 28: Representação do mecanismo de reação proposto do processo eletro-Fenton com a decomposição do H_2O_2 via reação Fenton heterogênea e homogênea. Fonte: Autoria própria.



Assim, estudos mais aprofundados são requeridos para a síntese do catalisador, possivelmente com sua imobilização em compostos a base de carbono, a fim de reduzir o teor da lixiviação.

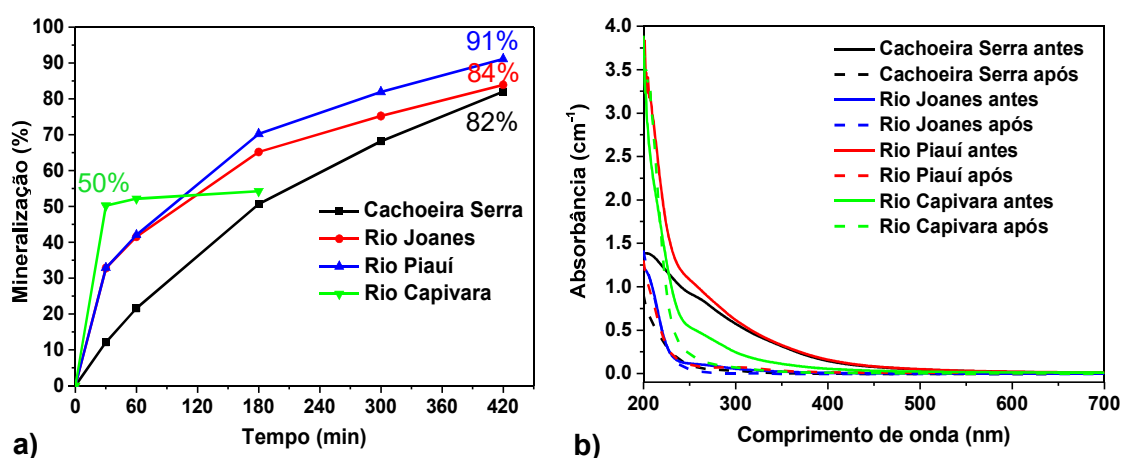
Em função do HbCo apresentar menor lixiviação e melhor porcentagem de mineralização, ele foi utilizado nos experimentos eletroquímicos com as outras matrizes de águas naturais.

4.3.5 Tratamento de diferentes matrizes de águas naturais

O tratamento das matrizes de água foi acompanhado pela remoção de COT e decaimento da absorbância máxima em 254 nm (UV_{254}), exibidos na Figura 29. Por meio dos resultados na Figura 29a, constatou-se que a maior porcentagem de mineralização foi alcançada na amostra do Rio Piauí, seguida do Rio Joanes e Cachoeira da Serra variando de 91,1-83,9%, como mostra a Tabela 15.

Além do mais, notou-se que a concentração inicial de COT não influenciou na eficiência do processo eletro-Fenton, ressaltando o potencial catalítico de HbCo. Diferentemente de muitos trabalhos em que, com o aumento da carga orgânica inicial há uma tendência de queda na eficácia do processo^{20,190}.

Figura 29: a) Eficiência da mineralização da MON e b) espectros UV-Vis antes e após o tratamento por EF-HbCo de diferentes matrizes de águas naturais. Condições: $V_s = 200$ mL, $0,05$ mol L^{-1} Na_2SO_4 , pH 3, $m_{cat} = 15$ mg e densidade de corrente 28 mA cm^{-2} .



Em relação ao Rio Capivara, foi observado em torno de 120 min do experimento eletroquímico a formação de precipitados brancos, possivelmente carbonatos, bicarbonatos e outros sais, que deve estar associado a alta condutividade (Tabela 12). Por esse motivo, um filme fino cobriu a superfície do cátodo, bloqueando seu contato com a solução e o bombeamento de ar, de modo que o experimento foi interrompido em 180 min, visto que a produção de peróxido de hidrogênio foi prejudicada.

Para essa amostra, verificou-se a taxa de 50% de remoção COT logo em 30 min e mantendo-se constante até 180 min, um reflexo naturalmente da produção de H_2O_2 que deve ter sido prejudicada com o bloqueio do cátodo pelos precipitados, além dos mesmos atuarem como sequestradores de $\bullet\text{OH}$ ¹⁹¹. Ademais, a análise da banda de absorção máxima no UV_{254} (Tabela 15) evidenciou a redução de 61,6% da absorbância, confirmando assim que uma parcela da carga orgânica foi degradada.

Tabela 15: Porcentagens de remoção de COT e UV_{254} após 7 h de tratamento EF-HbCo.

Parâmetros	Cachoeira Serra	Rio Joanes	Rio Piauí	Rio Capivara
COT (%)	81,9	83,8	91,1	54,2
UV_{254} (%)	90,6	66,1	91,0	61,6

As respostas de remoção de COT e UV_{254} evidenciaram forte correlação para as matrizes da Cachoeira da Serra e do Rio Piauí, ambas com a composição de maior caráter hidrofóbico. Segundo Nguyen et al. ¹⁷⁸, esse comportamento sugere que a MON cromofórica é responsável pela proporção mais significativa de remoção de COT, com a transformação parcial dos grupos funcionais terminais dos compostos aromáticos (por exemplo, hidroxila e carboxila) em compostos não absorventes de radiação ultravioleta pelo processo eletro-Fenton.

O mesmo comportamento não foi observado para o Rio Joanes, no qual a redução da absorbância máxima em UV_{254} foi menor do que o COT. Certamente está relacionado ao perfil altamente hidrofílico dessa matriz, o que leva a conclusão de que o processo EF-HbCo, haja vista redução de 83,8% de COT, foi capaz de degradar não somente os compostos hidrofóbicos, mas também os compostos hidrofílicos. Os últimos, são mais resistentes às espécies oxidantes e também mais difíceis de serem removidos no processo de coagulação, por outro lado, são facilmente biodegradados ¹⁶⁶.

Em suma, a alta porcentagem de mineralização das matrizes de águas naturais e redução da absorbância máxima em UV_{254} bem como, a vasta

informação na literatura da tendência da formação de compostos alifáticos ácidos com o aumento da remoção de COT^{12,153,183,192,193}, são indicativos de que o processo EF com o catalisador híbrido HbCo pode minimizar bastante a formação dos subprodutos de desinfecção, visto que, Kim e Yu¹⁹⁴ mostraram que a produção dos mesmos é diretamente influenciada pelas características hidrofóbicas e funcionais (fenóis mais reativos que carboxílicos) das moléculas orgânicas.

A Tabela 16 exibe as porcentagens de remoção da carga orgânica comumente encontrada em águas de abastecimento, representada por amostras sintéticas de ácido húmico e fúlvico e amostras reais, do presente estudo. Não foi possível realizar uma comparação mais equivalente das condições experimentais dos trabalhos, visto que há um número restrito de artigos relatando a aplicação de processos eletro-Fenton para a remoção de MON das águas de abastecimento e ainda se limitam às amostras sintéticas contendo algum constituinte da matéria orgânica natural.

Contudo, é possível notar que o presente estudo apresentou ótima eficiência de mineralização considerando a dosagem do catalisador e a natureza da amostra.

Tabela 16: Eficiência da mineralização de carga orgânica comumente encontrada em águas de abastecimento pelo processo eletro-Fenton.

Matriz	Processo oxidativo	Catalisador / dosagem	Condições experimentais	Remoção COT / Tempo / Ref
Ac. húmico comercial	EF-het	Pd-Fe ₃ O ₄ / 5000 mg L ⁻¹	ânodo BDD / cátodo Pt; pH 3,0; [COT] _i = 100 mg L ⁻¹	79% / 480 min / ²⁰
Ac. fúlvico comercial	EF-het	Cátodo Cu-Fe/SAC / 4000 mg L ⁻¹	ânodo BDD / cátodo aerogel carbono Cu-Fe; pH 5,4; [COT] _i = 163 mg L ⁻¹	78% / 150 min / ¹⁹⁵
Ac. húmico comercial	EF-het	Pt/Pd-Fe ₃ O ₄ / ----	ânodo BDD / cátodo Pt; pH 3,0; [COT] _i = 130 mg L ⁻¹	95% / 580 min / ¹⁹⁶

continuação

Ac. húmico comercial	EF-hom	Fe (II) / 5,6 mg L ⁻¹	ânodo BDD / cátodo EDG esponja carbono; pH 3,0; [COT] _i = 16,2 mg L ⁻¹	88% / 540 min / ¹⁷⁷
Rio Piauí	EF-het	CoFe ₂ O ₄ /MON / 75 mg L ⁻¹	ânodo BDD / cátodo EDG C-PTFE; pH 3,0; [COT] _i = 28,1 mg L ⁻¹	91% / 420 min / (Presente trabalho)
Rio Joanes	EF-het	CoFe ₂ O ₄ /MON / 75 mg L ⁻¹	ânodo BDD / cátodo EDG C-PTFE; pH 3,0; [COT] _i = 10,3 mg L ⁻¹	84% / 420 min / (Presente trabalho)
Cachoeira da Serra	EF-het	CoFe ₂ O ₄ /MON / 75 mg L ⁻¹	ânodo BDD / cátodo EDG C-PTFE; pH 3,0; [COT] _i = 21,0 mg L ⁻¹	82% / 420 min / (Presente trabalho)

5 CONCLUSÕES

Novos catalisadores híbridos magnéticos a base de ferro e manganês foram sintetizados, ratificando a capacidade da água rica em MON, como solvente na rota de síntese sol-gel, em promover a formação de materiais com diferentes precursores metálicos.

O híbrido HbCo foi empregado como catalisador no processo EF para a remoção de MON na água da Cachoeira da Serra. A condição ótima definida foi valor de pH igual a 3,0, densidade de corrente 28 mA cm⁻² e massa do híbrido igual a 15 mg.

A eficiência do processo EF com HbCo alcançou a taxa de 85% de mineralização da MON, enquanto que, pela OE-H₂O₂ foi igual a 73%. O EF-HbCo também evidenciou melhor resultado de consumo energético em todos instantes de tempo do experimento.

Os híbridos HbCo, HbSF, HbLM, HbMn e HbFe mostraram ótimo desempenho na mineralização da MON (81-89%) e, pelo fato de HbCo ter apresentado o segundo menor teor de lixiviação dos metais e a maior

porcentagem de mineralização ao longo de todo o tempo, foi definido como o catalisador mais eficiente.

O processo EF com HbCo para mineralização da MON nas matrizes de águas dos rios Piauí, Joanes e Capivara naturais alcançaram taxas iguais a 91, 84 e 54%, respectivamente. Assim, conclui-se que o sistema empregado revelou alto potencial de degradação tanto das frações hidrofóbicas de alta massa molar da MON quanto das frações hidrofílicas.

Dessa maneira, o trabalho contribuiu para entender o mecanismo catalítico dos híbridos magnéticos na degradação da matéria orgânica natural em fontes de água com diferentes composições e auxiliar nas futuras melhorias do tratamento de água para consumo humano.

6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Identificar os subprodutos da mineralização;
- Determinar o potencial de formação dos THM nas matrizes de águas antes e após o tratamento;
- Aplicar os híbridos magnéticos em novos projetos;
- Publicar artigos em periódico especializado Qualis A ou B.

7 REFERÊNCIAS

- (1) Gupta, V. K.; Suhas. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review. *J. Environ. Manage.* **2009**, 90 (8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- (2) Brillas, E.; Sire, I.; Oturan, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton ' s Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* **2009**, 6570–6631.

- (3) Dotto, G. L.; McKay, G. Current Scenario and Challenges in Adsorption for Water Treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8* (4), 103988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>.
- (4) Olvera-Vargas, H.; Oturan, N.; Aravindakumar, C. T.; Paul, M. M. S.; Sharma, V. K.; Oturan, M. A. Electro-Oxidation of the Dye Azure B: Kinetics, Mechanism, and by-Products. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21* (14), 8379–8386. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2772-4>.
- (5) Costa, C. R.; Montilla, F.; Morallón, E.; Olivi, P. Electrochemical Oxidation of Acid Black 210 Dye on the Boron-Doped Diamond Electrode in the Presence of Phosphate Ions: Effect of Current Density, PH, and Chloride Ions. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (27), 7048–7055. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.027>.
- (6) Rocha, O. P.; Cesila, C. A.; Christovam, E. M.; Barros, S. de M. B.; Zanoni, M. V. B.; de Oliveira, D. P. Ecotoxicological Risk Assessment of the “ Acid Black 210 ” Dye. *Toxicology* **2017**, *376*, 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2016.04.002>.
- (7) Ghaly, A. E.; Ananthashankar, R.; Alhattab, M.; Ramakrishnan, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *J. Chem. Eng. Process Technol.* **2013**, *05* (01), 1–18. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>.
- (8) Vikrant, K.; Giri, B. S.; Raza, N.; Roy, K.; Kim, K. H.; Rai, B. N.; Singh, R. S. Recent Advancements in Bioremediation of Dye: Current Status and Challenges. *Bioresour. Technol.* **2018**, *253*, 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.029>.
- (9) Nebbioso, A.; Piccolo, A. Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter (DOM): A Critical Review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, *405* (1), 109–124. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6363-2>.
- (10) Koparal, A. S.; Yildiz, Y. Ş.; Keskinler, B.; Demircioğlu, N. Effect of Initial PH on the Removal of Humic Substances from Wastewater by Electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *59* (2), 175–182.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.06.004>.

- (11) Sillanpää, M.; Ncibi, M. C.; Matilainen, A.; Vepsäläinen, M. Removal of Natural Organic Matter in Drinking Water Treatment by Coagulation: A Comprehensive Review. *Chemosphere* **2018**, *190*, 54–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113>.
- (12) Gowland, D. C. A.; Robertson, N.; Chatzisyneon, E. Photocatalytic Oxidation of Natural Organic Matter in Water. *Water (Switzerland)* **2021**, *13* (3). <https://doi.org/10.3390/w13030288>.
- (13) Ben Hammouda, S.; Adhoum, N.; Monser, L. Fenton Oxidation of Indole-3-Acetic Acid by Iron Alginate Beads. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57* (15), 6761–6771. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1014853>.
- (14) Vu, A. T.; Xuan, T. N.; Lee, C. H. Preparation of Mesoporous Fe₂O₃·SiO₂ Composite from Rice Husk as an Efficient Heterogeneous Fenton-like Catalyst for Degradation of Organic Dyes. *J. Water Process Eng.* **2019**, *28* (January), 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.01.019>.
- (15) Garrido, J. A.; Brillas, E.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Arias, C.; Rodríguez, R. M. Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes. *Port. Electrochim. Acta* **2007**, *25*, 19–41.
- (16) Poza-Nogueiras, V.; Rosales, E.; Pazos, M.; Sanromán, M. Á. Current Advances and Trends in Electro-Fenton Process Using Heterogeneous Catalysts – A Review. *Chemosphere* **2018**, *201*, 399–416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.002>.
- (17) Gil, A.; Galeano, L. A.; Vincente, M. A. *Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment*; Springer, 2018.
- (18) He, Z.; Gao, C.; Qian, M.; Shi, Y.; Chen, J.; Song, S. Electro-Fenton Process Catalyzed by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Degradation of C.I. Reactive Blue 19 in Aqueous Solution: Operating Conditions, Influence, and Mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (9), 3435–3447. <https://doi.org/10.1021/ie403947b>.

- (19) Sahoo, B.; Sahu, S. K.; Nayak, S.; Dhara, D.; Pramanik, P. Fabrication of Magnetic Mesoporous Manganese Ferrite Nanocomposites as Efficient Catalyst for Degradation of Dye Pollutants. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (7), 1367–1374. <https://doi.org/10.1039/c2cy20026k>.
- (20) Huang, B.; Qi, C.; Yang, Z.; Guo, Q.; Chen, W.; Zeng, G.; Lei, C. Pd/Fe₃O₄ Nanocatalysts for Highly Effective and Simultaneous Removal of Humic Acids and Cr(VI) by Electro-Fenton with H₂O₂ in Situ Electro-Generated on the Catalyst Surface. *J. Catal.* **2017**, *352*, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.004>.
- (21) Reddy, D. H. K.; Yun, Y. S. Spinel Ferrite Magnetic Adsorbents: Alternative Future Materials for Water Purification? *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *315*, 90–111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>.
- (22) Kharisov, B. I.; Dias, H. V. R.; Kharissova, O. V. Mini-Review: Ferrite Nanoparticles in the Catalysis. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12* (7), 1234–1246. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>.
- (23) Souza, D. R. Estratégia Sustentável Na Remediação de Cromo Em Efluente Industrial Utilizando Matriz Magnética, Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão., 2016.
- (24) Cruz, D. R. S.; Santos, B. T. J.; Cunha, G. C.; Romão, L. P. C. Green Synthesis of a Magnetic Hybrid Adsorbent (CoFe₂O₄/NOM): Removal of Chromium from Industrial Effluent and Evaluation of the Catalytic Potential of Recovered Chromium Ions. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *334*, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.062>.
- (25) Cruz, D. R. S.; Silva, I. A. A.; Oliveira, R. V. M.; Buzinaro, M. A. P.; Costa, B. F. O.; Cunha, G. C.; Romão, L. P. C. Recycling of Mining Waste in the Synthesis of Magnetic Nanomaterials for Removal of Nitrophenol and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Chem. Phys. Lett.* **2021**, *771*. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138482>.
- (26) Ganiyu, S. O.; Zhou, M.; Martínez-Huitle, C. A. Heterogeneous Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes: A Critical Review of

- Fundamental Principles and Application for Water/Wastewater Treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V. November 5, 2018, pp 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>.
- (27) Garcia-Segura, S.; Ocon, J. D.; Chong, M. N. Electrochemical Oxidation Remediation of Real Wastewater Effluents — A Review. *Process Saf. Environ. Prot.* **2018**, *113*, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>.
- (28) Wang, Y.; Li, X.; Zhen, L.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Wang, C. Electro-Fenton Treatment of Concentrates Generated in Nanofiltration of Biologically Pretreated Landfill Leachate. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *229–230*, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.108>.
- (29) Garcia-Segura, S.; Lima, Á. S.; Cavalcanti, E. B.; Brillas, E. Anodic Oxidation, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Degradations of Pyridinium- and Imidazolium-Based Ionic Liquids in Waters Using a BDD/Air-Diffusion Cell. *Electrochim. Acta* **2016**, *198*, 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.057>.
- (30) Barhoumi, N.; Labiadh, L.; Oturan, M. A.; Oturan, N.; Gadri, A.; Ammar, S.; Brillas, E. Electrochemical Mineralization of the Antibiotic Levofloxacin by Electro-Fenton-Pyrite Process. *Chemosphere* **2015**, *141*, 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.003>.
- (31) Cruz-Rizo, A.; Gutiérrez-Granados, S.; Salazar, R.; Peralta-Hernández, J. M. Application of Electro-Fenton/BDD Process for Treating Tannery Wastewaters with Industrial Dyes. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *172*, 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.029>.
- (32) Martinez-Huitle, C. A.; Ferro, S. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment: Direct and Indirect Processes. *Chem. Soc. Reviews* **2006**, *12*, 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/b517632h>.
- (33) Cabot, P.-L.; Casado, J.; Brillas, E. Electrochemical Methods for Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media. In *Chemical*

- Degradation Methods for Wastes and Pollutants*. CRC Press; 2003; pp 221–284. <https://doi.org/10.1201/9780203912553.ch6>.
- (34) Moreira, F. C.; Boaventura, R. A. R.; Brillas, E.; Vilar, V. J. P. Applied Catalysis B: Environmental Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A Review on Their Application to Synthetic and Real Wastewaters. *Appl. Catal. B, Environ.* **2017**, *202*, 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- (35) Comninellis, C. Comninellis, C. *Electrochim. Acta* **1994**, *39* (11–12), 1857–1862. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1).
- (36) Marselli, B.; Garcia-gomez, J.; Michaud, P.; Rodrigo, M. A.; Mo, M. Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, 79–83. <https://doi.org/10.1149/1.1553790>.
- (37) Comninellis, C.; Agnieszka, K.; Sixto, M.; Simon, A. P.; Ioannis, P.; Dionissios, M. Mini-Review Challenges and Trends in Bioseparations. *J. Chem. Technology Biotechnol.* **2008**, *83*, 769–776. <https://doi.org/10.1002/jctb>.
- (38) Thiam, A.; Brillas, E.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Sirés, I. Routes for the Electrochemical Degradation of the Artificial Food Azo-Colour Ponceau 4R by Advanced Oxidation Processes. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *180*, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.039>.
- (39) Garza-Campos, B.; Morales-Acosta, D.; Hernández-Ramírez, A.; Guzmán-Mar, J. L.; Hinojosa-Reyes, L.; Manríquez, J.; Ruiz-Ruiz, E. J. Air Diffusion Electrodes Based on Synthesized Mesoporous Carbon for Application in Amoxicillin Degradation by Electro-Fenton and Solar Photo Electro-Fenton. *Electrochim. Acta* **2018**, *269*, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.139>.
- (40) Kalantary, R. R.; Farzadkia, M.; Kermani, M.; Rahmatinia, M. Heterogeneous Electro-Fenton Process by Nano-Fe₃O₄ for Catalytic Degradation of Amoxicillin: Process Optimization Using Response Surface

- Methodology. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6 (4), 4644–4652. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.043>.
- (41) Dong, H.; Su, H.; Chen, Z.; Yu, H.; Yu, H. Fabrication of Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Gas Diffusion Electrode for In-Situ Electrochemical Advanced Oxidation Process under Mild Conditions. *Electrochim. Acta* **2016**, 222, 1501–1509. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.131>.
- (42) Dos Santos, A. J.; De Lima, M. D.; Da Silva, D. R.; Garcia-Segura, S.; Martínez-Huitle, C. A. Influence of the Water Hardness on the Performance of Electro-Fenton Approach: Decolorization and Mineralization of Eriochrome Black T. *Electrochim. Acta* **2016**, 208, 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.015>.
- (43) Akerdi, A. G.; Es'Haghzade, Z.; Bahrami, S. H.; Arami, M. Comparative Study of GO and Reduced GO Coated Graphite Electrodes for Decolorization of Acidic and Basic Dyes from Aqueous Solutions through Heterogeneous Electro-Fenton Process. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, 5 (3), 2313–2324. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.028>.
- (44) Zhou, M.; Oturan, M. A. *Electro- Fenton: New Trends and Scale-Up*; Springer, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-6406-7>.
- (45) Zhang, B.; Hou, Y.; Yu, Z.; Liu, Y.; Huang, J.; Qian, L.; Xiong, J. Three-Dimensional Electro-Fenton Degradation of Rhodamine B with Efficient Fe-Cu/Kaolin Particle Electrodes: Electrodes Optimization, Kinetics, Influencing Factors and Mechanism. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, 210 (August 2018), 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.084>.
- (46) Nidheesh, P. V. Heterogeneous Fenton Catalysts for the Abatement of Organic Pollutants from Aqueous Solution: A Review. *RSC Adv.* **2015**, 5 (51), 40552–40577. <https://doi.org/10.1039/c5ra02023a>.
- (47) Leite, A. J. B.; Lima, E. C.; Dos Reis, G. S.; Thue, P. S.; Saucier, C.; Rodembusch, F. S.; Dias, S. L. P.; Umpierrez, C. S.; Dotto, G. L. Hybrid Adsorbents of Tannin and APTES (3-Aminopropyltriethoxysilane) and

- Their Application for the Highly Efficient Removal of Acid Red 1 Dye from Aqueous Solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, 5 (5), 4307–4318. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.022>.
- (48) Liu, X.; Zhou, Y.; Zhang, J.; Luo, L.; Yang, Y.; Huang, H.; Peng, H.; Tang, L.; Mu, Y. Insight into Electro-Fenton and Photo-Fenton for the Degradation of Antibiotics: Mechanism Study and Research Gaps. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V. September 1, 2018, pp 379–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.142>.
- (49) Gautam, S.; Shandilya, P.; Priya, B.; Singh, V. P.; Raizada, P.; Rai, R.; Valente, M. A.; Singh, P. Superparamagnetic MnFe₂O₄ Dispersed over Graphitic Carbon Sand Composite and Bentonite as Magnetically Recoverable Photocatalyst for Antibiotic Mineralization. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, 172, 498–511. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.006>.
- (50) Es'haghzade, Z.; Pajootan, E.; Bahrami, H.; Arami, M. Facile Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles via Aqueous Based Electro Chemical Route for Heterogeneous Electro-Fenton Removal of Azo Dyes. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, 71, 91–105. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.015>.
- (51) Soltani, T.; Entezari, M. H. Solar-Fenton Catalytic Degradation of Phenolic Compounds by Impure Bismuth Ferrite Nanoparticles Synthesized via Ultrasound. *Chem. Eng. J.* **2014**, 251, 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.021>.
- (52) Xu, L. J.; Chu, W.; Gan, L. Environmental Application of Graphene-Based CoFe₂O₄ as an Activator of Peroxymonosulfate for the Degradation of a Plasticizer. *Chem. Eng. J.* **2015**, 263, 435–443. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.065>.
- (53) Magalhães, F.; Pereira, M. C.; Botrel, S. E. C.; Fabris, J. D.; Macedo, W. A.; Mendonça, R.; Lago, R. M.; Oliveira, L. C. A. Cr-Containing Magnetites Fe₃-XCrxO₄: The Role of Cr³⁺ and Fe²⁺ on the Stability and Reactivity towards H₂O₂ Reactions. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 332 (1), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.002>.

- (54) Moghimi, N.; Rahsepar, F. R.; Leung, K. T. Supported Binary Hybrid Nanomaterials and Their Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 320–321, 82–99. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.04.011>.
- (55) Kustov, L. M. New Organic–Inorganic Hybrid Molecular Systems and Highly Organized Materials in Catalysis. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2015**, 89 (11), 2006–2021. <https://doi.org/10.1134/S0036024415110084>.
- (56) Liang, H.; Niu, H.; Li, P.; Tao, Z.; Mao, C.; Song, J.; Zhang, S. Multifunctional Fe₃O₄@C@Ag Hybrid Nanoparticles: Aqueous Solution Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity. *Mater. Res. Bull.* **2013**, 48, 2415–2419.
- (57) Jauhar, S.; Singhal, S. Substituted Cobalt Nano-Ferrites, CoM_xFe₂-XO₄ (M=Cr³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺; 0.2≤x≤1.0) as Heterogeneous Catalysts for Modified Fenton's Reaction. *Ceram. Int.* **2014**, 40 (8 PART A), 11845–11855. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.019>.
- (58) Yao, Y.; Qin, J.; Cai, Y.; Wei, F.; Lu, F.; Wang, S. Facile Synthesis of Magnetic ZnFe₂O₄-Reduced Graphene Oxide Hybrid and Its Photo-Fenton-like Behavior under Visible Irradiation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, 21 (12), 7296–7306. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2645-x>.
- (59) Tarka, A.; Zybert, M.; Kindler, Z.; Szmurło, J.; Mierzwa, B.; Raróg-Pilecka, W. Effect of Precipitating Agent on the Properties of Cobalt Catalysts Promoted with Cerium and Barium for NH₃ synthesis Obtained by Co-Precipitation. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, 532, 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.030>.
- (60) Fernández, C.; Sassoye, C.; Flores, N.; Escalona, N.; Gaigneaux, E. M.; Sanchez, C.; Ruiz, P. Insights in the Mechanism of Deposition and Growth of RuO₂ Colloidal Nanoparticles over Alumina. Implications on the Activity for Ammonia Synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 502, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.023>.
- (61) Gomes, M. A.; Brandão-Silva, A. C.; Avila, J. F. M.; Alencar, M. A. R. C.; Rodrigues, J. J.; Macedo, Z. S. Particle Size Effect on Structural and

- Optical Properties of Y₂O₃:Nd³⁺+nanoparticles Prepared by Coconut Water-Assisted Sol-Gel Route. *J. Lumin.* **2018**, *200*, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.004>.
- (62) Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C.; Kim, W. S. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16* (2). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>.
- (63) Deebasree, J. P.; Maheskumar, V.; Vidhya, B., et al. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Hybrid Inorganic-Organic Tb(III)-Terephthalate Containing Layered Double Hydroxides. *Ceram. Int.* **2018**, *80* (7), 7891–7901. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.226>.
- (64) Dippong, T.; Cadar, O.; Levei, E. A.; Deac, I. G.; Diamandescu, L.; Barbu-Tudoran, L. Influence of Cobalt Ferrite Content on the Structure and Magnetic Properties of (CoFe₂O₄)_x (SiO₂-PVA)_{100-x} Nanocomposites. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (7), 7891–7901. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.226>.
- (65) Owens, G. J.; Singh, R. K.; Foroutan, F.; Alqaysi, M.; Han, C. M.; Mahapatra, C.; Kim, H. W.; Knowles, J. C. Sol-Gel Based Materials for Biomedical Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *77*, 1–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>.
- (66) Smalenskaite, A.; Salak, A. N.; Ferreira, M. G. S.; Skaudzius, R.; Kareiva, A. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Hybrid Inorganic-Organic Tb(III)-Terephthalate Containing Layered Double Hydroxides. *Opt. Mater. (Amst)*. **2018**, *80* (April), 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.048>.
- (67) de Paiva, J. A. C.; Graça, M. P. F.; Monteiro, J.; Macedo, M. A.; Valente, M. A. Spectroscopy Studies of NiFe₂O₄nanosized Powders Obtained Using Coconut Water. *J. Alloys Compd.* **2009**, *485* (1–2), 637–641. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.052>.
- (68) Laokul, P.; Amornkitbamrung, V.; Seraphin, S.; Maensiri, S.

- Characterization and Magnetic Properties of Nanocrystalline CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ Powders Prepared by the Aloe Vera Extract Solution. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11* (1), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.06.027>.
- (69) da Costa Cunha, G.; Romão, L. P. C.; Macedo, Z. S. Production of Alpha-Alumina Nanoparticles Using Aquatic Humic Substances. *Powder Technol.* **2014**, *254*, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.01.008>.
- (70) Khan, M. A.; Alam, M. M.; Naushad, M.; Alothman, Z. A.; Kumar, M.; Ahamad, T. Sol-Gel Assisted Synthesis of Porous Nano-Crystalline CoFe₂O₄ Composite and Its Application in the Removal of Brilliant Blue-R from Aqueous Phase: An Ecofriendly and Economical Approach. *Chem. Eng. J.* **2015**, *279*, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.042>.
- (71) Hafidh, A.; Touati, F.; Hosni, F.; Hamzaoui, A. H.; Somrani, S. New Silica Hybrids Elaborated by Sol-Gel Process from Bifunctional Thiadiazole and 1,2,4-Triazole Precursors. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2018**, *193* (3), 155–163. <https://doi.org/10.1080/10426507.2017.1393422>.
- (72) Cunha, G. da C.; dos Santos, B. T.; Alves, J. R.; Alves Silva, I. A.; de Souza Cruz, D. R.; Romão, L. P. C. Applications of Magnetic Hybrid Adsorbent Derived from Waste Biomass for the Removal of Metal Ions and Reduction of 4-Nitrophenol. *J. Environ. Manage.* **2018**, *213*, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.031>.
- (73) Sajjia, M.; Oubaha, M.; Prescott, T.; Olabi, A. G. Development of Cobalt Ferrite Powder Preparation Employing the Sol-Gel Technique and Its Structural Characterization. *J. Alloys Compd.* **2010**, *506* (1), 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.015>.
- (74) Sangeetha, G.; Rajeshwari, S.; Venckatesh, R. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Aloe Barbadensis Miller Leaf Extract: Structure and Optical Properties. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46* (12), 2560–2566. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.046>.
- (75) Ragupathi, C.; John Kennedy, L.; Judith Vijaya, J. A New Approach:

- Synthesis, Characterization and Optical Studies of Nano-Zinc Aluminate. *Adv. Powder Technol.* **2014**, 25 (1), 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.04.013>.
- (76) Cunha, G. C.; Santos, M. C.; Araújo, B. R.; De Jesus, Jany Hellen F., et al. Performance of Agroindustrial Wastes for Removal of Disinfection By-Products from Water. *Water. Air. Soil Pollut.* **2015**, 226 (12). <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2645-6>.
- (77) Tan, L.; Liu, Q.; Jing, X.; Liu, J.; Song, D.; Hu, S.; Liu, L.; Wang, J. Removal of Uranium(VI) Ions from Aqueous Solution by Magnetic Cobalt Ferrite/Multiwalled Carbon Nanotubes Composites. *Chem. Eng. J.* **2015**, 273, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.110>.
- (78) Takeno, N. *Atlas of Eh-PH Diagrams. Geological Survey of Japan Open File Report*, 429, 102; 2005.
- (79) Guo, M.; Weng, X.; Wang, T.; Chen, Z. Biosynthesized Iron-Based Nanoparticles Used as a Heterogeneous Catalyst for the Removal of 2,4-Dichlorophenol. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, 175, 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.042>.
- (80) Gupta, V. K.; Suhas. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal - A Review. *Journal of Environmental Management*. June 2009, pp 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- (81) Kausar, A.; Iqbal, M.; Javed, A.; Aftab, K.; Nazli, Z. i. H.; Bhatti, H. N.; Nouren, S. Dyes Adsorption Using Clay and Modified Clay: A Review. *J. Mol. Liq.* **2018**, 256, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>.
- (82) Peixoto, F.; Marinho, G.; Rodrigues, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. *Holos* **2013**, 5.
- (83) Nidheesh, P. V.; Gandhimathi, R. Trends in Electro-Fenton Process for Water and Wastewater Treatment: An Overview. *Desalination* **2012**, 299, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>.
- (84) Benkhaya, S.; M'rabet, S.; El Harfi, A. A Review on Classifications, Recent

- Synthesis and Applications of Textile Dyes. *Inorganic Chemistry Communications*. Elsevier B.V. May 1, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- (85) CONAMA. *Conselho Nacional Do Meio Ambiente*. Disponível Em: <Http://Www2.Mma.Gov.Br/Port/Conama/Res/Res05/Res35705.Pdf>. Acesso Em: 30 Mai. 2019; 2005.
- (86) Moraes, N. W. S.; Santos, A. B. dos. Análise Dos Padrões de Lançamento de Efluentes Em Corpos Hídricos e de Reúso de Águas Residuárias de Diversos Estados Do Brasil. *Rev. DAE* **2019**, 67 (215), 40–55. <https://doi.org/10.4322/dae.2019.004>.
- (87) NT-202.R10. Disponível Em: Http://Tesalab.Com.Br/Site/Downloads/INEA_Nt202.Pdf. Acesso Em: 02 Jun. 2019; 1986.
- (88) CONSEMA. *Conselho Estadual Do Meio Ambiente*. Disponível Em: Https://Www.Normasbrasil.Com.Br/Norma/Resolucao-355-2017-Rs_346397.Html. Acesso Em: 02 Jun. 2019; 2017.
- (89) Bonfante de Carvalho, C.; Espina de Franco, M.; Souza, F. S.; Féris, L. A. Degradation of Acid Black 210 by Advanced Oxidative Processes: O₃ and O₃/UV. *Ozone Sci. Eng.* **2018**, 40 (5), 372–376. <https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1435258>.
- (90) Agrawal, S.; Tipre, D.; Patel, B.; Dave, S.; Leite, A. J. B.; Lima, E. C.; Dos Reis, G. S.; Thue, P. S.; Saucier, C.; Rodembusch, F. S.; Dias, S. L. P.; Umpierrez, C. S.; Dotto, G. L. Optimization of Triazo Acid Black 210 Dye Degradation by Providencia Sp. SRS82 and Elucidation of Degradation Pathway. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 49 (1), 4307–4318. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.10.006>.
- (91) Jiang, H.; Sun, Y.; Feng, J.; Wang, J. Heterogeneous Electro-Fenton Oxidation of Azo Dye Methyl Orange Catalyzed by Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles. *Water Sci. Technol.* **2016**, 74 (5), 1116–1126. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.300>.

- (92) Bafana, A.; Devi, S. S.; Chakrabarti, T. Azo Dyes: Past, Present and the Future. *Environ. Rev.* **2011**, *19* (NA), 350–371. <https://doi.org/10.1139/a11-018>.
- (93) SDC. *Society of Dyers and Colourists. Introduction to the Colour Index™: Classification System and Terminology. Disponível Em: https://Colour-Index.Com/Assets/Files/Upl/Introduction_to_the_Colour_Index_Revised_March_2021.Pdf. Acesso Em: 17 out 2021.*; 2021.
- (94) Hunger, K. *Industrial Dyes*, Wiley-VCH.; Frankfurt, 2003.
- (95) Santos, L. S. P. Estudo de Sorventes Para Remoção de Corante Reativo Das Águas Residuais Da Indústria de Curtumes. Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico de Leiria, Leiria, 2013.
- (96) Gürses, A.; Açikyıldız, M.; Güneş, K.; Gürses, M. S. Classification of Dye and Pigments. In *Dyes and Pigments. SpringerBriefs in Molecular Science*. Springer, Cham; 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_3.
- (97) Pandi, A.; Marichetti Kuppuswami, G.; Numbi Ramudu, K.; Palanivel, S. A Sustainable Approach for Degradation of Leather Dyes by a New Fungal Laccase. *J. Clean. Prod.* **2019**, *211*, 590–597. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.048>.
- (98) Mella, B.; Puchana-Rosero, M. J.; Costa, D. E. S.; Gutterres, M. Utilization of Tannery Solid Waste as an Alternative Biosorbent for Acid Dyes in Wastewater Treatment. *J. Mol. Liq.* **2017**, *242*, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.131>.
- (99) NCBI. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 136075894, C.I. Acid Black 210. Disponível Em: <https://Pubchem.Ncbi.Nlm.Nih.Gov/Compound/C.I.-Acid-Black-210>. Acesso Em: 11 Nov. 2021. 2021.
- (100) Geier, J. Leather and Shoes. *Handb. Occup. Dermatology* **2000**, 637–643. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07677-4_80.
- (101) Ortiz-Monsalve, S.; Dornelles, J.; Poll, E.; Ramirez-Castrillón, M.; Valente,

- P.; Gutterres, M. Biodecolourisation and Biodegradation of Leather Dyes by a Native Isolate of *Trametes Villosa*. *Process Saf. Environ. Prot.* **2017**, *109*, 437–451. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.028>.
- (102) Dettmer, A. Recuperação Do Cromo Das Cinzas Do Tratamento Térmico de Resíduos Da Indústria Calçadista Visando o Curtimento de Peles, Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.
- (103) Menda, M. Tratamento químico de couros e peles. Química Viva. Conselho Regional de Química-IV Região, 2012.
- (104) El-Sherif, I. Y.; Tolani, S.; Ofosu, K.; Mohamed, O. A.; Wanekaya, A. K. Polymeric Nanofibers for the Removal of Cr(III) from Tannery Waste Water. *J. Environ. Manage.* **2013**, *129*, 410–413. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.004>.
- (105) Gomes, C. S.; Piccin, J. S.; Gutterres, M. Optimizing Adsorption Parameters in Tannery-Dye-Containing Effluent Treatment with Leather Shaving Waste. *Process Saf. Environ. Prot.* **2016**, *99*, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.10.013>.
- (106) Piccin, J. S.; Gomes, C. S.; Mella, B.; Gutterres, M. Color Removal from Real Leather Dyeing Effluent Using Tannery Waste as an Adsorbent. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4* (1), 1061–1067. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.010>.
- (107) Freeman, H. S.; Peters, A. T. *Colorants for Non-Textile Applications*; Elsevier, 2000.
- (108) Tasca, A. L.; Puccini, M. Leather Tanning: Life Cycle Assessment of Retanning, Fatliquoring and Dyeing. *J. Clean. Prod.* **2019**, *226*, 720–729. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.335>.
- (109) Manera, C.; Tonello, A. P.; Perondi, D.; Godinho, M. Adsorption of Leather Dyes on Activated Carbon from Leather Shaving Wastes: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2018**, *0* (0), 1–13.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1452984>.

- (110) Zahrim, A. Y.; Tizaoui, C.; Hilal, N. Evaluation of Several Commercial Synthetic Polymers as Flocculant Aids for Removal of Highly Concentrated C.I. Acid Black 210 Dye. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182* (1–3), 624–630. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.077>.
- (111) Chai, X. S.; Hou, Q. X.; Luo, Q.; Zhu, J. Y. Rapid Determination of Hydrogen Peroxide in the Wood Pulp Bleaching Streams by a Dual-Wavelength Spectroscopic Method. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *507* (2), 281–284. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.036>.
- (112) Yu, F.; Zhou, M.; Yu, X. Cost-Effective Electro-Fenton Using Modified Graphite Felt That Dramatically Enhanced on H₂O₂ Electro-Generation without External Aeration. *Electrochim. Acta* **2015**, *163*, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.166>.
- (113) Ruiz, E. J.; Hernández-Ramírez, A.; Peralta-Hernández, J. M.; Arias, C.; Brillas, E. Application of Solar Photoelectro-Fenton Technology to Azo Dyes Mineralization: Effect of Current Density, Fe²⁺ and Dye Concentrations. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171* (2), 385–392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.004>.
- (114) Yadav, A.; Raj, A.; Purchase, D.; Ferreira, L. F. R.; Saratale, G. D.; Bharagava, R. N. Phytotoxicity, Cytotoxicity and Genotoxicity Evaluation of Organic and Inorganic Pollutants Rich Tannery Wastewater from a Common Effluent Treatment Plant (CETP) in Unnao District, India Using *Vigna Radiata* and *Allium Cepa*. *Chemosphere* **2019**, *224*, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.124>.
- (115) Salazar, R.; Brillas, E.; Sirés, I. Finding the Best Fe²⁺/Cu²⁺ Combination for the Solar Photoelectro-Fenton Treatment of Simulated Wastewater Containing the Industrial Textile Dye Disperse Blue 3. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *115–116*, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.026>.
- (116) Abreu, M. A.; Toffoli, S. M. Characterization of a Chromium-Rich Tannery

- Waste and Its Potential Use in Ceramics. *Ceram. Int.* **2009**, 35 (6), 2225–2234. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.12.011>.
- (117) Rodríguez, F. J.; Schlenger, P.; García-Valverde, M. Monitoring Changes in the Structure and Properties of Humic Substances Following Ozonation Using UV-Vis, FTIR and ¹H NMR Techniques. *Sci. Total Environ.* **2016**, 541, 623–637. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.127>.
- (118) Deng, J.; Chen, Y. J.; Lu, Y. A.; Ma, X. Y.; Feng, S. F.; Gao, N.; Li, J. Synthesis of Magnetic CoFe₂O₄/Ordered Mesoporous Carbon Nanocomposites and Application in Fenton-like Oxidation of Rhodamine B. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, 24 (16), 14396–14408. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8941-5>.
- (119) Cruz, D. R. S.; de Jesus, G. K.; Santos, C. A.; Silva, W. R.; Wisniewski, A.; Cunha, G. C.; Romão, L. P. C. Magnetic Nanostructured Material as Heterogeneous Catalyst for Degradation of AB210 Dye in Tannery Wastewater by Electro-Fenton Process. *Chemosphere* **2021**, 280. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130675>.
- (120) Cannas, C.; Ardu, A.; Peddis, D.; Sangregorio, C.; Piccaluga, G.; Musinu, A. Surfactant-Assisted Route to Fabricate CoFe₂O₄ Individual Nanoparticles and Spherical Assemblies. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 343 (2), 415–422. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.007>.
- (121) Hong, P.; Li, Y.; He, J.; Saeed, A.; Zhang, K.; Wang, C.; Kong, L.; Liu, J. Rapid Degradation of Aqueous Doxycycline by Surface CoFe₂O₄/H₂O₂ System: Behaviors, Mechanisms, Pathways and DFT Calculation. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 146557. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146557>.
- (122) Ganesh Kumar, A.; Anjana, K.; Hinduja, M.; Sujitha, K.; Dharani, G. Review on Plastic Wastes in Marine Environment – Biodegradation and Biotechnological Solutions. *Mar. Pollut. Bull.* **2020**, 150. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110733>.
- (123) Forti, J. C.; Rocha, R. S.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R. Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide on Oxygen-Fed Graphite/PTFE

- Electrodes Modified by 2-Ethylanthraquinone. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 601 (1–2), 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.10.023>.
- (124) ANVISA. *Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n.166, 24 de Julho de 2017. Disponível Em: Http://Portal.Anvisa.Gov.Br/Legislacao#/Visualizar/353660. Acesso Em: 31 Mai. 2019; 2017.*
- (125) Rosales, E.; Buftia, G.; Pazos, M.; Lazar, G.; Sanromán, M. A. Highly Active Based Iron-Carbonaceous Cathodes for Heterogeneous Electro-Fenton Process: Application to Degradation of Parabens. *Process Saf. Environ. Prot.* **2018**, 117, 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.014>.
- (126) Tang, Q.; Wang, D.; Yao, D. M.; Yang, C. W.; Sun, Y. C. Highly Efficient Electro-Generation of Hydrogen Peroxide Using NCNT/NF/CNT Air Diffusion Electrode for Electro-Fenton Degradation of p-Nitrophenol. *Water Sci. Technol.* **2016**, 73 (7), 1652–1658. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.647>.
- (127) Zhang, C.; Zhou, M.; Ren, G.; Yu, X.; Ma, L.; Yang, J.; Yu, F. Heterogeneous Electro-Fenton Using Modified Iron-Carbon as Catalyst for 2,4-Dichlorophenol Degradation: Influence Factors, Mechanism and Degradation Pathway. *Water Res.* **2015**, 70, 414–424. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.022>.
- (128) Rahmani, A. R.; Shabanloo, A.; Fazlzadeh, M.; Poureshgh, Y. Investigation of Operational Parameters Influencing in Treatment of Dye from Water by Electro-Fenton Process. *Desalin. Water Treat.* **2016**, 57 (51), 24387–24394. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1146918>.
- (129) Florenza, X.; Solano, A. M. S.; Centellas, F.; Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E.; Garcia-Segura, S. Degradation of the Azo Dye Acid Red 1 by Anodic Oxidation and Indirect Electrochemical Processes Based on Fenton's Reaction Chemistry. Relationship between Decolorization, Mineralization and Products. *Electrochim. Acta* **2014**, 142, 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.117>.

- (130) Garrido-Ramírez, E. G.; Marco, J. F.; Escalona, N.; Ureta-Zañartu, M. S. Preparation and Characterization of Bimetallic Fe-Cu Allophane Nanoclays and Their Activity in the Phenol Oxidation by Heterogeneous Electro-Fenton Reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *225*, 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.013>.
- (131) Ganiyu, S. O.; Vieira dos Santos, E.; Tossi de Araújo Costa, E. C.; Martínez-Huitle, C. A. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) as Alternative Treatment Techniques for Carwash Wastewater Reclamation. *Chemosphere* **2018**, *211*, 998–1006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.044>.
- (132) Brillas, E.; Garcia-Segura, S. Benchmarking Recent Advances and Innovative Technology Approaches of Fenton, Photo-Fenton, Electro-Fenton, and Related Processes: A Review on the Relevance of Phenol as Model Molecule. *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V. April 15, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116337>.
- (133) Bouzayani, B.; Meijide, J.; Pazos, M.; Elaoud, S. C.; Sanroman, M. A. Removal of Polyvinylamine Sulfonate Anthrapyridone Dye by Application of Heterogeneous Electro-Fenton Process. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24* (22), 18309–18319. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9468-5>.
- (134) Ye, Z.; Padilla, J. A.; Xuriguera, E.; Beltran, J. L.; Alcaide, F.; Brillas, E.; Sirés, I. A Highly Stable Metal-Organic Framework-Engineered FeS₂/C Nanocatalyst for Heterogeneous Electro-Fenton Treatment: Validation in Wastewater at Mild PH. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54* (7), 4664–4674. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07604>.
- (135) Isarain-Chávez, E.; De La Rosa, C.; Godínez, L. A.; Brillas, E.; Peralta-Hernández, J. M. Comparative Study of Electrochemical Water Treatment Processes for a Tannery Wastewater Effluent. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *713*, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.11.016>.
- (136) Li, H.; Li, Y.; Cao, H.; Li, X.; Zhang, Y. Advanced Electro-Fenton Degradation of Biologicallyt-Reated Coking Wastewater Using Anthraquinone Cathode and Fe-Y Catalyst. *Water Sci. Technol.* **2011**, *64*

- (1), 63–69. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.570>.
- (137) Garcia-Rodriguez, O.; Lee, Y. Y.; Olvera-Vargas, H.; Deng, F.; Wang, Z.; Lefebvre, O. Mineralization of Electronic Wastewater by Electro-Fenton with an Enhanced Graphene-Based Gas Diffusion Cathode. *Electrochim. Acta* **2018**, 276, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.076>.
- (138) Olvera-Vargas, H.; Gore-Datar, N.; Garcia-Rodriguez, O.; Mutnuri, S.; Lefebvre, O. Electro-Fenton Treatment of Real Pharmaceutical Wastewater Paired with a BDD Anode: Reaction Mechanisms and Respective Contribution of Homogeneous and Heterogeneous [Rad]OH. *Chem. Eng. J.* **2021**, 404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126524>.
- (139) Li, X.; Wang, C.; Zeng, Y.; Li, P.; Xie, T.; Zhang, Y. Bacteria-Assisted Preparation of Nano α -Fe₂O₃ Red Pigment Powders from Waste Ferrous Sulfate. *J. Hazard. Mater.* **2016**, 317, 563–569. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.021>.
- (140) Casado, J. Towards Industrial Implementation of Electro-Fenton and Derived Technologies for Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier Ltd February 1, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102823>.
- (141) Ahmed, M. J. K.; Ahmaruzzaman, M. Investigation on the Effective Remediation of Quinoline at Solid/Solution Interface Using Modified Agricultural Waste: An Inclusive Study. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2016**, 13 (4), 1177–1188. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-0952-0>.
- (142) Bharagava, R. N.; Saxena, G.; Mulla, S. I.; Patel, D. K. Characterization and Identification of Recalcitrant Organic Pollutants (ROPs) in Tannery Wastewater and Its Phytotoxicity Evaluation for Environmental Safety. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2018**, 75 (2), 259–272. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0490-x>.
- (143) Naumczyk, J. H.; Kucharska, M. A. Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater—Raw, Coagulated, and Pretreated by AOPs. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2017**, 52 (7), 649–

664. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1297140>.
- (144) USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. Priority Pollutant List. **2014**, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09>.
- (145) USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. Endocrine Disruptor Screening Program Universe of Chemicals. **2012**, <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/universe>.
- (146) Derrien, M.; Brogi, S. R.; Gonçalves-Araujo, R. Characterization of Aquatic Organic Matter: Assessment, Perspectives and Research Priorities. *Water Res.* **2019**, *163*, 114908. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114908>.
- (147) Knapik, H.; Fernandes, C.; Azevedo, J. Aplicabilidade de Técnicas de Espectroscopia e Da Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido Na Caracterização Da Matéria Orgânica Em Rios Urbanos. *Rev. Bras. Recur. Hídricos* **2014**, *19* (4), 214–225. <https://doi.org/10.21168/rbrh.v19n4.p214-225>.
- (148) Edzwald, J. K.; Tobiason, J. E. Chemical Principles, Source Water Composition, and Watershed Protection. Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water. In *McGraw Hill*; 2011; pp 14.1-14.105.
- (149) Särkkä, H.; Vepsäläinen, M.; Sillanpää, M. Natural Organic Matter (NOM) Removal by Electrochemical Methods - A Review. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *755*, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.029>.
- (150) Leenheer, J. A. Chemistry of Dissolved Organic Matter in Rivers, Lakes, and Reservoirs; 1994; pp 195–221. <https://doi.org/10.1021/ba-1994-0237.ch007>.
- (151) Romão, L. P. C.; Castro, G. R.; Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Padilha, P. M.; Silva, H. C. Tangential-Flow Ultrafiltration: A Versatile Methodology for Determination of Complexation Parameters in Refractory Organic Matter from Brazilian Water and Soil Samples. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375* (8), 1097–1100. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1728-6>.
- (152) Tak, S.; Vellanki, B. P. Natural Organic Matter as Precursor to Disinfection

- Byproducts and Its Removal Using Conventional and Advanced Processes: State of the Art Review. *J. Water Health* **2018**, *16* (5). <https://doi.org/10.2166/wh.2018.032>.
- (153) Brezinski, K.; Gorczyca, B. An Overview of the Uses of High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC) in the Characterization of Natural Organic Matter (NOM) in Potable Water, and Ion-Exchange Applications. *Chemosphere* **2019**, *217*, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.028>.
- (154) Xenopoulos, M. A.; Barnes, R. T.; Boodoo, K. S.; Butman, D.; Catalán, N.; D'Amario, S. C.; Fasching, C.; Kothawala, D. N.; Pisani, O.; Solomon, C. T.; Spencer, R. G. M.; Williams, C. J.; Wilson, H. F. How Humans Alter Dissolved Organic Matter Composition in Freshwater: Relevance for the Earth's Biogeochemistry. *Biogeochemistry* **2021**, *154* (2), 323–348. <https://doi.org/10.1007/s10533-021-00753-3>.
- (155) Findlay, S. E. G.; Parr, T. B. Dissolved Organic Matter. In *Methods in Stream Ecology. Volume 2: Ecosystem Function*; 2017; Vol. 2, pp 21–36.
- (156) Mostofa, K. M. G.; Liu, C.; Mottaleb, M. A.; Wan, G.; Ogawa, H.; Vione, D.; Yoshioka, T.; Wu, F. Dissolved Organic Matter in Natural Waters. In *Photobiogeochemistry of Organic Matter, Environmental Science and Engineering, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013*; 2013; pp 1–135.
- (157) Chaukura, N.; Marais, S. S.; Moyo, W.; Mbali, N.; Thakalekoala, L. C.; Ingwani, T.; Mamba, B. B.; Jarvis, P.; Nkambule, T. T. I. Contemporary Issues on the Occurrence and Removal of Disinfection Byproducts in Drinking Water - A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8* (2), 103659. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103659>.
- (158) Chen, W.; Yu, H. Q. Advances in the Characterization and Monitoring of Natural Organic Matter Using Spectroscopic Approaches. *Water Res.* **2021**, *190*, 116759. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116759>.
- (159) He, H.; Zhou, Z. Electro-Fenton Process for Water and Wastewater Treatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2017**, *47* (21), 2100–2131.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1405673>.

- (160) Ndlangamandla, N. G.; Kuvarega, A. T.; Msagati, T. A. M.; Mamba, B. B.; Nkambule, T. T. I. A Novel Photodegradation Approach for the Efficient Removal of Natural Organic Matter (NOM) from Water. *Phys. Chem. Earth* **2018**, *106*. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2018.05.011>.
- (161) Matilainen, A.; Gjessing, E. T.; Lahtinen, T.; Hed, L.; Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. An Overview of the Methods Used in the Characterisation of Natural Organic Matter (NOM) in Relation to Drinking Water Treatment. *Chemosphere* **2011**, *83* (11), 1431–1442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.018>.
- (162) Sillanpää, M.; Ncibi, M. C.; Matilainen, A. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Natural Organic Matter from Drinking Water Sources: A Comprehensive Review. *J. Environ. Manage.* **2018**, *208*, 56–76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.009>.
- (163) Kali, S.; Khan, M.; Ghaffar, M. S.; Rasheed, S.; Waseem, A.; Iqbal, M. M.; Bilal khan Niazi, M.; Zafar, M. I. Occurrence, Influencing Factors, Toxicity, Regulations, and Abatement Approaches for Disinfection by-Products in Chlorinated Drinking Water: A Comprehensive Review. *Environ. Pollut.* **2021**, *281*, 116950. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116950>.
- (164) Srivastav, A. L.; Patel, N.; Chaudhary, V. K. Disinfection By-Products in Drinking Water: Occurrence, Toxicity and Abatement. *Environ. Pollut.* **2020**, *267*, 115474. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115474>.
- (165) Gitis, V.; Hankins, N. Water Treatment Chemicals: Trends and Challenges. *J. Water Process Eng.* **2018**, *25*, 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.003>.
- (166) Yan, M.; Wang, D.; You, S.; Qu, J.; Tang, H. Enhanced Coagulation in a Typical North-China Water Treatment Plant. *Water Res.* **2006**, *40* (19), 3621–3627. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.044>.
- (167) Edzwald, J. K.; Tobiasson, J. E. Enhanced Coagulation: US Requirements and a Broader View. *Water Sci. Technol.* **1999**, *40* (9), 63–70.

[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00641-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00641-1).

- (168) Sloboda, E.; Vieira, E. M.; Dantas, A. D. B.; Bernardo, L. Di. Influência Das Características Das Substâncias Húmicas Aquáticas Na Eficiência Da Coagulação Com o Cloreto Férrico Ferric Chloride. *Quim. Nova* **2009**, 32 (4), 976–982. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400028>.
- (169) Cunha, G. da C.; Romão, L. P. C.; Santos, M. C.; Araújo, B. R.; Navickiene, S.; de Pádua, V. L. Adsorption of Trihalomethanes by Humin: Batch and Fixed Bed Column Studies. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101 (10), 3345–3354. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.096>.
- (170) Ahmad, T.; Ahmad, K.; Alam, M. Sustainable Management of Water Treatment Sludge through 3'R' Concept. *J. Clean. Prod.* **2016**, 124, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.073>.
- (171) Wang, C.; Wang, Z.; Xu, H.; Bai, L.; Liu, C.; Jiang, H.; Cui, P. Organic Matter Stabilized Fe in Drinking Water Treatment Residue with Implications for Environmental Remediation. *Water Res.* **2021**, 189, 116688. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116688>.
- (172) De Carvalho Gomes, S.; Zhou, J. L.; Li, W.; Long, G. Progress in Manufacture and Properties of Construction Materials Incorporating Water Treatment Sludge: A Review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2019, pp 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.032>.
- (173) Godoy, L. G. G. de; Rohden, A. B.; Garcez, M. R.; Da Dalt, S.; Bonan Gomes, L. Production of Supplementary Cementitious Material as a Sustainable Management Strategy for Water Treatment Sludge Waste. *Case Stud. Constr. Mater.* **2020**, 12, e00329. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00329>.
- (174) Ng, M.; Kho, E. T.; Liu, S.; Lim, M.; Amal, R. Highly Adsorptive and Regenerative Magnetic TiO₂ for Natural Organic Matter (NOM) Removal in Water. *Chem. Eng. J.* **2014**, 246, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.015>.
- (175) Simon, R. G.; Stöckl, M.; Becker, D.; Steinkamp, A. D.; Abt, C.; Jungfer, C.;

- Weidlich, C.; Track, T.; Mangold, K. M. Current to Clean Water – Electrochemical Solutions for Groundwater, Water, and Wastewater Treatment. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2018**, *90* (11), 1–24. <https://doi.org/10.1002/cite.201800081>.
- (176) García-Espinoza, J. D.; Robles, I.; Durán-Moreno, A.; Godínez, L. A. Photo-Assisted Electrochemical Advanced Oxidation Processes for the Disinfection of Aqueous Solutions: A Review. *Chemosphere* **2021**, *274*, 129957. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129957>.
- (177) Trellu, C.; Péchaud, Y.; Oturan, N.; Mousset, E.; Huguenot, D.; van Hullebusch, E. D.; Esposito, G.; Oturan, M. A. Comparative Study on the Removal of Humic Acids from Drinking Water by Anodic Oxidation and Electro-Fenton Processes: Mineralization Efficiency and Modelling. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *194*, 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.039>.
- (178) Nguyen, T. T.; Nam, S. N.; Kim, J.; Oh, J. Photocatalytic Degradation of Dissolved Organic Matter under ZnO-Catalyzed Artificial Sunlight Irradiation System. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69115-7>.
- (179) Desai, H. B.; Hathiya, L. J.; Joshi, H. H.; Tanna, A. R. Synthesis and Characterization of Photocatalytic MnFe₂O₄ Nanoparticles. *Mater. Today* **2020**, *21*, 1905–1910.
- (180) SWRCB. Electrical Conductivity/Salinity Fact Sheet. The Clean Water Team Guidance Compendium for Watershed Monitoring and Assessment State Water Resources Control Board. *Disponível em* http://www.swrcb.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3130en.pdf. Acesso em 25 set. 21 **2004**.
- (181) Lamsal, R.; Walsh, M. E.; Gagnon, G. A. Comparison of Advanced Oxidation Processes for the Removal of Natural Organic Matter. *Water Res.* **2011**, *45* (10). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.038>.
- (182) Nkambule, T. I.; Krause, R. W. M.; Haarhoff, J.; Mamba, B. B. Treatability

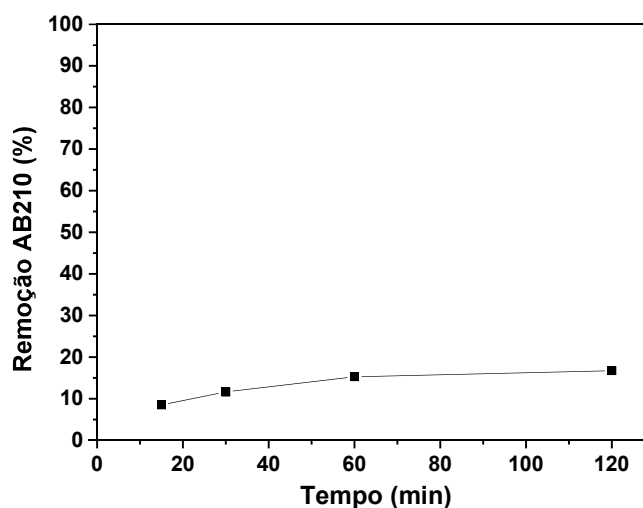
- and Characterization of Natural Organic Matter (NOM) in South African Waters Using Newly Developed Methods. *Phys. Chem. Earth* **2011**, *36* (14–15), 1159–1166. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.07.006>.
- (183) Barışçı, S. The Disinfection and Natural Organic Matter Removal Performance of Electro-Synthesized Ferrate (VI). *J. Water Process Eng.* **2017**, *20*, 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.10.005>.
- (184) Cunha, G. C.; Goveia, D.; Romão, L. P. C.; Oliveira, L. C. de. Effect of the Competition of Cu(II) and Ni(II) on the Kinetic and Thermodynamic Stabilities of Cr(III)-Organic Ligand Complexes Using Competitive Ligand Exchange (EDTA). *J. Environ. Manage.* **2015**, *154*, 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.038>.
- (185) Popescu, M.; Sandu, C.; Rosales, E.; Pazos, M.; Lazar, G.; Sanromán, M. Á. Evaluation of Different Cathodes and Reaction Parameters on the Enhancement of the Electro-Fenton Process. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *808*. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.047>.
- (186) Zhou, H.; Dong, H.; Wang, J.; Chen, Y. Cobalt Anchored on Porous N, P, S-Doping Core-Shell with Generating/Activating Dual Reaction Sites in Heterogeneous Electro-Fenton Process. *Chem. Eng. J.* **2020**, 125990. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125990>.
- (187) Liu, Z.; Meng, H.; Li, C.; Liu, T.; Cao, J.; Lv, Y. Catalytic Degradation of Humic Acid by Mn-Cu/Al-MCM-41 Catalyst in Electro-Fenton/Chlorine Processes: Influencing Factors, Mechanisms, and Kinetics. *Water. Air. Soil Pollut.* **2019**, *230* (11). <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4288-5>.
- (188) Meijide, J.; Dunlop, P. S. M.; Pazos, M.; Sanromán, M. A. Heterogeneous Electro-Fenton as “Green” Technology for Pharmaceutical Removal: A Review. *Catalysts*. MDPI AG January 1, 2021, pp 1–22. <https://doi.org/10.3390/catal11010085>.
- (189) Ganiyu, S. O.; de Araújo Costa, E. C. T.; Martínez-Huitle, C. A.; dos Santos, E. V. Electro-Fenton Catalyzed by Fe-Rich Lateritic Soil for the Treatment of Food Colorant Bordeaux Red (E123): Catalyst Characterization,

- Optimization of Operating Conditions and Mechanism of Oxidation. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, 242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116776>.
- (190) Luo, M.; Yuan, S.; Tong, M.; Liao, P.; Xie, W.; Xu, X. An Integrated Catalyst of Pd Supported on Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Simultaneous Production of H₂O₂ and Fe²⁺ for Efficient Electro-Fenton Degradation of Organic Contaminants. *Water Res.* **2014**, 48 (1), 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.029>.
- (191) Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A. da; Villa, R. D.; Oliveira, M. C. de. Fundamentos e Aplicações Ambientais Dos Processos Fenton e Foto-Fenton. *Quim. Nova* **2007**, 30 (2), 400–408. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000200030>.
- (192) Kim, H. C.; Yu, M. J. Characterization of Aquatic Humic Substances to DBPs Formation in Advanced Treatment Processes for Conventionally Treated Water. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 143 (1–2), 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.063>.
- (193) Drosos, M.; Ren, M.; Frimmel, F. H. The Effect of NOM to TiO₂: Interactions and Photocatalytic Behavior. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 165, 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.017>.
- (194) Chandra, V.; Park, J.; Chun, Y.; Lee, J. W.; Hwang, I. C.; Kim, K. S. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano* **2010**, 4 (7), 3979–3986. <https://doi.org/10.1021/nn1008897>.
- (195) Li, M.; Qin, X.; Cui, J.; Guo, R.; Guo, C.; Wang, Z.; Li, T. Three-Dimensional Electro-Fenton Degradation for Fulvic Acids with Cu-Fe Bimetallic Aerogel-like Carbon as Particle Electrode and Catalyst: Electrode Preparation, Operation Parameter Optimization and Mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9 (4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105573>.
- (196) Sarno, M.; Ponticorvo, E. Pt/Pd-Fe₃O₄ Nanoparticles for Removal of Humic Acids and Cr(VI). *Chem. Eng. Trans.* **2018**, 68, 469–474. <https://doi.org/10.3303/CET1868079>.

8 APÊNDICES

APÊNDICE A

Figura A: Porcentagem de adsorção do AB210 55 mg L⁻¹. Condições: 140 mL de solução, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄, m = 30 mg Hb200 a 25° C.



APÊNDICE B

Produção científica

Neste item serão apresentadas atividades científicas realizadas durante o doutorado e algumas atividades paralelas que enriqueceram a minha formação.

- Prêmiações:

- Prêmio Ron Malcolm na 19th International Conference of International Humic Substances Society, Bulgária, 2018;

- 9° Prêmio João Ribeiro de Divulgação Científica e Inovação tecnológica, modalidade Pesquisador Júnior, FAPITEC/SE, 2018.

- Orientação de duas estudantes de iniciação científica, Gleyce Kelly de Jesus (2020/2021) e Rafaella Leôncio Nascimento Bezerra (2020/2021).

- Depósito de patente:

Santos, C. A.; Cunha, G. C.; Santos, A. F.; Oliveira, R. V. M.; **Cruz, D. R. S.**; Romao, L. P. C. Síntese de nano híbrido magnético à base de grafeno, ferrita e

água com elevado teor de matéria orgânica natural. 2021, Brasil. Número do registro: BR10202102078.

- Publicações de artigos em periódicos:

- Cruz, D. R. S., de Jesus, G. K., Santos, C. A., Silva, W. R., Wisniewski Jr, A., Cunha, G. C., & Romão, L. P. (2021). Magnetic nanostructured material as heterogeneous catalyst for degradation of AB210 dye in tannery wastewater by electro-Fenton process. *Chemosphere*, 280, 130675;

- Dos Santos, C. A., de Souza Cruz, D. R., da Silva, W. R., de Jesus, G. K., Santos, A. F., da Cunha, G. C., ... & Romão, L. P. C. (2021). Heterogeneous electro-Fenton process for degradation of bisphenol A using a new graphene/cobalt ferrite hybrid catalyst. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), 23929-23945;

- Cruz, D. R. S., Silva, I. A., Oliveira, R. V., Buzinaro, M. A., Costa, B. F., Cunha, G. C., & Romão, L. P. (2021). Recycling of mining waste in the synthesis of magnetic nanomaterials for removal of nitrophenol and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Physics Letters*, 771, 138482.

- Apresentações de trabalho:

- Daiane Requião de Souza Cruz; Iris Amanda Alves Silva; Rhayza Victoria Matos Oliveira; Grazielle da Costa Cunha; Luciane Pimenta Cruz Romão. Synthesis of magnetic hybrids from iron mining waste to removal of PAHs quantified by HPLC. XVII Latin American Symposium on Chromatography and Related Techniques, Aracaju, Brazil, 2019.

- D. Cruz; G. De Jesus; C. Santos; G. Cunha; C. Martinez-Huitle; L. Romão. Treatment of Industrial Effluent Containing AB 210 Dye by Electro-Fenton Process using the CoFe₂O₄/MON Magnetic Hybrid Catalyst. IV Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies, Natal, Brazil, 2019.

- CRUZ, DAIANE R.S.; SANTOS, BRUNA T.J.; Silva, I. A. A.; CUNHA, GRAZIELE C.; ROMÃO, LUCIANE P.C. Use of iron mining waste and natural organic matter (NOM) in the synthesis of magnetic hybrids for remediation of chromium and nitrophenol. 19th International Conference of International Humic Substances Society, Albena, Bulgaria, 2018.

- Cruz, D. R. S.; Silva, I. A. A. ; CUNHA, G. C. ; ROMAO, L. P. C. . Reaproveitamento de resíduos da mineração de ferro na síntese de híbridos magnéticos aplicáveis na redução catalítica do 4-nitrofenol. VIII Encontro Nacional de Química Ambiental, Curitiba, Brasil, 2017.