



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

CLÉCIA ANDRADE DOS SANTOS

**SÍNTESE DE NANO-HÍBRIDO MAGNÉTICO À BASE DE GRAFENO E
FERRITA DE COBALTO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA
DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A POR ELETRO-FENTON**

***SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOHYBRID BASED ON GRAPHEN AND
COBALT FERRITE AS A HETEROGENEOUS CATALYST OF BISPHENOL
DEGRADATION BY ELECTRO-FENTON***





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

CLÉCIA ANDRADE DOS SANTOS

**SÍNTESE DE NANO-HÍBRIDO MAGNÉTICO À BASE DE GRAFENO E
FERRITA DE COBALTO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA
DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A POR ELETRO-FENTON**

Defesa de dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciane Pimenta Cruz Romão

Coorientadora: Dr^a. Grazielle da Costa Cunha

***SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOHYBRID BASED ON GRAPHEN AND
COBALT FERRITE AS A HETEROGENEOUS CATALYST OF BISPHENOL
DEGRADATION BY ELECTRO-FENTON***

Defense of dissertation presented to the Pos Graduate Program in Chemistry, Federal University of Sergipe, to obtain the title of Master in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S23s Santos, Clécia Andrade dos
Síntese de nano-híbrido magnético à base de grafeno e ferrita de cobalto como catalisador heterogêneo na degradação de bisfenol A por eletro-fenton / Clécia Andrade dos Santos ; orientadora Luciane Pimenta Cruz Romão - São Cristóvão, 2021.
94 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Química. 2. Grafeno. 3. Compostos de ferro. 4. Cobalto. I. Romão, Luciane Pimenta Cruz orient. II. Título.

CDU 54

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Clécia Andrade dos Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 18/02/2021.



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 Maria Valnice Boldrin Zanoni
Instituto de Química- UNESP

RESUMO

Foi desenvolvida uma rota de síntese simples, eficiente, ambientalmente correta e de baixo custo para obtenção de nano híbrido magnético à base de grafeno e ferrita de cobalto (HG) com excelente possibilidade de adaptação para escala industrial, onde a água com alto teor de matéria orgânica natural (MON) foi utilizada como solvente natural e como fonte de carbono. A composição do material foi investigada por FTIR e análise RAMAN, que evidenciaram a formação do grafeno, corroborado também as análises de DRX. Ademais, os difratogramas e imagens de MET certificaram a formação de um nanomaterial híbrido composto por grafeno e ferrita de cobalto, apresentando tamanho de cristalito e partícula de 0,8 e 4,0 nm, respectivamente. A degradação de bisfenol A (BPA) pelo processo eletro-Fenton heterogêneo (EF-HG) alcançou taxas de degradação de 100% em 50 min e mineralização de 80% em 7 h, em pH 7, empregando densidade de corrente de 33,3 mA cm⁻²; enquanto a oxidação eletroquímica com eletrogeração do peróxido de hidrogênio (OE-H₂O₂) alcançou uma porcentagem inferior de degradação de 71% e mineralização de 58% para os mesmos tempos. Foram identificados por GC-MS os principais intermediários de degradação como 4,4'-(1-hidroxiopropano-2,2-dil)difenol e ácido(3)-5-(4-hidroxifenil)-5-metil-4-(2-oxoetil)hex-3-enóico. O alto desempenho catalítico foi alcançado em pH neutro, muito vantajoso para redução dos custos do processo final de tratamento. Deste modo, os resultados obtidos mostraram que o híbrido de grafeno magnético foi obtido via rota de esfoliação. O material apresentou um excelente desempenho na catálise heterogênea para degradação do contaminante orgânico persistente por eletro-Fenton.

Palavras-chave: Nano-híbrido magnético. Grafeno. Eletro-Fenton heterogêneo. Contaminantes emergentes. Mineralização.

ABSTRACT

A simple, efficient, environmentally friendly, and inexpensive synthesis route was developed to obtain a magnetic nano-hybrid (GH) based on graphene and cobalt ferrite, with excellent potential for adaptation to the industrial scale. Water with a high content of natural organic matter (MON) was used as a natural solvent and as a carbon source. The composition of the material was confirmed by FTIR and RAMAN spectroscopy, which evidenced the formation of graphene, as also corroborated by XRD analyses. The diffractograms and TEM images showed the formation of a hybrid nanomaterial composed of graphene and cobalt ferrite, with crystallite and particle sizes of 0.8 and 4.0 nm, respectively. The heterogeneous electro-Fenton process (EF-GH) achieved 100% degradation of bisphenol A (BPA) in 50 min, with 80% mineralization in 7 h, at pH 7, using a current density of 33.3 mA cm⁻². Electrochemical oxidation with hydrogen peroxide electrogeneration (EO-H₂O₂) achieved a lower percentage 71% degradation and 58% mineralization in the same times. GC-MS analysis identified the main degradation intermediates, including 4,4'-(1-hydroxypropane-2,2-diyl) diphenol and (3)-5-(4-hydroxyphenyl)-5-methyl-4-(2-oxoethyl)hex-3-enoic acid. The high catalytic performance was achieved at neutral pH, enabling substantial reduction of the costs of treatment processes. In this way, the results obtained showed that the magnetic graphene hybrid was obtained via the exfoliation route. The material showed an excellent performance in heterogeneous catalysis for degradation of persistent organic contaminant by electro-Fenton.

Keywords: Magnetic nano-hybrid, graphene, heterogeneous electro-Fenton, emerging contaminants, mineralization.

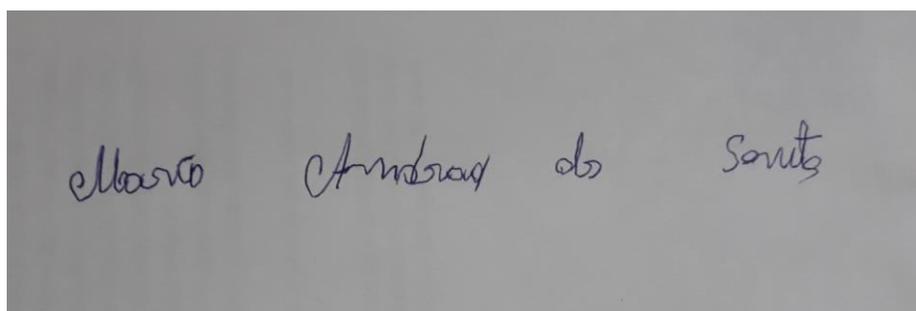
Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Contaminantes emergentes.....	3
1.2.	Bisfenol A	3
1.2.1	Propriedades Químicas e Físicas	3
1.2.3	Toxicidade do Bisfenol A	4
1.2.4	O Bisfenol e o Ambiente	6
1.3	Processos Oxidativos Avançados.....	7
1.3.1	Oxidação Eletroquímica.....	10
1.3.2	Eletro-Fenton (EF).....	15
1.3.3	Catalisadores Heterogêneos Híbridos Magnéticos	18
1.4.	Síntese de Catalisadores Híbridos pelo método esfoliação química na fase líquida do grafite.....	24
1.4.1	Esfoliação Química em Fase Líquida do Grafite	24
2	OBJETIVOS	28
2.1	Objetivo Geral.....	28
2.2	Objetivos Específicos	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1.	Síntese do Híbrido de Grafeno.....	29
3.2.	Caracterizações do Híbrido de Grafeno.....	30
3.2.1.	Espectroscopia de Espalhamento RAMAN.....	30
3.2.2.	Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho (FTIR).....	30
3.2.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	30
3.2.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	31
3.2.5.	Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplada Indutivamente (ICP-OES)	31
3.3	Preparo da Solução Estoque de BPA.....	32
3.4	Experimentos Eletroquímicos	32
3.4.1.	Eletrogeração do Peróxido de Hidrogênio	33
3.4.2.	Medidas Espectrofotométricas.....	34
3.4.3.	Preparo da Solução de Molibdato de Amônio	34
3.4.4.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	34
3.4.5.	Determinação de Carbono Orgânico Total (COT).....	35
3.4.6.	<i>Preparo das soluções para Curva de Calibração do COT.....</i>	36
3.4.7.	<i>Degradação e Mineralização do BPA em Amostra Sintética.....</i>	36
3.4.8.	<i>Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)</i>	37

3.4.9.	<i>Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas (GC-MS)</i>	
	37	
3.5	Consumo Energético	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Caracterização do Nano Híbrido Magnético à base de grafeno e Ferrita de Cobalto.....	39
4.1.1.	Espectroscopia de Espalhamento RAMAN.....	39
4.1.2.	Espectroscopia de Absorção da Região do Infravermelho (FTIR).....	41
4.1.3.	Difratometria de Raios X (DRX)	42
4.1.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	44
4.2.5.	Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplada Indutivamente (ICPO-ES)	46
4.2	Experimentos Catalíticos	50
4.2.1.	Eletrogeração do Peróxido de Hidrogênio	50
4.2.2.	Degradação e Mineralização do BPA em Amostra Sintética	53
4.2.3.	Efeito do pH.....	54
4.2.4.	Efeito da Densidade de Corrente.....	60
4.2.5.	Efeito da Concentração do BPA e Massa do Catalisador	63
4.2.6.	Lixiviação dos Íons Fe e Co do Catalisador	66
4.2.7.	Identificação dos Subprodutos e Possível Mecanismo de Degradação do BPA	69
4.2.8.	Possível mecanismo de degradação entre catalisador e o bisfenol A.	70
4.2.9.	Consumo Energético	71
5	CONCLUSÕES.....	72
6	REFERÊNCIAS	73
7	ANEXOS.....	88
8	APÊNDICES	93

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, à minha Mãe, que com toda dedicação e persistência nos deu o que lhe foi impossibilitado: O estudo. Ela só sabe escrever seu próprio nome, conforme Figura abaixo, mas todos os anos, estava na porta do colégio para realizar a matrícula dos filhos. Obrigada por toda dedicação e intercessão.



“Só quem já foi órfão
Sabe o valor do amor de mãe!”
(Comunidade católica colo de Deus)

“A tarefa não é tanto ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém pensou sobre algo que todos veem”.

(Arthur Schopenhauer)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à Deus, pela força e coragem que me deu de vencer os obstáculos. Em oração, meu pedido sempre era: “Não diminuais o amargor do cálice, dai-me unicamente a coragem de bebê-lo até o fim” (Santa Faustina). E foi com essa coragem que cheguei até aqui.

Aos meus pais, Antônio Barros e Maria Andrade, pelo esforço diário desde o início de tudo, pelo apoio incondicional durante as madrugadas de estudos, ao som de fervorosas dedilhadas ao teclado. Por acordarem comigo durante a madrugada em que eu pegava o transporte para ir à UFS, sempre aguardando eu falar ao sair: “Bença” Mãe! “Bença Pai! Obrigada por me mostrarem com a vida, que é preciso muito pouco para ser feliz!

Aos meus irmãos, em especial Everlaine e Kelly, por todo companheirismo, por fazerem almoços e jantares deliciosos somente nos dias em que eu estava em casa. Aos meus sobrinhos, em especial “Mamin”, “Josezinho” e “Miguelzinho”, por alegrarem meus dias, mesmo que com suas bagunças. Eu amo muito vocês.

À minha orientadora, Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão, pela orientação, confiança, carinho e amizade. Obrigada por toda preocupação que tinha conosco no laboratório (inclusive pelos deliciosos lanches). Levarei seus conselhos para a vida. E saiba que sua vida serve de inspiração para muitos, inclusive para mim.

À minha coorientadora Dra. Grazielle da Costa Cunha, pela orientação, apoio, incentivo e valiosas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

À família LEMON, sim! Somos uma família. Obrigada por toda parceria, eu sempre costumo dizer que ninguém é bom sozinho. Aprendi muito com vocês. Cada um de forma singular contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao grupo Fênix (Jeisy, Elisânia, Iasmin e Vagnan), por toda amizade, companheirismo.

À minha orientadora de iniciação científica Ana Paula Gebellein Gervásio, por todo incentivo de sempre. Muito obrigada!

Ao PPGQ na pessoa de Helder e Val, sempre solícitos, educados e prestativos, desempenham como ninguém o papel de secretários.

Aos professores do PPGQ, por todo conhecimento transferidos em sala de aula e palestras, onde ensinaram que fazemos ciência para melhorar a qualidade de vida das pessoas. Meu muito obrigada!

Às professoras Eliane Midori e Eliana Cavalcante, pelas valiosas sugestões em meu Exame de Qualificação.

Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), pelo acesso aos equipamentos.

À agência de fomento Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC), pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho. Eu pude crescer profissionalmente e como ser humano também! À cada vontade de desistir, logo me vinha a recordação de o porquê que eu estava ali: O desejo de futuramente ser uma docente Federal. Com isso, tentei superar todas as dificuldades que me apareciam, sempre correndo atrás de aprender cada dia mais, na certeza de que nada nesse mundo é impossível de ser alcançado. A cada aprendizado, sempre com o sentimento de gratidão e compartilhando tudo aquilo que aprendia, pois quando desejamos e ajudamos no crescimento do outro, o nosso vem por acréscimo!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- BPA – Bisfenol A (do inglês *Bisphenol A*)
- C_E – Contaminantes emergentes
- CE - Consumo Energético
- CI – Carbono Inorgânico
- CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- CCME - Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente
- CONP – Carbono Orgânico Não Purgável
- COP – Carbono Orgânico Purgável
- COT - Carbono Orgânico Total
- DDB - Diamante Dopado com Boro
- 2D - Bidimensional
- DRX - Difração de Raios X
- ECM - Eficiência de Corrente de Mineralização
- EDG - Eletrodo de Difusão de Gás
- EF - Eletro-Fenton
- EU – União Europeia
- FAAS - Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês *Flame atomic absorption spectrometry*)
- FTIR - Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho (do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*)
- GC-MS - Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrometria de Massas
- GO - Óxido de Grafeno
- H₂O₂ - Peróxido de hidrogênio
- HG – Híbrido de Grafeno
- ICP-OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplada Indutivamente
- IDT - Ingestão Diária Tolerável
- IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MO – Óxido do metal

MON – Matéria Orgânica Natural

NTC – Nanotubos de Carbono

OE - Oxidação Eletroquímica

$\cdot\text{OH}$ – Radical hidroxila

PC - Policarbonato

POA – Processo Oxidativo Avançado

POAE – Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos

PTFE - Politetrafluoretileno

rGO - Óxido de grafeno reduzido

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação dos processos de oxidação avançada eletroquímica (POAE) com base na reação química de Fenton.	9
Figura 2- Esquema do mecanismo da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos.	12
Figura 3 - Esquema do mecanismo da oxidação eletroquímica com H ₂ O ₂ eletrogerado.....	14
Figura 4 - Esquema do possível mecanismo do tratamento eletro-Fenton homogêneo.....	16
Figura 5 - Esquema do provável mecanismo da ativação catalítica do H ₂ O ₂ para total mineralização dos compostos orgânicos, utilizando catalisadores sólidos à base de óxidos de ferro.	17
Figura 6 - Esquema ilustrativo da estrutura cristalina de uma ferrita de espinélio inverso.	19
Figura 7 - Esquema representativo da estrutura cristalina do grafeno (a), GO (b) e rGO (c).....	20
Figura 8 - Diferentes dimensionalidades do grafeno.....	21
Figura 9 - Número de artigos publicados sobre catalisadores magnéticos suportados com grafeno. (Fonte: Banco de dados de pesquisa Scopus acessado em 16 de dezembro de 2020).....	23
Figura 10 - Ilustração esquemática do método de síntese: via esfoliação química na fase líquida do grafite.	24
Figura 11 - Etapas da síntese do híbrido a base de grafeno. (1) solvente orgânico (MON), (5) banho de ultrassom, (6) formação da ferrita de cobalto e (7 e 9) secagem do material.	29
Figura 12 - Imagem do reator eletroquímico usado para degradação do BPA... ..	33
Figura 13 - Espectro RAMAN do híbrido de grafeno (HG).....	40
Figura 14 - Espectro de FTIR do híbrido de grafeno (HG) em KBr.....	42
Figura 15 - Padrões de difração de raios X do grafite, híbrido de grafeno (HG) e padrão ICSD CoFe ₂ O ₄	43
Figura 16 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do híbrido de grafeno.....	44

Figura 17 - Ilustração esquemática do possível mecanismo da esfoliação em fase líquida assistida por ultrassom para preparação do híbrido de grafeno.	47
Figura 18 - Magnetização do HG sintetizado à temperatura ambiente: em (a) disperso em água e em (b) separado da solução quando submetido a um campo magnético.	49
Figura 19 - Curva de calibração de determinação do H ₂ O ₂ (0 – 72 mg.L ⁻¹), comprimentos de onda (λ) de 344nm.	50
Figura 20 - Efeito do pH na eletrogeração do H ₂ O ₂ . Condições experimentais: cátodo EDG, 200 mL de solução Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , fluxo de ar 1,2 L.min ⁻¹ , densidade de corrente 33,3 mA.cm ⁻² a 25°C.	51
Figura 21 - Efeito da densidade de corrente na geração de H ₂ O ₂ no EDG. Condições: 200 mL de solução com Na ₂ SO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹ , pH 3, fluxo de ar 1,2 L.min ⁻¹ . Inserção: Eficiência da densidade de corrente na produção do H ₂ O ₂ em condições similares.	52
Figura 22 - Curva analítica do BPA (0,5 – 75 mg.L ⁻¹), detector (DAD - λ 286 nm) utilizando modo gradiente de análise com fase móvel água/acetonitrila a 30°C.	53
Figura 23 - Efeito do pH na eficiência de degradação (a, c) e cinética de reação (b, d) do BPA (50 mgL ⁻¹), com HG (50 mg) a uma densidade de corrente de 33,3 mA.cm ⁻² , contendo 200 mL 0,05 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , tratada por OE-H ₂ O ₂ com DDB/EDG (a,b) e EF-HG com DDB/EDG.....	55
Figura 24 - Efeito do pH na mineralização do BPA (50 mg.L ⁻¹), com HG (50 mg) a uma densidade de corrente de 33,3 mA.cm ⁻² , contendo 200 mL 0,05 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , tratada por OE-H ₂ O ₂ com DDB/EDG (a) e EF-HG com DDB/EDG (b) a 25 °C.....	57
Figura 25 - Evolução temporal do pH durante a mineralização do BPA (50 mgL ⁻¹), com HG (50 mg), pH 7,07 a uma densidade de corrente de 33,3 mA.cm ⁻² , contendo 200 mL 0,05 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , tratada por EF-HG com DDB/EDG a 25°C.	58
Figura 26 - Efeito do pH na eficiência de corrente de mineralização (ECM) do BPA (50 mg.L ⁻¹), com HG (50 mg) a uma densidade de corrente de 33,3 mA.cm ⁻² , contendo 200 mL 0,05 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , tratada por OE-H ₂ O ₂ com DDB/EDG (a) e EF-HG com DDB/EDG (b) a 25 °C.	59
Figura 27 - Efeito da densidade de corrente na degradação (a, c) e cinética de reação (b, d) do BPA (50 mg.L ⁻¹), com HG (50 mg), pH 7, contendo 200 mL 0,05	

mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , tratada por OE-H ₂ O ₂ com DDB/EDG (a,b) e EF-HG com DDB/EDG (c,d) a 25 °C.	60
Figura 28 - Efeito da densidade de corrente na mineralização (a, c) e na eficiência de mineralização (b, d) do BPA (50 mg.L ⁻¹), com HG (50 mg), pH 7, contendo 200 mL 0,05 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , tratada por OE-H ₂ O ₂ com DDB/EDG (a, b) e EF-HG com DDB/EDG (c, d) a 25 °C.....	62
Figura 29 - Efeito da concentração inicial do BPA na degradação (a) e cinética de reação (b), com HG (50 mg), a uma densidade de corrente de 33,3 mA.cm ⁻² , pH 7, contendo 200mL 0,05 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , tratada por EF-HG com DDB/EDG a 25 °C.....	64
Figura 30 - Efeito da dosagem do catalisador na eficiência de degradação (a) e cinética de reação (b) do BPA (5 mg.L ⁻¹), com HG (50 mg) a uma densidade de corrente de 33,3 mA.cm ⁻² , contendo 200 mL 0,05 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , tratada por EF-HG com DDB/EDG a 25 °C.....	65
Figura 31 - Espectro de infravermelho do híbrido de grafeno (HG) e HG-após EF.	67
Figura 32 - Cromatograma CLAE-DAD da solução da amostra em processo de degradação. Condições: 5 mL de acetonitrila, coluna Shim-Pack VP-ODS (250 x 4.6 mm) 5 µm, pH 7, 50 mg do HG, 50 mg.L ⁻¹ BPA a 25 °C.....	68
Figura 33 - Espectros de massas (GC-MS) das soluções de degradação do BPA via EF-HG.....	69
Figura 34 - Mecanismo proposto para reação de degradação do BPA via EF-HG.	70
Figura 35 - Possível mecanismo de reação entre catalisador e o bisfenol A.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades químicas e físicas do bisfenol A.	4
Tabela 2 - Potenciais de redução de algumas espécies oxidantes/eletrodo de hidrogênio.	7
Tabela 3 - Principais processos oxidativos avançados.....	8
Tabela 4 - Classificação de materiais anódicos com base no seu poder de oxidação utilizados nos processos de mineralização eletroquímica em meio ácido.	13
Tabela 5 - Propriedades físicas do grafeno de camada única à temperatura ambiente.	22
Tabela 6 - Diferentes solventes/surfactantes utilizados na esfoliação do grafite.	25
Tabela 7 - Programação da fase móvel no modo gradiente para determinação de BPA.	35
Tabela 8 - Condições de análise para determinação dos intermediários do processo de degradação do BPA.....	38
Tabela 9 - Comparativo das dimensões e condições de síntese.....	45
Tabela 10 - Concentração, LOD, LOQ e RSD de Co, Fe no híbrido de grafeno por ICP OES.....	46
Tabela 11 - Diferentes condições de degradação do BPA.	56
Tabela 12 - Consumo energético dos processos EF-HG e OE-H ₂ O ₂	72

1 INTRODUÇÃO

Contaminantes de “preocupação emergente” são substâncias químicas que não possuem níveis máximos de concentração estabelecidos, e também compostos conhecidos, mas que precisam de revisão devido aos avanços nos estudos científicos sobre os seus impactos à saúde e ao ambiente. Dentre o grupo de poluentes emergentes estão os produtos farmacêuticos, de cuidados pessoais, substâncias hormonais, desreguladores endócrinos, entre outros [1], [2].

Dentre os desreguladores endócrinos, destacam-se os bisfenóis. São compostos químicos que são utilizados na fabricação de embalagens plásticas, garrafas, materiais médicos, brinquedos, vernizes, jornais, livros e outros produtos. Eles são amplamente representados pelo bisfenol A (BPA) e seus análogos, por exemplo, bisfenol F (BPF), bisfenol S (BPS) e bisfenol AF (BPAF). Entre os bisfenóis, o BPA é produzido em maior quantidade [3].

O bisfenol A (BPA; 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano)) é considerado um poluente ambiental em potencial devido a sua baixa degradabilidade e conhecida atividade de desregulação endócrina. A principal forma de exposição ao BPA é a migração do composto presente em diversas embalagens plásticas para os alimentos [4].

Estima-se que para o BPA se degradar naturalmente sejam necessários mais de 90 anos, o que significa que a poluição resultante pode durar várias décadas, uma vez liberado na água ou no solo [5]. Por isso, devem ser propostas técnicas eficazes para remoção de BPA do ambiente. As abordagens mais comuns para sua remoção da solução aquosa são biodegradação e adsorção. A biodegradação, amplamente utilizada em escala industrial, requer várias semanas ou mais para ser concluída. Enquanto que a adsorção tem as vantagens da alta eficiência de remoção e ciclo curto de processamento, mas esse método é acompanhado por dessorção complexa [6]. Dessa forma, surge a necessidade de desenvolvimento de processos mais rápidos para degradação e mineralização do BPA.

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa promissora e o seu desempenho baseia-se na capacidade oxidativa de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Dentre os POA, o método eletro-Fenton é um processo amplamente estudado, pois provou ser eficaz para a degradação de muitos grupos de poluentes orgânicos. Por este método, o radical hidroxila pode ser gerado sob condições controladas, quando uma corrente elétrica é aplicada, promovendo a mineralização dos poluentes orgânicos em CO_2 , água e íons inorgânicos [7],[8]. No entanto, a condição ácida necessária é a principal desvantagem das reações, devido ao inevitável processo de neutralização e quantidades excessivas de lodo de hidróxido férrico gerado em solução [9].

Para superar essas limitações, estuda-se o uso da catálise heterogênea no método Fenton. Nesta, o ferro é estabilizado dentro da estrutura do catalisador e pode produzir eficazmente radicais hidroxila sem precipitação de hidróxido de ferro, além de serem facilmente removidos do meio reacional com aplicação de um campo magnético e podendo ser reutilizados [10].

Recentemente, foi relatado que CuFe_2O_4 e CoFe_2O_4 foram utilizados como catalisadores heterogêneos para oxidação de poluentes orgânicos. Ding et al [11] desenvolveram nanopartículas magnéticas de CuFe_2O_4 capazes de degradar o tetrabromobisfenol A. Zhang et al. [12] sintetizaram o $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{p-CD/rGO}$ como catalisador heterogêneo para remoção do BPA.

Diante deste contexto, este trabalho teve como objetivos sintetizar um material nano híbrido à base de grafeno e ferrita de cobalto com propriedades magnéticas por um método simples e rápido, utilizando água rica em matéria orgânica como solvente em substituição aos solventes tradicionais e avaliar seu potencial catalítico na degradação e mineralização do BPA via eletro-Fenton.

1.1. Contaminantes emergentes

A ocorrência dos contaminantes emergentes nas águas naturais tornou-se um problema de preocupação mundial, devido aos efeitos negativos sobre os organismos, resultando em danos irreversíveis. Embora muitos desses compostos afetem a saúde ainda não existem regulamentação para seu descarte no ambiente [13].

O bisfenol A é um exemplo representativo dessa questão, pois é considerado um composto inócuo e tem sido amplamente utilizado em inúmeras aplicações industriais, incluindo a fabricação de objetos de uso diário como alguns recipientes de alimentos e bebidas. A Comissão da União Europeia (EU) adotou recentemente um novo e mais restrito regulamento (2018/213) [14] sobre o uso em recipientes de alimentos e bebidas, indicando claramente a preocupação existente com a difusão do BPA contido nesses materiais [15].

1.2. Bisfenol A

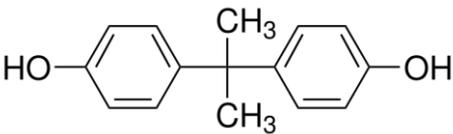
1.2.1 *Propriedades Químicas e Físicas*

O BPA é um composto orgânico sintético pertencente ao grupo dos derivados do difenilmetano, o qual é utilizado como aditivo na produção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi [16].

A presença de grupos hidroxila no BPA determina sua reatividade. Semelhante a outros fenóis, o BPA pode ser convertido em éteres, ésteres e sais. Além disso, o BPA pode participar de reações de substituição eletrofílica, como nitração, sulfonação ou alquilação [17].

O BPA possui solubilidade moderada em água como pode ser observado na Tabela 1, a qual apresenta suas principais propriedades físico-químicas.

Tabela 1 - Principais propriedades químicas e físicas do bisfenol A.

Propriedades	Valores
Estrutura Molecular	
Fórmula Química	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Massa molar (g.mol ⁻¹)	228,29
Densidade (g.cm ⁻³)	1,20
Ponto de fusão (°C)	157,8-158,9
Ponto de ebulição (°C)	220
Solubilidade em Água (ppm)	120–300
log K _{ow}	3,32

Fonte: Ahmadi et al. [18].

Segundo Gonçalves et al. [19] a taxa de produção do bisfenol A em 2008 foi cerca de 3,5 milhões de toneladas e, conforme Vilarinho et al. [20] a produção global em 2011 atingiu aproximadamente 4,4 milhões de toneladas. Tal aumento na fabricação do bisfenol A pode ser observado pela gama de aplicações. Cerca de 95% do seu uso é para a produção de policarbonatos e polímeros sintéticos [21], [22], papel térmico [23] etc.

Maragou et al. [17] observaram que a liberação de BPA de garrafas de policarbonato (PC) aumentou significativamente com a temperatura, sendo portanto um fator crítico que favorece sua migração para a água [24]. O uso generalizado de plásticos de policarbonatos e resinas epóxi em produtos de consumo contribuiu para a onipresente exposição da população ao BPA [25].

1.2.3 Toxicidade do Bisfenol A

Embora o BPA seja rapidamente eliminado via excreção urinária, a onipresença das fontes de exposição é motivo de crescente preocupação, uma vez que a exposição ao BPA acarretará resultados adversos à saúde, relacionado à sua capacidade de perturbar o sistema endócrino [26].

Ma et al. [27] mostraram que o BPA pode entrar no corpo via trato gastrointestinal e respiratório acarretando a toxicidade em múltiplos órgãos em

humanos. Ele pode interferir na função enzimática e induzir estresse oxidativo e resposta inflamatória, levando à disfunção das células. O BPA também induz quebra da fita e dano oxidativo ao DNA, mutação cromossômica, além de alterações epigenéticas.

Esse composto afeta o sistema neuroendócrino, reprodutivo, o metabolismo e a função imunológica, bem como o comprometimento hepático e renal. Da mesma forma, pode prejudicar o desenvolvimento da prole através da placenta ou cordão umbilical. Além disso, o desenvolvimento de cânceres está relacionado aos níveis de BPA [23].

Recentemente, Prins et al. [28] relataram que o BPA aumenta a renovação das células progenitoras da próstata humana e a expressão gênica, sugerindo que mesmo à exposição a doses baixas pode aumentar o risco de câncer de próstata. Pollard et al. [29] estudaram a exposição masculina ao BPA, realizaram o estudo com 161 homens, e concluíram que uma maior exposição ao BPA causa uma anormal morfologia da cauda espermática.

Em função da exposição generalizada e frequente, as preocupações crescentes sobre o uso de BPA levaram vários governos a impor limites ao uso de BPA, bem como de produtos destinados ao público infantil (mamadeiras).

No Brasil, a proibição está descrita na Resolução nº 52, de 21 de novembro de 2012, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [30]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), estabeleceu uma dose de referência de 50 µg/kg de peso corporal/dia para o BPA [31].

Maggione et al. [32] detectaram concentrações de BPA de 0,00073 a 0,102 ng.mL⁻¹ em amostras de água potável na Itália. Para o estudo, o valor de referência para a ingestão diária tolerável (IDT) está de acordo com a Autoridade Europeia de Segurança Alimentar, que estabeleceu limite de 0,05 mg.kg⁻¹ (peso corporal/dia).

1.2.4 *Bisfenol e o Ambiente*

A presença de BPA no ambiente é o resultado de atividades antropogênicas, uma vez que não é produzido naturalmente [33]. As moléculas de BPA são facilmente liberadas por plásticos e são emitidas para o ambiente, tornando-se prejudiciais aos organismos vivos. Ele migra para a água a partir de garrafas de polycarbonato e é detectado não apenas na água e nos alimentos, mas também é identificado nas partículas de ar e poeira. Isso significa que esse composto é prejudicial não apenas aos humanos, mas também a micro-organismos e plantas [34].

As fontes ambientais de BPA podem ser classificadas como produtos pré consumidor e pós consumidor. As fontes pré consumidoras incluem aquelas atribuídas à fabricação de produtos contendo BPA, onde a primeira fonte de liberação é a descarga em efluentes industriais. As fontes pós consumidoras incluem aquelas associadas ao descarte ou desperdício, incluindo descarga de efluentes de estações municipais de tratamento de águas residuárias, lixiviação de aterros, combustão de resíduos domésticos e degradação de plásticos no ambiente [35].

Sendo descartado no ambiente aquático (água doce e marinha), não apenas da migração de produtos à base de BPA, mas também através de efluentes de estações de tratamento de água e aterros sanitários [33], necessitando de gerenciamento para garantir a qualidade da água.

Os critérios de qualidade da água são de grande importância para o gerenciamento de ambientes hídricos, pois ditam o estabelecimento de padrões de qualidade da água e podem ser usados para avaliar os níveis de risco. Os critérios para vários produtos químicos foram estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) [36] e pelo Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) para proteger a vida aquática de contaminantes. No entanto, esses critérios não consideram emergentes, como BPA e seus análogos [37].

Diante aos efeitos perigosos do BPA na saúde humana e no ambiente, se faz necessário a utilização de tecnologias de tratamento capazes de remediar tal problema.

Quando não é possível garantir a remoção completa de determinadas espécies, as próprias estações de tratamento de águas residuárias convencionais tornam-se as principais fontes de poluição da água. Para superar essa questão, estratégias adicionais, como tratamentos terciários, devem ser adotadas. Entre os vários tratamentos, os processos de oxidação avançados (POA) são considerados capazes de degradar diferentes classes de poluentes orgânicos e alcançar altos níveis de mineralização [38].

1.3 Processos Oxidativos Avançados

Os processos de oxidação avançados (POA) são técnicas de tratamento de água e efluentes que utilizam radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerados *in situ* para a degradação de poluentes orgânicos existentes no meio aquoso. Os POA baseados em radicais hidroxila são os mais comuns devido ao superior potencial de oxidação do radical $E^\circ (\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V}$ (Equação 1), que é imediatamente abaixo do potencial de oxidação de flúor [39], conforme a Tabela 2.

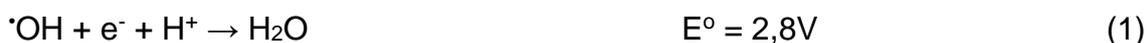


Tabela 2 - Potenciais de redução de algumas espécies oxidantes/eletrodo de hidrogênio.

Espécie	E° (V, 25 °C)
Flúor (F_2)	3,03
Radical Hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Oxigênio Atômico (O_2)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Radical Peridroxila (HO_2)	1,70
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Gás Cloro	1,36
Gás Bromo	1,09
Gás Iodo	0,54

Fonte: Loures et al. (2013) [40].

O radical hidroxila oxida uma grande variedade de compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos de qualquer heteroátomo. Essa é uma grande vantagem em relação aos tratamentos que somente transferem poluentes de uma fase para outra, como filtração, adsorção, precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, separação por membrana, centrifugação, osmose inversa, destilação, extração e evaporação. Na maioria dessas operações, o descarte final dos sólidos permanece um problema não resolvido [40].

Os POA podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos sendo diferenciados pelo estado físico do catalisador, conforme mostrado na Tabela 3. O processo homogêneo ocorre em fase única, formando radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de um oxidante forte como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3). Enquanto, os processos heterogêneos consistem na decomposição catalítica do H_2O_2 utilizando catalisadores sólidos, como por exemplo: metais de transição suportados em uma matriz (zeólita, carvão ativado, argila, entre outros) ou semicondutores como dióxido de titânio, óxido de zinco, dentre outros [41].

Tabela 3 - Principais processos oxidativos avançados.

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Irradiados	<ul style="list-style-type: none"> • UV/H_2O_2 • Foto - Fenton 	<ul style="list-style-type: none"> • Foto-catálise heterogênea • Fenton-Like com ferro imobilizado
	<ul style="list-style-type: none"> • Ozônio/UV/H_2O_2 	<ul style="list-style-type: none"> • Processos foto-eletróquímicos
Não irradiados	<ul style="list-style-type: none"> • Fenton • Ozônio/H_2O_2 	<ul style="list-style-type: none"> • Fenton-Like com ferro imobilizado • Processos eletróquímicos

Fonte: Oliveira et al. (2014) [41].

Os POA apresentam as seguintes vantagens [42]:

- (I) Mineralizam o poluente e não somente o transferem de fase, gerando subprodutos que são biodegradáveis;
- (II) São muito usados para mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes;
- (III) Podem ser aplicados em conjunto com outro processo de tratamento (pré e/ou pós-tratamento);

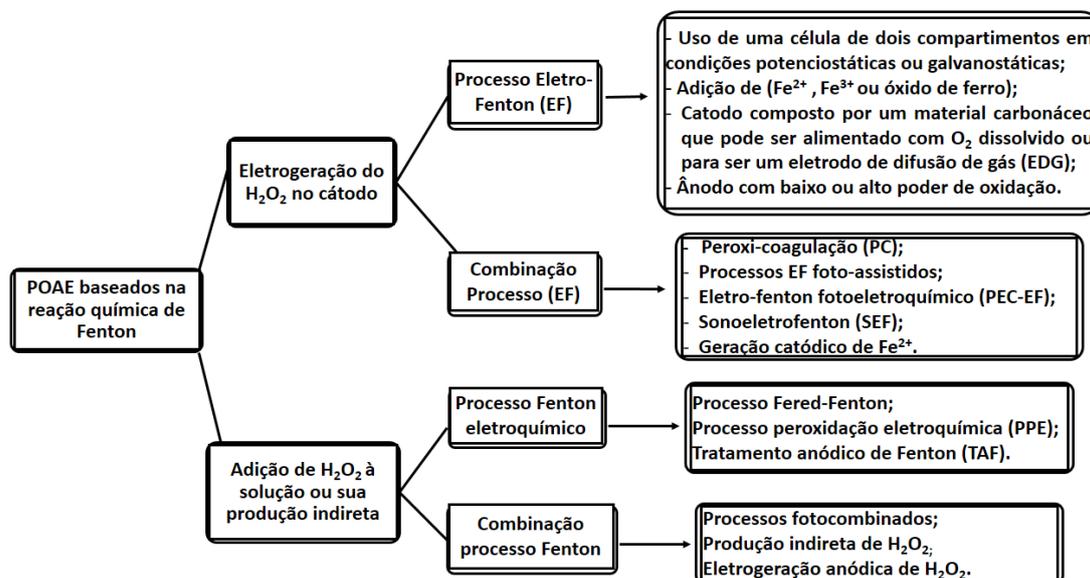
(IV) Tem forte poder oxidante com rápida cinética de reação;

(V) Possibilitam tratamento *in situ*.

Dentre os POA, aqueles baseados em processos eletroquímicos (POAE) têm sido considerados como um dos processos mais eficientes, que possuem vantagens, por exemplo, compatibilidade com o ambiente, forte capacidade catalítica, sem poluição secundária e fácil condição operacional [43].

A Figura 1 apresenta uma classificação dos POAE com base na reação química de Fenton. A técnica mais usada entre eles é o processo eletro-Fenton (EF), no qual o H_2O_2 é gerado no cátodo com redução do O_2 ou alimentação de ar enquanto um catalisador de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+} ou óxidos de ferro) é adicionado ao meio reacional [44].

Figura 1- Classificação dos processos de oxidação avançada eletroquímica (POAE) com base na reação química de Fenton.



Fonte: Brillas et al. [44]

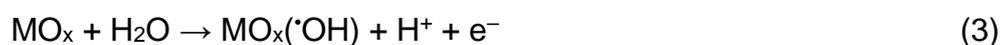
1.3.1 Oxidação Eletroquímica

A oxidação eletroquímica (OE) consiste na oxidação de poluentes em uma célula eletrolítica por: i) Oxidação anódica direta na superfície do eletrodo ou transferência direta de elétrons para o ânodo e ii) reação química com radicais hidroxila eletrogerados de descarga de água no ânodo, como "oxigênio ativo" quimissorvido ou fisicamente adsorvido (Equação 2) [45]. Os radicais hidroxila adsorvidos ($M(\cdot\text{OH})$) são agentes oxidantes altamente seletivos e espécies muito reativas contra contaminantes orgânicos. Dessa forma, é capaz de degradar poluentes orgânicos até o estado final de oxidação, ou seja, mineralização [46].



Durante a oxidação direta, geralmente há apenas o envolvimento de transferência de elétrons sem outras substâncias, em que as moléculas são degradadas diretamente pelo elétron após a adsorção na superfície do ânodo [47].

Em relação a oxidação indireta, esta permite a descontaminação parcial ou total dos compostos no ânodo, devido à participação dos intermediários eletrogerados, chamados "oxigênio ativo" adsorvido fisicamente (radicais hidroxilas adsorvidos $\cdot\text{OH}$) ou "oxigênio ativo" quimicamente adsorvido (oxigênio na rede de óxido de metal (MO) ânodo). Durante a eletrólise da água ocorre a formação de $\cdot\text{OH}$ que são fisicamente adsorvidos (Equação 3), auxiliando dessa forma, na oxidação não seletiva de compostos orgânicos existentes em solução, garantindo sua combustão completa (Equação 4) [47].



Além disso, também pode haver a formação de $\cdot\text{OH}$ quimissorvidos (Equação 5), onde os estados de oxidação mais altos estão disponíveis na superfície do ânodo ativo e os radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos interagem com o mesmo, formando o chamado óxido superior (Equação 6), degradando dessa forma a matéria orgânica (Equação 7) [47].

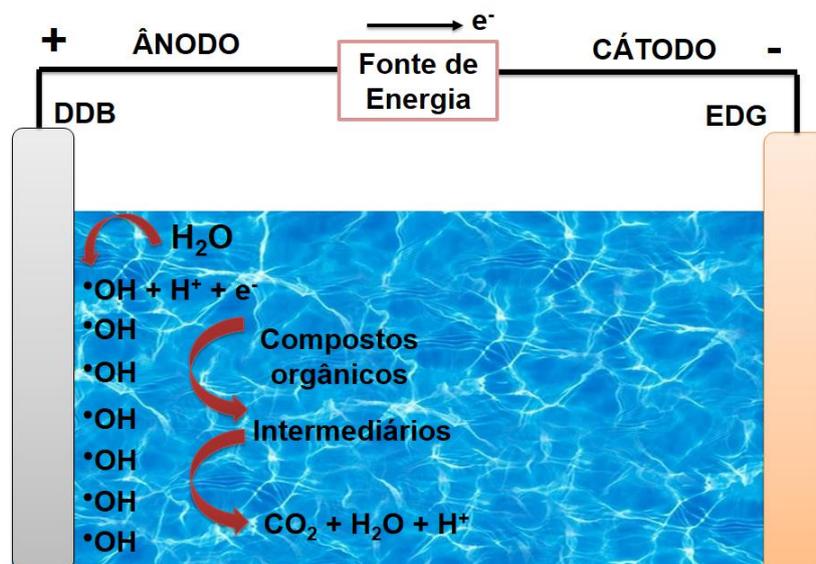


A eficiência da OE é altamente dependente da transferência de massa dos poluentes para a superfície do ânodo ou sua vizinhança. Além disso, estudos realizados durante os últimos vinte anos mostraram forte influência da natureza do material do ânodo na eficiência e na seletividade da OE [48], [49].

Foram relatados dois comportamentos muito distintos de degradação dos compostos orgânicos, dependendo do material do ânodo: i) oxidação parcial dos orgânicos, juntamente com a formação de muitas espécies refratárias como produtos finais; e ii) total ou quase total mineralização (combustão) juntamente com a produção de pouca ou nenhuma quantidade de intermediários refratários. A explicação mais aceita para esse comportamento foi proposta por Comninellis [48].

No entanto, esse modelo foi parcialmente modificado quando novos experimentos foram considerados após o uso de eletrodos de diamante como o diamante dopado com boro (DDB), onde os radicais hidroxilas fisicamente adsorvidos são gerados em sua superfície a partir da oxidação da água [49] (Figura 2). Diante disso, o diferente comportamento do ânodo na OE é considerado em função de dois casos limitantes, os chamados ânodos ativos (Pt, IrO₂ e RuO₂) e os ânodos não ativos (PbO₂, SnO₂ e DDB) [45].

Figura 4- Esquema do mecanismo da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos.

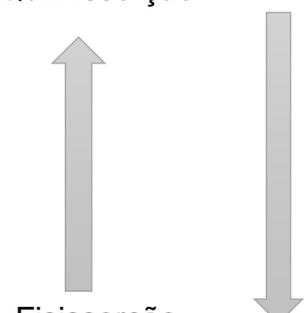


Fonte: Autoria própria

Nos ânodos ativos com baixos potenciais de O_2 , o "oxigênio ativo" quimicamente adsorvido é o principal oxidante que favorece a conversão eletroquímica de compostos orgânicos em ácidos carboxílicos, enquanto que nos ânodos não ativos com altos potenciais de O_2 , ocorre a combustão eletroquímica uma vez que os compostos orgânicos são mineralizados em CO_2 sob ação dos radicais hidroxilas ($M(\cdot OH)$) [45].

Assim, os materiais anódicos podem ser classificados de acordo com seu poder de oxidação em meio ácido, enfatizando o alto potencial de evolução de oxigênio do eletrodo de diamante dopado com boro, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação de materiais anódicos com base no seu poder de oxidação utilizados nos processos de mineralização eletroquímica em meio ácido.

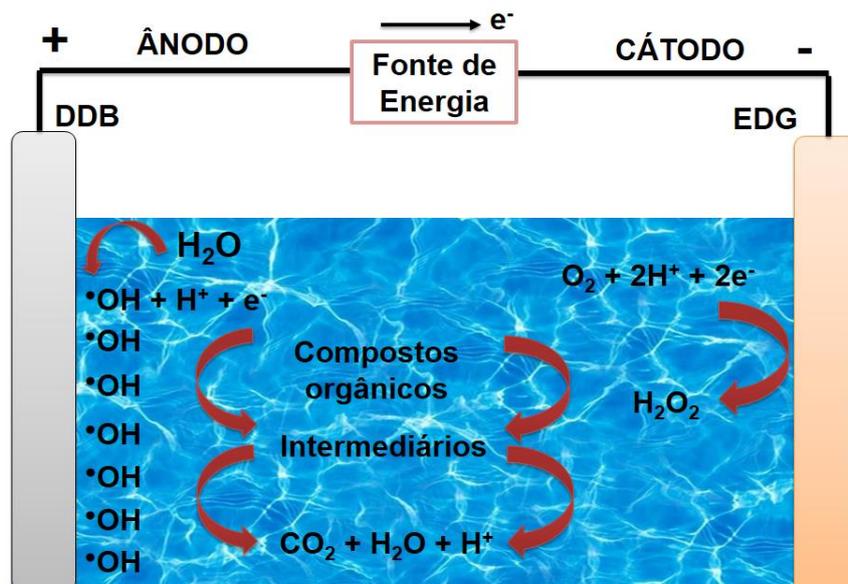
Tipo de ânodo	Composição	Potencial de oxidação (V)	Entalpia de adsorção de $M^{\cdot}OH$	Poder de oxidação
Ativo	RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-O ₂)	1,4-1,7	Quimissorção	
	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5-1,8		
Não Ativo	Ti/Pt	1,7-1,9		
	Grafite	1,7		
	Ti-PbO ₂	1,8-2,0		
	Ti-SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2		
	DDB	2,2-2,6	Fisissorção	

Fonte: Kapalka et al. (2008) [50].

Nota-se que o potencial de oxidação do ânodo está diretamente relacionado ao alto potencial para a evolução do oxigênio e à entalpia de adsorção de radicais hidroxilas na superfície do ânodo [50].

A oxidação eletroquímica pode ser realizada na presença de peróxido de hidrogênio eletrogerado (OE-H₂O₂), decorrente da redução de dois elétrons do oxigênio injetado em cátodo à base de carbono em meio ácido, mineralizando os contaminantes principalmente pelo radical hidroxila fisicamente adsorvido juntamente com o H₂O₂ [51], conforme Figura 3.

Figura 7 - Esquema do mecanismo da oxidação eletroquímica com H_2O_2 eletrogerado.



Fonte: Autoria própria

A produção e estabilidade do H_2O_2 dependem de fatores tais como a configuração da célula, as propriedades do cátodo e condições operacionais. Reações como a redução eletroquímica do H_2O_2 na superfície do cátodo (Equação 8) e, em menor grau, desprotonação do H_2O_2 (Equação 9), podem ocorrer usando células eletroquímicas divididas, diminuindo o acúmulo de H_2O_2 no sistema [48].



Além disso, quando uma célula não dividida é usada, o H_2O_2 também pode ser oxidado a oxigênio no ânodo, produzindo o radical hidroperoxil (HO_2^\bullet) como intermediário (Equações (10) e (11)) [48].



A OE utiliza cátodos carbonáceos para fornecer continuamente H_2O_2 às soluções durante o tratamento a partir da redução de O_2 . Entre esses cátodos, feltro de carbono [52], [53], [54], feltro de grafite [55], carbono modificado com nanopartículas de metais ou óxidos de metal [56], fibra de carbono ativo [57],

nanotubos de carbono [58], [59], carbono-politetrafluoretileno (PTFE) [60], [61], [62] são materiais que mostraram boas eficiências para a geração do H₂O₂, conforme a Figura 3 [63].

O poder oxidante do H₂O₂ pode ser fortemente otimizado usando o método eletro-Fenton (EF) em meio ácido [64].

1.3.2 Eletro-Fenton (EF)

O processo eletro-Fenton é uma melhoria do processo convencional de Fenton pela regeneração eletroquímica de íons férricos (Fe³⁺) gastos em íons ferrosos (Fe²⁺). Isso reduz a quantidade de carga de ferro utilizada e, conseqüentemente, o lodo resultante da neutralização no final do tratamento [65].

O processo EF é baseado na eletrogeração *in situ* contínua de H₂O₂, que pode eliminar a aquisição, o transporte e o armazenamento, juntamente com a adição de catalisadores de ferro para produzir um poderoso oxidante, o radical [•]OH. Portanto, a principal preocupação com o sistema EF está relacionada à otimização da produção de H₂O₂ [66].

A capacidade de oxidação do H₂O₂ pode ser ampliada adicionando uma pequena quantidade de íons de Fe²⁺ como catalisador à solução contaminada para gerar [•]OH e íons de Fe³⁺ a partir da reação de Fenton (Equação 12) [64].



Uma vantagem do EF é que a reação (12) é propagada a partir da regeneração de Fe²⁺, que ocorre principalmente pela redução de Fe³⁺ no cátodo, de acordo com a Equação 13 [64].



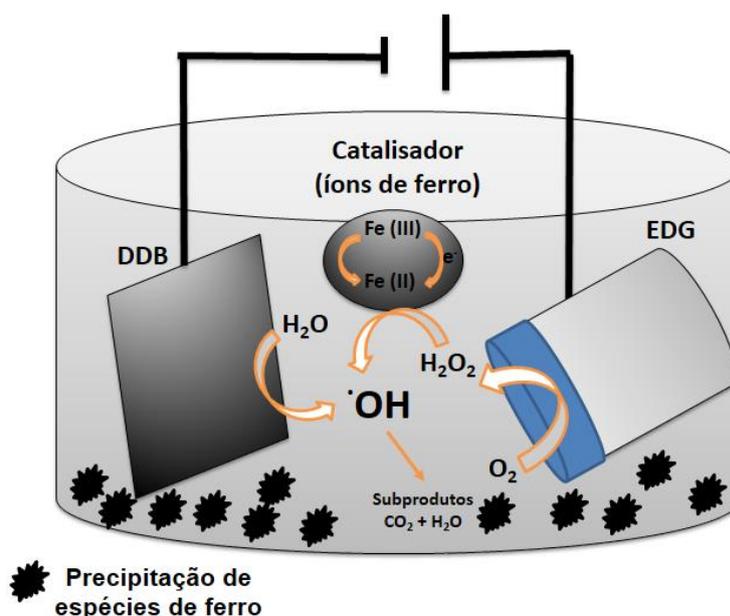
Nesse processo, quando é utilizado um ânodo com alto potencial de evolução de O₂(M), os compostos orgânicos podem ser degradados tanto pelos (M ([•]OH)) fisicamente adsorvidos, produzidos como intermediários da oxidação

da água pela reação representada na Equação 14, quanto pelos radicais $\cdot\text{OH}$ formados pela reação de Fenton (12), ocorrendo um efeito sinérgico [67].



O tratamento via EF homogêneo apresenta algumas limitações críticas, como a necessidade de operar em pH 3 para uma execução ideal e evitar a precipitação de espécies de ferro solúveis (Fe^{2+}) usadas como catalisadores [67], conforme Figura 4. Isso é desvantajoso do ponto de vista ambiental em razão da necessidade de uma etapa final de neutralização [65].

Figura 10 - Esquema do possível mecanismo do tratamento eletro-Fenton homogêneo.



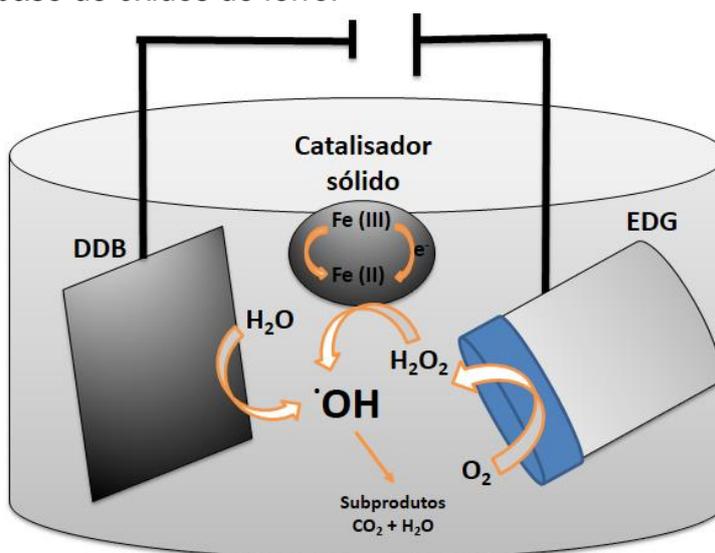
Fonte: Adaptado de Zhang et al. [68] (Com permissão – ANEXO 1)

Ademais, a eficiência do processo é reduzida significativamente ao trabalhar em outros valores. Por exemplo, em $\text{pH} \leq 2,5$ há formação de íons peroxônio (H_3O_2^+), que torna o H_2O_2 eletrogerado eletrofílico e reduz sua reatividade em relação aos íons de Fe^{2+} . Em $\text{pH} \geq 4,5$, há uma gradual precipitação dos íons de Fe^{2+} (eliminação do catalisador) como hidróxido férrico e decomposição do H_2O_2 , dificultando a produção de $\cdot\text{OH}$ [69], [70]. Desta forma,

o processo eletro-Fenton heterogêneo foi desenvolvido para superar esses desafios.

O provável mecanismo envolvido no sistema eletro-Fenton heterogêneo, está ilustrado na Figura 5. A redução do oxigênio com dois elétrons forma o H_2O_2 em solução ácida ou neutra, o qual reage com a superfície ativa do Fe^{2+} promovendo a produção dos radicais $\cdot\text{OH}$ e a regeneração contínua de Fe^{2+} a partir da redução catódica de Fe^{3+} , que reagem de maneira rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos ricos em elétrons, conduzindo frequentemente à total mineralização, ou seja, conversão a CO_2 , água e íons inorgânicos [71], [72].

Figura 13 - Esquema do provável mecanismo da ativação catalítica do H_2O_2 para total mineralização dos compostos orgânicos, utilizando catalisadores sólidos à base de óxidos de ferro.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. [68] (Com permissão – ANEXO 1)

Em virtude disso, muitas tentativas foram realizadas para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, principalmente os híbridos magnéticos à base de óxido de ferro [73], [74]. Permitindo dessa forma, uma fácil separação, rápida e de baixo custo do meio aquoso pela aproximação de um campo magnético, simplificando sua recuperação e reutilização [75].

1.3.3 Catalisadores Heterogêneos Híbridos Magnéticos

A IUPAC cunhou duas expressões diferentes, compreendendo o termo híbrido que pode ser aplicado aos catalisadores. Um material híbrido é "composto por uma mistura (normalmente em escalas inferiores a $1\mu\text{m}$) de componentes inorgânicos, componentes orgânicos ou ambos os tipos de componentes" [76].

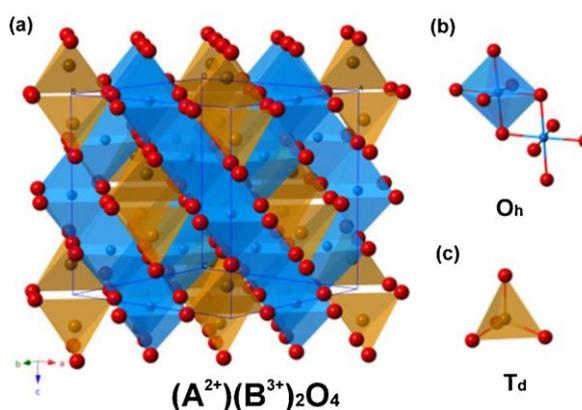
Isso parecia uma definição um tanto restritiva, mas um material híbrido quimicamente ligado também foi definido como um material no qual os diferentes componentes são ligados entre si por ligações covalentes ou parcialmente covalentes. Portanto, o termo híbrido, compreende misturas físicas e químicas de diferentes componentes, sendo assim significativas no contexto da catálise [76]. Esses componentes podem ser dois (ou mais) metais, ou um metal e uma molécula orgânica ou biológica, ou um metal e um material inorgânico como um óxido de metal [77].

Dentre os materiais inorgânicos mais utilizados estão as ferritas, as quais são uma classe importante de óxidos convencionais que são magnéticos e possuem várias estruturas cristalinas. Dependendo da estrutura do cristal e da ordem magnética, as ferritas são classificadas como espinélio, granada, hexa e ortoferritas. As ferritas de espinélio ganharam muita atenção devido às suas propriedades físico-químicas e composição química simples quando comparada com as outras [78]. Elas são representadas pela fórmula química geral AB_2O_4 , onde A e B referem-se aos cátions metálicos posicionados nos sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente. De fato, para que o composto seja chamado de ferrita de espinélio, pelo menos, o (Fe^{3+}) deve existir na fórmula química. Os exemplos mais comuns de ferrita de espinélio são representados pelo MFe_2O_4 (onde M pode ser qualquer metal com um estado de oxidação de 2^+ , como Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) [79].

Com base na distribuição de cátions nos locais tetraédricos e octaédricos, as ferritas de espinélio são classificadas como normais, inversas e mistas [78]. A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um espinélio inverso bem conhecido com íons Co^{2+} nos locais B e íons Fe^{3+} distribuídos igualmente entre os locais A e B

[80]. Em uma ferrita de espinélio inverso, os íons Fe^{3+} ocupam os locais tetraédricos e octaédricos em uma proporção de 50%, enquanto o M^{2+} ocupa apenas os sítios octaédricos, conforme Figura 6 [79].

Figura 16 - Esquema ilustrativo da estrutura cristalina de uma ferrita de espinélio inverso.



Fonte: Masunga et al. [79] (Com permissão – ANEXO 2)

Hassan et al. [81] sintetizaram um catalisador de hexaferrita de estrôncio do tipo M ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) capaz de degradar antibióticos pelo processo eletro-Fenton. Wu et al. [82] utilizaram o híbrido MnFe_2O_4 como catalisador eficiente para remoção do corante azo na água pelo método de Fenton. Deng et al. [83] sintetizaram nanopartículas de CoFe_2O_4 com uma estrutura de cubo bem ordenada, as quais exibiram bom desempenho catalítico na degradação de diclofenaco e o catalisador foi facilmente recuperado, apresentando excelente reutilização e estabilidade.

Embora as ferritas de espinélio evidenciem alto desempenho catalítico, durante a sua preparação, as nanopartículas de ferrita tendem a se agregar, reduzindo sua eficiência [84]. A fim de suplantar essas desvantagens, alguns materiais carbonáceos têm sido amplamente empregados na síntese de materiais híbridos para melhorar seus comportamentos catalíticos. Entre eles, o grafeno tem recebido muita atenção para ser usado como suporte ou molde por

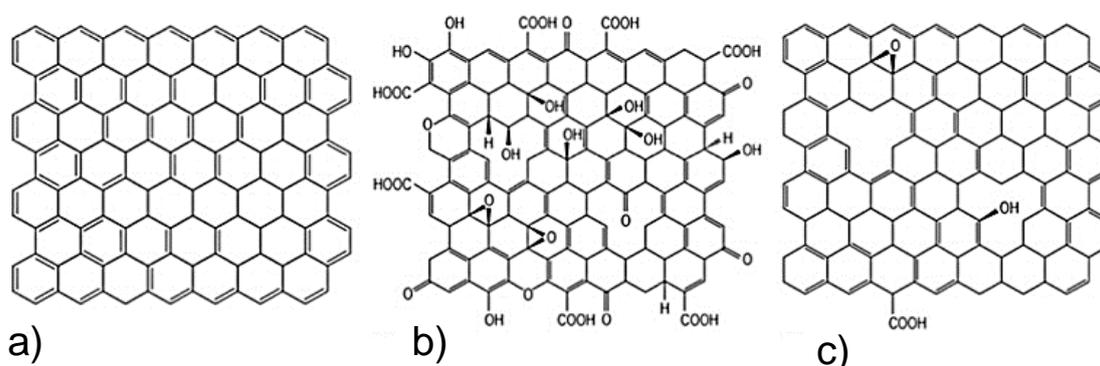
possuir alta condutividade elétrica, resistência mecânica e grande área superficial específica [85],[86].

O termo "grafeno" foi proposto em 1986 para definir únicas camadas atômicas de grafite [87]. Em 1995, foi descrito IUPAC como "uma única camada de carbono da estrutura do grafite, descrevendo sua natureza por analogia a um hidrocarboneto policíclico aromático de tamanho quase infinito" [88].

Até 2004, considerava-se que cristais bidimensionais como o grafeno eram termodinamicamente instáveis e presumia-se que não existiam sob condições ambientais [89]. Todavia, Novoselov et al. [90] identificaram com sucesso o isolamento e caracterização do grafeno mecanicamente esfoliado. A descoberta de que tais amostras podem ser produzidas levou a novas investigações científicas.

O grafeno é um material bidimensional (2D), cujos átomos estão dispostos em anéis hexagonais. Estruturalmente, possui hibridização sp^2 semelhante a uma rede de favo de mel que tem uma camada plana de átomos de carbono dispostos numa estrutura de rede hexagonal, com dois átomos de carbono por célula unitária. É acessível em vários tipos (Figura 7), dentre eles: grafeno puro, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO) e grafeno funcionalizado [91].

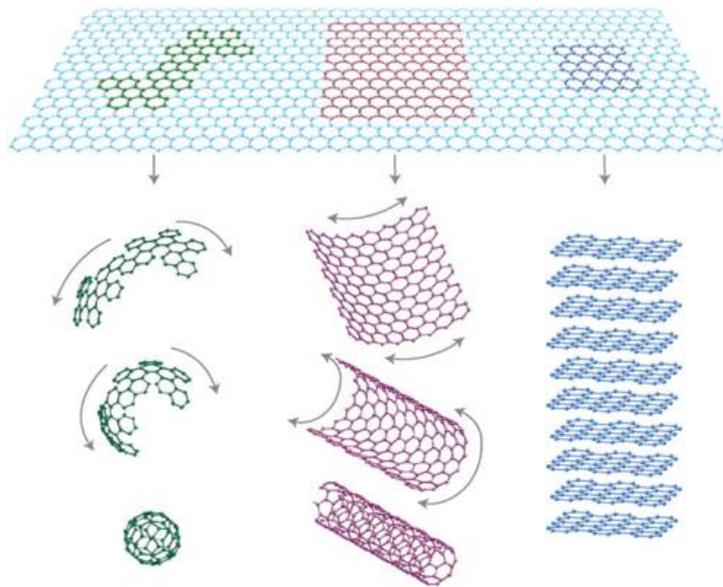
Figura 19 - Esquema representativo da estrutura cristalina do grafeno (a), GO (b) e rGO (c).



Fonte: Ali et al. [91] (Com permissão – ANEXO 3)

Esse alótropo de carbono com a espessura de um átomo pode ser visto como a unidade básica estrutural de outros alótropos de carbono. A Figura 8 mostra que pode ser embrulhado em bolas de *bucky* de dimensão zero (fulereno), enrolado em nanotubos (NTC) unidimensionais ou pode ser empilhado em grafite tridimensional [92].

Figura 22 - Diferentes dimensionalidades do grafeno.



Fonte: Chowdhury et al. [92] (Com permissão – ANEXO 4)

A Tabela 5 apresenta interessantes propriedades mecânicas e físico-químicas do grafeno, que o torna um material muito estudado no âmbito científico.

Tabela 5 - Propriedades físicas do grafeno de camada única à temperatura ambiente.

Propriedade	Valor
Comprimento da ligação C-C	0,142 nm
Densidade	0,77 mgm ⁻²
Área de superfície teórica específica da BET	2630 m ² g ⁻¹
Módulo de Young	1100 GPa
Resistência à fratura	125 GPa
Densidade de portadora	10 ¹² cm ⁻²
Resistividade	10 ⁻⁶ Ω centímetro
Mobilidade Eletrônica	200.000 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Condutividade térmica	5000 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Transparência óptica	97,7%

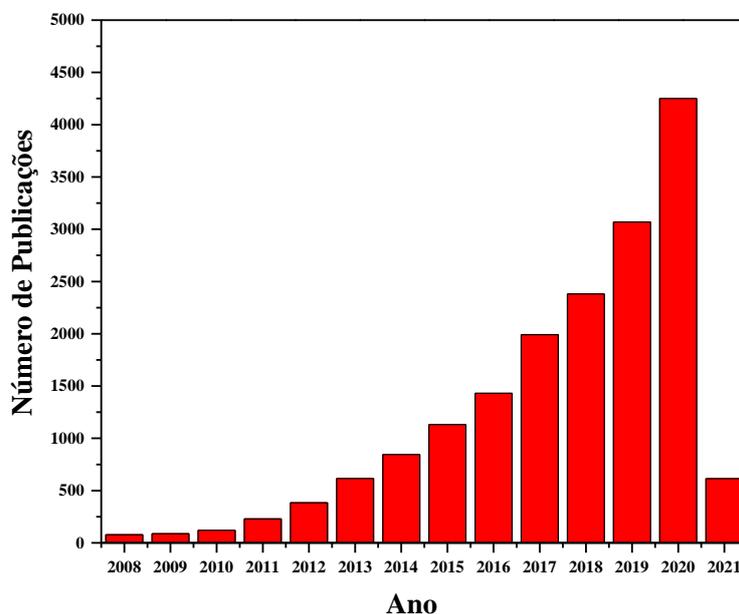
Fonte: Chowdhury et al. [92].

Em decorrência da sua enorme área superficial, geometria e propriedades químicas, está sendo bastante utilizado para fins de remediação ambiental, incluindo no tratamento de águas residuárias contendo espécies tóxicas orgânicas e inorgânicas [91]. A sua combinação como catalisador no processo Fenton heterogêneo pode melhorar o processo devido à forte capacidade de transferência de elétrons para acelerar a redução de Fe(III) para Fe(II) [93].

Vários grupos abordaram a preparação de catalisadores de grafeno/ferro e sua aplicação no processo de Fenton heterogêneo. Por exemplo, Qui et al. [94] sintetizaram aerogéis de Fe₃O₄-G que exibiram um notável desempenho na reação foto-Fenton. Yang et al. [95] usaram como catalisador o Fe₃O₄-G-TiO₂ onde investigaram a degradação do azul de metileno no sistema de Fenton heterogêneo. Yang et al. [96] de forma similar, prepararam o Fe⁰-Fe₃O₄-RGO, que exibiu uma porcentagem de 98% de remoção do azul de metileno 50 mgL⁻¹ em 60 min de reação Fenton. Yao et al. [85] relataram uma abordagem fácil para preparação do MnFe₂O₄-GO e seu desempenho catalítico na oxidação de corantes.

Uma pesquisa bibliográfica feita no banco de dados Scopus publicada desde 2008, com uma pesquisa principal composta por catalisadores magnéticos e grafeno no título, resumo e palavras-chave, são apresentadas na Figura 9.

Figura 25 - Número de artigos publicados sobre catalisadores magnéticos suportados com grafeno. (Fonte: Banco de dados de pesquisa Scopus acessado em 16 de dezembro de 2020).



Os resultados da análise mostraram claramente uma tendência crescente da aplicação dos catalisadores magnéticos suportados com grafeno. Observa-se um notável aumento entre 2016 e 2020.

Diante do exposto, pode-se observar, que há uma necessidade cada vez maior de se produzir materiais magnéticos à base de grafeno, para sua ampla aplicabilidade. É importante pensar em um método de síntese que seja viável, não somente em escala industrial, mas, ambientalmente seguro e sustentável. Esses critérios são atendidos utilizando o processo de esfoliação química em fase líquida do grafite. É um método flexível e potencialmente escalável para sintetizar folhas de grafeno com alta qualidade utilizando equipamentos simples.

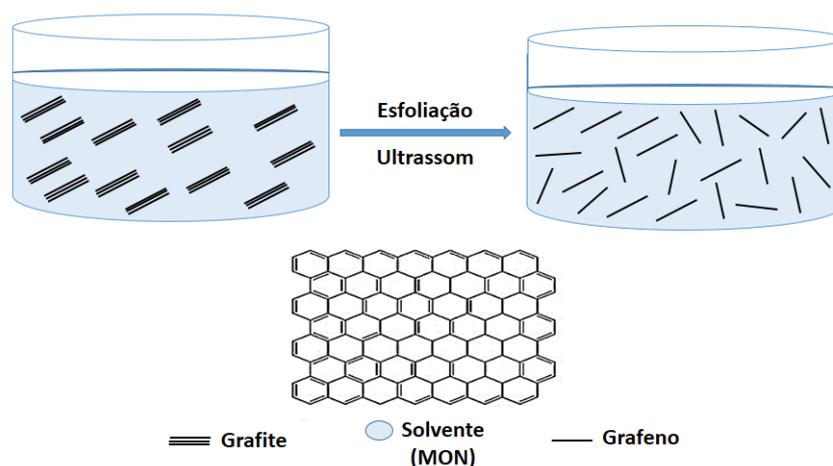
1.4. Síntese de Catalisadores Híbridos pelo método esfoliação química na fase líquida do grafite

1.4.1 Esfoliação Química em Fase Líquida do Grafite

O grafeno pode ser preparado por oxidação e esfoliação de grafite. A abordagem mais comum relatada na literatura envolve a oxidação de grafite seguida de esfoliação em água (método de Hummer) [97]. O produto resultante é o óxido de grafeno (GO) e, após redução, obtém-se o óxido de grafeno reduzido (rGO) [98], [99]. No entanto, este método apresenta limitações, pois exige o uso de reagentes tóxicos, é altamente exotérmico e acarreta defeitos estruturais. O desenvolvimento de métodos não oxidativos, seguros e sustentáveis, tornou-se uma necessidade à medida que esse campo progredia [100], [101], [102].

A esfoliação em fase líquida de grafite é considerada uma rota escalonável promissora para produção do grafeno. É baseada na suspensão do grafite em um solvente adequado e na aplicação de energia, por exemplo, ultrassônica ou força de cisalhamento, o que resulta na delaminação do grafite em folhas individuais, conforme a Figura 10 [103].

Figura 28 - Ilustração esquemática do método de síntese: via esfoliação química na fase líquida do grafite.



Fonte: Adaptado de Shi et al. [104] (Com permissão – ANEXO 5)

O papel do ultrassom na produção do grafeno é superar as forças de Van der Waals que ligam as camadas de grafite. A suspensão recebe a irradiação, criando pequenas bolhas, as quais crescem na região de pressão negativa na qual as ondas ultrassônicas se propagam longitudinalmente e são rapidamente fechadas na região de pressão positiva. Esse efeito de cavitação cria uma alta pressão instantânea acima de 100 MPa, afetando constantemente o grafite, fazendo com que a folha de grafite seja rapidamente esfoliada para formar grafeno com poucas ou únicas camadas [105].

Após a esfoliação, a interação solvente-grafeno precisa equilibrar as forças atrativas entre as folhas, para tal, é necessário o uso de solventes ideais que minimizam a tensão interfacial entre as folhas do grafeno e o líquido [106]. A Tabela 6, apresenta os diferentes solventes/surfactantes utilizados para esfoliação do grafite.

Tabela 6 - Diferentes solventes/surfactantes utilizados na esfoliação do grafite.

Método de esfoliação do grafite	Tipo de solvente/surfactante	Referência
Esfoliação ultrassônica direta em líquido	90% v/v 1,2-diclorobenzeno e 10% v/v isobutanol*	[107]
	Benzeno e hexafluorobenzeno*	[108]
	Água / acetona*	[109]
	Diclorobenzeno*	[110]
	Benzilamina*	[111]
	Polivinilpirrolidona#	[112]
	Clorofórmio e isopropanol*	[113]
	Naftaleno#	[114]
Técnicas supercríticas de microfluidização, homogeneização e cisalhamento	Metanol*	[115]
	Colato de sódio#	[116]

*Solvente; #surfactante.

Tasis et al. [107], relataram a esfoliação do grafite em misturas binárias. Eles concluíram que a mistura de 90% de 1,2-diclobenzeno e 10% de isobutanol

tem melhor rendimento de esfoliação do que solventes puros. Yi et al. [109], estudaram a esfoliação de grafite em uma mistura de água/acetona. Eles relataram que a ótima composição da mistura ocorre em uma fração de massa de acetona de $\pm 75\%$. Castarlenas et al. [115], prepararam o grafeno a partir da esfoliação do grafite utilizando metanol como solvente. Eles usaram o titanossilicato como aditivo e os métodos de análise revelaram a produção do grafeno livre de defeitos. O'Neill et al. [113], mostraram que a suspensão de grafeno com alta estabilidade e concentração coloidal pode ser obtida com solventes de baixo ponto de ebulição, como isopropanol e clorofórmio.

Nos trabalhos apresentados acima, houve uma "preocupação" de se obter um número maior de folhas de grafeno. Porém, não foi ponderado o tipo dos solventes utilizados, visto que a maioria deles são altamente tóxicos. Não se tem relato na literatura até o presente trabalho, do uso de água com elevado teor de matéria orgânica natural (MON) utilizada como solvente para síntese do híbrido de grafeno magnético [117].

A MON é uma mistura complexa de compostos orgânicos derivados das reações de síntese de micro-organismos durante a decomposição de animais e plantas. Consistem em compostos com estruturas químicas conhecidas, incluindo carboidratos, hidroxilas, aminoácidos e hidrocarbonetos [118].

As vantagens do uso de MON são: ampla disponibilidade, baixas concentrações de impurezas minerais e estreita similaridade entre as várias MON encontradas em diferentes regiões, o que pode ser benéfico para a reprodutibilidade do procedimento de síntese [119].

Nos últimos anos, alguns trabalhos foram feitos relatando o uso da MON na síntese de materiais. Por exemplo, Cruz et al. [120] sintetizaram o híbrido magnético ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$) à temperatura ambiente pela rota sol-gel para remoção de cromo de efluente industrial, na qual a água rica em MON atuou como um polímero para a síntese verde, onde os resultados demonstraram que a produção de um material tecnológico e seu emprego para remediação poderiam ser alcançadas de maneira ecologicamente sustentável. Cunha et al. [119] sintetizaram nanopartículas de alfa-alumina utilizando água rica em matéria orgânica natural, obtendo partículas com tamanho menores que 52 nm.

Portanto, o presente trabalho pode reduzir o impacto ambiental causado pelo efluente de produtos químicos, o que o tornará viável sobre as rotas de esfoliação química convencionais para a produção de folhas do híbrido de grafeno de alta qualidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar o híbrido de grafeno magnético e avaliar seu potencial catalítico na degradação do BPA via eletro-Fenton e oxidação eletroquímica.

2.2 Objetivos Específicos

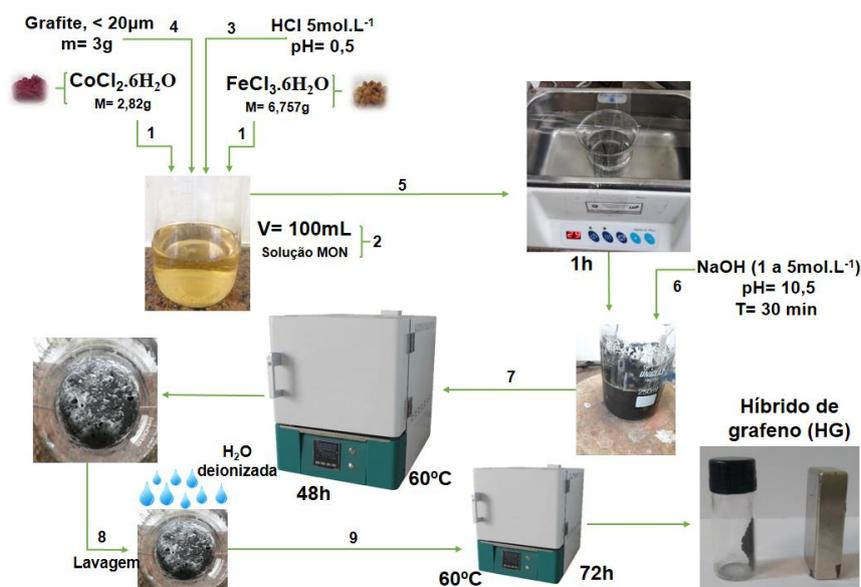
- Sintetizar o híbrido CoFe_2O_4 -Grafeno empregando água rica em matéria orgânica natural (MON);
- Avaliar o arranjo cristalino do material com a técnica difratometria de raios X (DRX), avaliar as estruturas de espécies orgânicas do material sintetizado com a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), analisar a morfologia do material sintetizado com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), avaliar a qualidade/número de folhas do grafeno com a técnica RAMAN e determinar a concentração de Fe e Co no híbrido com a técnica ICP-OES;
- Determinar a concentração de ferro e cobalto na solução eletrolítica com a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS);
- Otimizar a melhor condição para produção eletroquímica do peróxido de hidrogênio, via redução de oxigênio sobre o híbrido, variando a densidade de corrente e pH;
- Avaliar os efeitos das variáveis, pH, densidade de corrente, massa do catalisador e concentração do BPA na degradação do BPA;
- Avaliar o rendimento e potencial catalítico do híbrido sintetizado;
- Avaliar se a OE- H_2O_2 e o EF são uma alternativa viável para o tratamento do BPA.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese do Híbrido de Grafeno

O híbrido a base de grafeno foi sintetizado conforme o método relatado por Ful et al. [121] com algumas modificações, conforme Figura 11, a partir de grafite natural purificado adquirido na Sigma-Aldrich com tamanho médio de partícula $< 20 \mu\text{m}$. Para a produção do híbrido, dissolveram-se $28,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $67,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água rica em MON, sob agitação mecânica até a completa dissolução. O pH foi ajustado para 0,5 com solução aquosa de $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e, em seguida, o grafite foi disperso nessa solução, permanecendo também sob agitação constante até a completa dissolução. Em seguida a mistura foi transferida para o banho de ultrassom (Alpha 3L Plus), permanecendo sob agitação por 1h. Depois o meio foi basificado com solução aquosa de NaOH até atingir o pH 10,5 e foi mantido sob agitação orbital por 30 min. Logo após, o material foi seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h, lavado com água deionizada, seco novamente em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 72 h, e homogeneizado.

Figura 31 - Etapas da síntese do híbrido a base de grafeno. (1) solvente orgânico (MON), (5) banho de ultrassom, (6) formação da ferrita de cobalto e (7 e 9) secagem do material.



Fonte: Autoria Própria

3.2. Caracterização do Híbrido de Grafeno

3.2.1. Espectroscopia de Espalhamento RAMAN

O espectro Raman foi obtido no LabRam HR Evolution equipado com um detector CCD de 1600 x 200 (sinfonia; líquido N₂ resfriado), uma grade de 1800 L.mm⁻¹, um laser HeNe com um comprimento de onda de excitação de 633 nm (laser vermelho), filtro 50%, uma objetiva 100x e um orifício de detecção de 100 mm. O espectrômetro foi calibrado determinando a posição do número de onda da linha Raman de um substrato de silício a 520,8 cm⁻¹ antes da aquisição dos dados.

3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos em equipamento Varian, modelo 640 IR, instalado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários UFS. As amostras foram previamente secas sob vácuo 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 empregando-se o espectro da pastilha de KBr como *background*.

3.2.3 Difratometria de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro da Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, à temperatura ambiente, no modo de varredura contínua utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154\text{nm}$), operando no regime de 40kV/40mA, num intervalo de 10° a 85°, passo 0,026, tempo de análise 100s, com velocidade de 1° min⁻¹, localizado no Laboratório de Física - UFS, Campus Professor Alberto Carvalho.

A confirmação das estruturas cristalinas obtidas foi realizada empregando o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

O tamanho do cristalito foi estimado a partir da largura total na metade máxima dos picos de difração, usando a Equação de Scherrer [122].

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta_B}$$

onde K é o coeficiente de forma (neste trabalho, $K = 0,89$), λ é o comprimento de onda dos raios X ($\lambda = 0,154$ nm para o alvo de Cu), θ_B é a posição de pico (foram usados os três picos mais intensos), e $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ é a FWHM (largura à meia altura) do pico (B).

3.2.4. *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As análises foram realizadas pela equipe do LabMlc e para execução das referidas análises, realizaram-se os seguintes procedimentos, as amostras foram dispersas usando um limpador ultrassônico de baixa frequência por 15 min. Em seguida, uma alíquota do sobrenadante foi depositada na telinha (grid) de cobre recoberta com carbono. Após a secagem, as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, Thermo scientific, operando em 200 kV, localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução - LabMic, Instituto de Física - UFG. As imagens foram analisadas pelo software ImageJ para o cálculo do tamanho da partícula.

3.2.5. *Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)*

As concentrações dos metais ferro e cobalto no híbrido foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), com metodologia adaptada do EPA 3052 [123] usando potência de radiofrequência de 1,2 kW e vazão de gás de nebulização de 0,8 L min⁻¹, model E720, Agilent, Mulgrave, Austrália. O gás argônio foi utilizado como gás de nebulização e geração do plasma com pureza mínima de 99,9999% (White Martins, São Paulo, Brasil). A amostra passou por um processo de

digestão com 60 mg do catalisador, 0,70 mL de HNO₃ 65% (m/m, MERCK, Darmstadt, Alemanha), 1,35 mL de H₂O₂ (% m.m⁻¹, MERCK, Darmstadt, Alemanha) e 1,00 mL de HF 48% (m/m, MERCK, Darmstadt, Germany). Sendo submetidos ao aquecimento a uma temperatura de 180 °C por um tempo de 120 minutos, e adicionado 3,0 mL de uma solução de ácido bórico (H₃BO₃, Vectec, Rio de Janeiro, Brasil) 4% (m/v). Finalmente, as amostras foram diluídas a 15,0 mL com água ultrapura e em seguida feita a determinação dos constituintes inorgânicos por ICP-OES.

3.3 Preparo da Solução Estoque de BPA

A solubilidade do BPA em água está descrita na literatura como sendo 300 mg.L⁻¹ (conforme Tabela 1). No entanto, não foi possível solubilizar totalmente 25 mg de BPA em 250 mL de água imediatamente. Por essa razão, optou-se pela solubilização do padrão em água com auxílio banho de ultrassom por 1h para obtenção da solução estoque 100 mg.L⁻¹ de BPA, com pH aproximadamente 7. A solução foi preparada com água de alta pureza obtida de um sistema Millipore Milli-Q com resistividade = 18 MΩ cm a 25 °C.

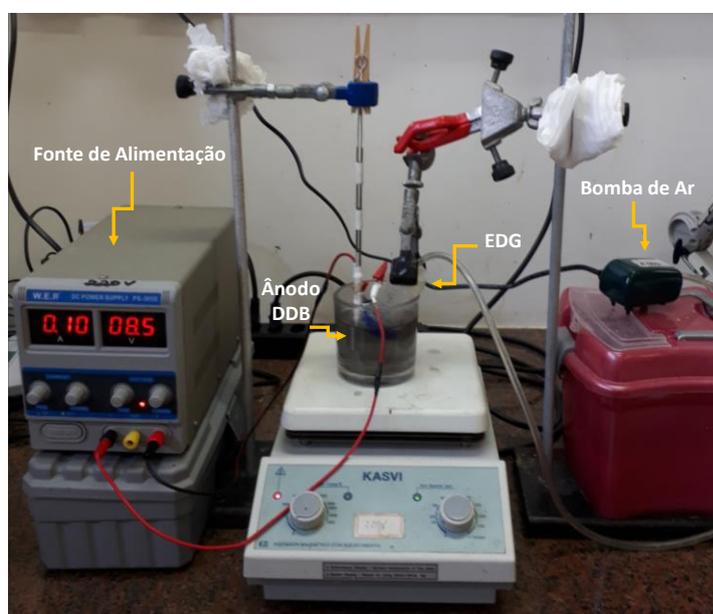
3.4 Experimentos Eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos (EF-HG e OE-H₂O₂), foram realizados em uma célula aberta monocompartimentada a 25 °C. O cátodo utilizado foi um eletrodo de difusão de gás (EDG, área de 3 cm²) de PVC no qual é injetado ar na parte superior de sua estrutura por uma bomba com fluxo de 1,2 L min⁻¹, adaptado de Dos Santos et al. [8], conforme Figura 12. A corrente aplicada é distribuída de forma homogênea na superfície da tela de carbono que está em contato a uma tela de níquel-cromo presente no interior do tubo, evitando o contato com a solução eletrolítica. Além disso, um fio de níquel-cromo serve de conexão entre o eletrodo imerso e a fonte de alimentação (W.E.P OS-305D). O

ânodo utilizado foi uma placa de DDB (área de 3 cm²) revestida nos dois lados com substrato de nióbio adquirido na Condias (Conductive Diamond Products), porém, um lado do ânodo foi isolado e a distância entre eles é de 1 cm.

Antes dos ensaios eletroquímicos, os eletrodos foram polarizados em 200 mL de H₂SO₄ 0,05 mol.L⁻¹ (volume da solução trabalho) e densidade de corrente de 33,3 mA cm⁻² durante 180min para remover as impurezas da superfície do ânodo e ativar o EDG.

Figura 34 - Imagem do reator eletroquímico usado para degradação do BPA.



Fonte: Autoria Própria

3.4.1. Eletrogeração do Peróxido de Hidrogênio

Diante da importância do H₂O₂ no processo de degradação, foi necessário o monitoramento da sua eletrogeração no meio reacional. Para isso, foram realizados testes eletrolíticos em 200 mL de água ultrapura e foram adicionados 1,4204 g de Na₂SO₄ (0,05 mol.L⁻¹) como eletrólito suporte, sob agitação com barra magnética a 700 rpm, densidade de corrente 16,7 e 33,3 mA cm⁻² em pH 3, 5 e 7.

3.4.2. Medidas Espectrofotométricas

Os testes de quantificação do H_2O_2 foram realizados conforme metodologia de Chai et al. [124]. Foi adicionado 0,5 mL da amostra a 5,0 mL da solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ $0,0024 \text{ mol.L}^{-1}$. Ao reagir com o peróxido de hidrogênio forma o complexo peroxomolibdato, que tem coloração amarela e absorve na faixa UV-Vis com capacidade de absorção máxima em 330 nm.

O espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-scientific Genesys 10UV) foi utilizado para determinar a concentração do H_2O_2 da solução em estudo. Foi realizada uma varredura entre no comprimento de onda (λ) de 344 nm com a solução H_2O_2 48 mg.L^{-1} . A curva de calibração foi realizada preparando um conjunto de soluções nas concentrações que variaram de 0 a 72 mg.L^{-1} .

3.4.3. Preparo da Solução de Molibdato de Amônio

Foi preparada uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ retirando uma alíquota de 14 mL do H_2SO_4 concentrado, transferindo-a para um balão de 500 mL e completando-se com água ultrapura. Em seguida, 150 mL do H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foram adicionados a 0,7415g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e mantido sob agitação até a completa solubilização. Logo após, a solução foi transferida para um balão de 250 mL e completada com a mesma solução de H_2SO_4 diluída.

3.4.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para determinar a presença do composto orgânico BPA em seu processo de degradação. A diminuição da concentração do contaminante foi monitorado em um cromatógrafo modelo Prominence, da marca Shimadzu, com detector espectrofotométrico com arranjo de diodos (DAD). Foi utilizada uma coluna Shim-Pack VP-ODS SHIMADZU (250 x 4,6 mm; $5 \mu\text{m}$) com coluna de guarda da mesma fase estacionária, software de gerenciamento LC Solution. As condições cromatográficas utilizadas foram: Tempo de análise de 30 min, Vazão 1 mL min^{-1}

¹, Volume de injeção 20 µL, Temperatura do forno 30°C, Fase móvel em modo gradiente, Condições do detector DAD - λ 286 nm. A Tabela 7 apresenta a proporção de água e acetonitrila no modo gradiente na determinação do BPA.

Tabela 7 - Programação da fase móvel no modo gradiente para determinação de BPA.

Tempo (min)	Acetonitrila (%)
0,01	25
0,5	60
14	70
17,6	80
25	100
30	25

3.4.5. Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

No presente trabalho, foram feitas determinações de carbono orgânico não purgável (COPN), visto a ausência de carbono inorgânico na amostra estudada. Desta forma, a mineralização foi determinada em um analisador de carbono marca Shimadzu (modelo TOC-V CPH) pelo método de oxidação catalítica por combustão a 680°C. Valores de COPN com uma precisão de ± 3,96% foram encontrados pela injeção de alíquota de 50 µL.

A eficiência de mineralização é dada pela Equação 15.

$$\text{Eficiência de mineralização (\%)} = \frac{(\text{COT}_i - \text{COT}_f)}{\text{COT}_i} \times 100 \quad (15)$$

Onde COT_i e COT_f representam o COT inicial da solução e o final em um dado tempo de reação (mg.L^{-1}), respectivamente.

3.4.6. Preparo das soluções para Curva de Calibração do COT

Preparação de soluções padrão de CT

Foi pesado 0,53125g de biftalato de potássio, que foi previamente aquecido a 105-120 °C por cerca de 1h e resfriado em um dessecador. Em seguida, dissolveu-se com água ultrapura (previamente aquecida para remoção do CO₂), transferindo para um balão volumétrico de 250 mL. A concentração de carbono na solução foi de 1000 mgC.L⁻¹ (1000 mgC.L⁻¹ = 1000 ppmC).

Preparação de soluções padrão de Cl

Para preparação da solução padrão de Cl, foi pesado 0,875 g de bicarbonato de sódio, que foi previamente seco por 2h e resfriado em um dessecador de sílica gel, e 1,1025 g de carbonato de sódio, previamente seco por 1h a 280-290 °C e resfriado em um dessecador. Em seguida, dissolveu-se com água ultrapura (previamente aquecida para remoção do CO₂), transferindo para um balão volumétrico de 250 mL.

3.4.7. Degradação e Mineralização do BPA em Amostra Sintética

Todos os experimentos foram realizados com 200 mL de solução de BPA com uma concentração inicial de 50 mg L⁻¹, em pH 3, 5 e 7. A eletrólise foi conduzida galvanostaticamente a 16,7 e 33,3 mA cm⁻², utilizando Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ como eletrólito suporte e 50 mg de HG (catalisador), em que foi comparado a oxidação eletroquímica com eletrogeração do peróxido de hidrogênio (EO-H₂O₂) com o processo eletro-Fenton heterogêneo (EF-GH). Durante o tratamento, os ensaios foram mantidos sob agitação mecânica constante a 700 rpm e retiradas alíquotas em tempos pré-determinados. Sendo 2 mL utilizados para o experimento de mineralização e 1mL para o experimento de degradação. O híbrido magnético foi separado do meio reacional com o auxílio de um ímã de neodímio.

3.4.8. *Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)*

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) foi utilizada para determinar a concentração de ferro e cobalto na solução eletrolítica, no final dos ensaios de mineralização. O equipamento, modelo AA-7000- SHIMADZU, está instalado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários - UFS.

3.4.9. *Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas (GC-MS)*

Os subprodutos formados durante a degradação foram determinados conforme metodologia de Poerschman et al. [125], utilizando um cromatógrafo a gás (GC-MS, Shimadzu - Quioto, Japão), modelo GC-2010Plus, acoplado ao espectrômetro de massas modelo TQ-8040, com injetor AOC5000Plus sob as condições cromatográficas de análise descritas na Tabela 8. Os dados foram adquiridos no modo de varredura na faixa de m/z de 40 a 550 Da, e corte do solvente feito a 5 min.

Tabela 8 - Condições de análise para determinação dos intermediários do processo de degradação do BPA.

Parâmetros	Condições instrumentais
Coluna	SH-RTX–5SIL MS (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano)
Dimensões da coluna	30 m x 0,25 mm x 0,25 µm espessura do filme
Programação do forno	50 °C (3 min); 5 °C min ⁻¹ até 200 °C; 1 °C min ⁻¹ até 210 °C; 20 °C min ⁻¹ até 280 °C (3 min)
Gás de arraste e vazão	Hélio / 1 mL min ⁻¹
Volume de injeção/<i>Split</i>	1 µL / 1:20 (<i>Split</i>)
Temperatura do injetor	270 °C
Temperatura da interface	280 °C
Temperatura da fonte de íons	200 °C
Ionização por elétrons	70 eV
Tempo de análise	49,5 min

As amostras foram derivatizadas com N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) como agente derivatizante e 20 µL de BSTFA foram adicionados a 180 µL da solução com os analitos ressuspendidos em acetato de etila contida em um *insert*. A solução resultante foi agitada por 15 segundos, mantida hermeticamente fechada e submetida a um banho de areia a 60 °C durante 30 min. Em seguida a solução foi submetida a análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas.

3.5 Consumo Energético

É de fundamental importância saber o consumo energético (CE) de um processo, em um dado tempo, com uma densidade de corrente, expressando a quantidade do consumo de energia por volume tratado (kWh m⁻³), a fim de mostrar o presente processo como uma alternativa viável em termos econômicos. O CE foi calculado conforme Equação 16 [126].

$$\text{Consumo de energia (kWh (gTOC)}^{-1}) = \frac{IVT}{(\Delta\text{COT}) \cdot V_s} \quad (16)$$

Onde I é a corrente média aplicada (A), V é a voltagem média da célula (V), T é o tempo de eletrólise (h), ΔCOT é a redução experimental correspondente de COT (em mg.L⁻¹) e V_s é o volume da solução (dm³).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

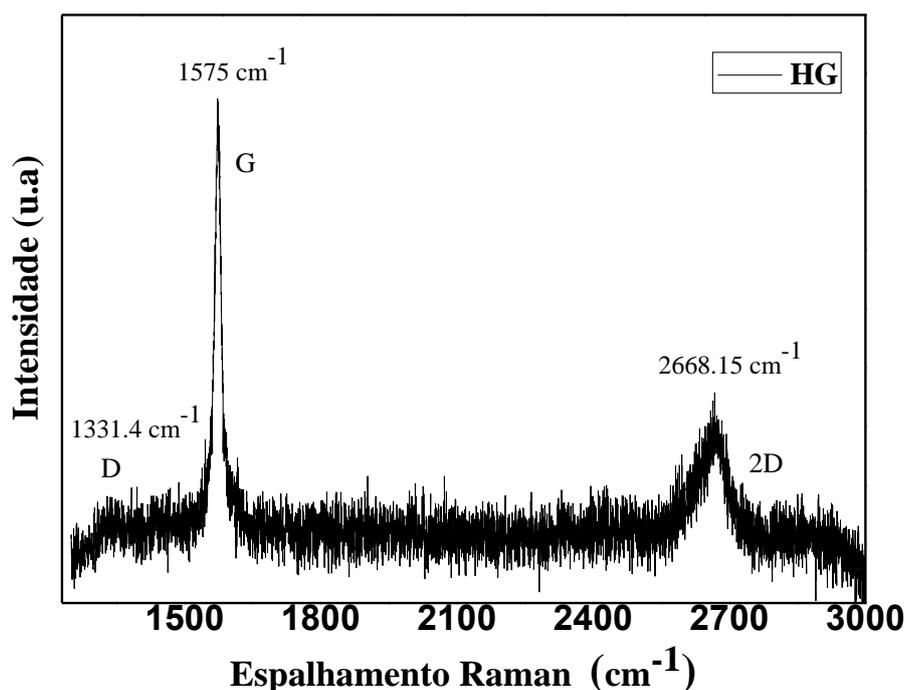
4.1 Caracterização do Nano Híbrido Magnético à base de grafeno e Ferrita de Cobalto

4.1.1. Espectroscopia de Espalhamento RAMAN

A espectroscopia Raman é uma das técnicas utilizadas para medir o grau de ordem ou desordem na estrutura cristalina de um material. Os alótropos de carbono revelam suas impressões principalmente pelos valores das bandas D, G e 2D. A banda D está relacionada à presença de qualquer desordem em arranjos atômicos, defeitos estruturais ou nas bordas da camada gráfitica. A banda G está relacionada à caracterização do grafite cristalino em grande quantidade como resultado do alongamento da ligação no plano dos átomos de carbono. A banda 2D ou G', quase o dobro da frequência da banda D, se origina do processo de espalhamento Raman de segunda ordem [127].

A Figura 13 mostra o espectro Raman do híbrido de grafeno. Nota-se a banda D com baixíssima intensidade em $1331,42 \text{ cm}^{-1}$, evidenciando a ausência de defeitos estruturais após a aplicação ultrassônica por 1h. Verificou-se também uma banda G com alta intensidade em 1577 cm^{-1} , de modo que, a razão de intensidade da banda D para a banda G ($r = I_D/I_G$) foi 0,069, significativamente menor do que os valores relatados na literatura (1,78) [128], (0,75) [129], (0,5) [130]. Esse resultado indica a ausência de defeitos sp^3 localizados dentro da rede de carbono sp^2 após a esfoliação [131], o que corrobora um material com altas propriedades elétricas [130], [132].

Figura 37 - Espectro RAMAN do híbrido de grafeno (HG).



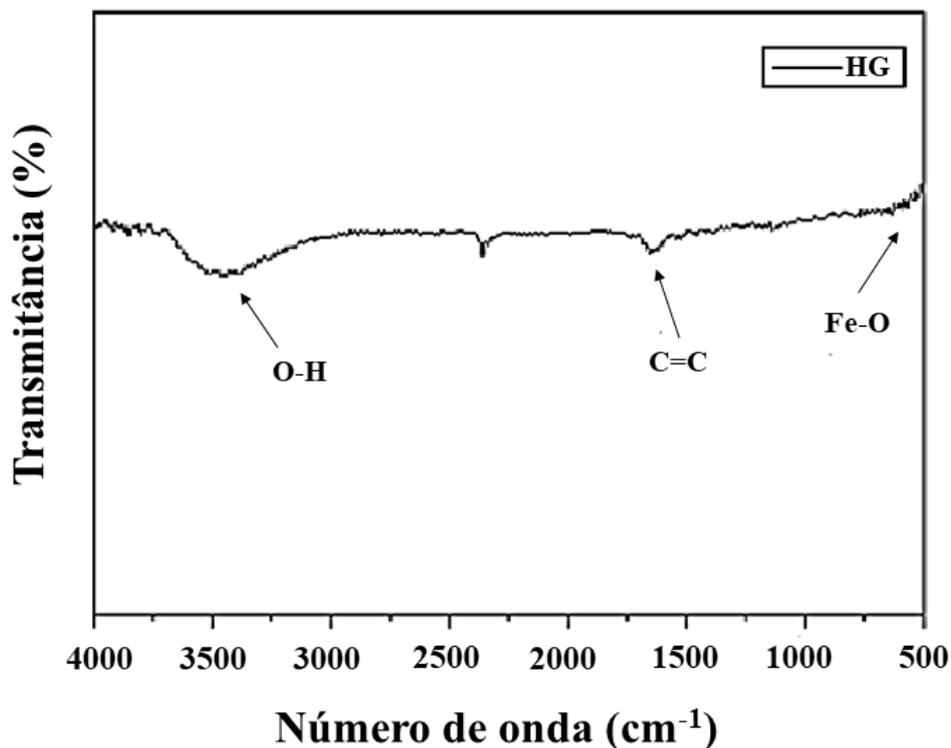
Além disso, uma banda 2D ampla em $2668,15 \text{ cm}^{-1}$ é observada, onde ela é muito sensível à ordem de empilhamento das folhas de grafeno, bem como, ao número de camadas, e mostra uma forma mais ampliada com um número crescente de camadas de grafeno [131]. O número de camadas de grafeno pode ser calculado pela seguinte fórmula: $\text{FWHM}(2D) = (-45(1/N) + 88) [\text{cm}^{-1}]$, onde $\text{FWHM}(2D)$ refere-se à largura total na metade máxima do pico 2D e N é o

número de camadas de grafeno [133]. O valor de FWHM (2D) para o GH foi 73, sendo assim, o material possui 3 camadas. Esse comportamento também foi observado por Wu et al. [134] que sintetizaram o grafeno partindo do grafite por meio do processo assistido por micro-ondas em duas etapas, obtendo um número ≤ 5 camadas.

4.1.2. Espectroscopia de Absorção da Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para identificar os grupos funcionais na estrutura da molécula, com algumas informações, entre elas: estrutura, dinâmica das ligações, ambiente químico, entre outras.

No espectro da Figura 14, observou-se no híbrido de grafeno e ferrita de cobalto uma banda intensa em 3332 cm^{-1} , atribuída a ligação O-H, um indicativo da presença de água. A banda em 1642 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento das ligações C=C [135], indicativo de grupos aromáticos presentes tanto na composição da MON quanto no grafeno, que é estruturalmente composto por átomos de carbono sp^2 . Uma banda de absorção em torno de 589 cm^{-1} atribuída à ligação Fe-O [135], particularidade das ferritas [136], que podem proporcionar propriedades magnéticas/adsorventes/catalíticas diferenciadas para o material em estudo (Figura 18). Possibilitando não somente a separação, como também a reutilização do catalisador em outros processos, visto que, a separação do catalisador do meio reacional, de maneira fácil e efetiva, tem sido um desafio para muitos pesquisadores. Esses dados corroboram os dados do Raman, evidenciando a presença do grafeno na estrutura do híbrido.

Figura 40 - Espectro de FTIR do híbrido de grafeno (HG) em KBr.

4.1.3. Difratometria de Raios X (DRX)

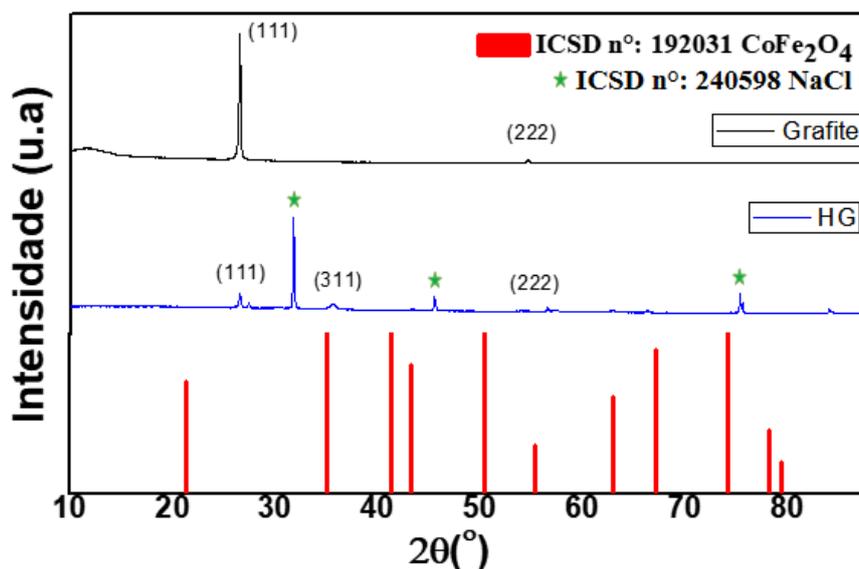
A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para investigar a cristalização durante a síntese. A Figura 15 mostra os padrões de DRX das amostras ferrita de cobalto, híbrido de grafeno (HG) e grafite, respectivamente.

Dois picos de difração – (111) e (222) podem ser observados nos difratogramas do HG e do grafite, evidenciando que as folhas de grafeno são preparadas com a mesma rede gráfitica pelo método de síntese deste trabalho, ao contrário dos métodos de esfoliação química da literatura, nos quais a posição de pico das amostras esfoliadas é alterada significativamente, indicando a introdução de grupos funcionais contendo oxigênio [137], [138]. Desta forma, comprova-se que os grupos orgânicos presentes na MON ficaram sobre a superfície do grafeno, bem como a CoFe_2O_4 , não alterando a estrutura gráfitica do material de partida.

Além disso, observou-se uma diminuição significativa na intensidade do pico do grafite no híbrido, este comportamento também verificado por Liu et al. [139], Wu et al. [134], Hadi et al. [138] e Wang et al. [140] mostrando que a

delaminação do material de partida foi bem sucedida com tamanho médio de cristalito em torno de 0,83 nm.

Figura 43 - Padrões de difração de raios X do grafite, híbrido de grafeno (HG) e padrão ICSD CoFe_2O_4 .



No difratograma de HG constatou-se também que o ângulo de Bragg, de 2θ em aproximadamente, 36° - (311) não corresponde bem aos dados do padrão disponível na base de dados ICSD, referente a ferrita de cobalto. Esse resultado decorreu, possivelmente, em função da distância entre os planos cristalinos, a qual é determinada pela lei de Bragg ($n\lambda=2d.\text{sen}\Theta$) e depende do tamanho do cristalito. Quanto menor a distância interplanar, maior é a modificação na posição angular (Θ) [141], [142], justificando a alteração do pico de difração em 36° .

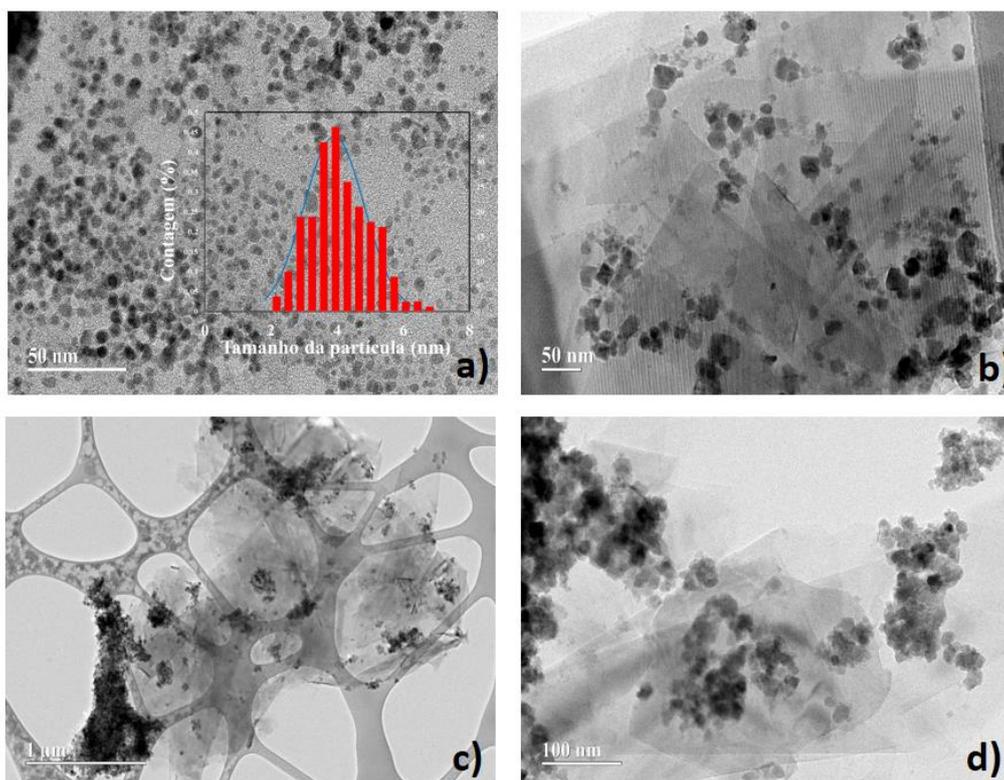
Nota-se um pico intenso em aproximadamente $31,7^\circ$, que está em concordância com o padrão disponível na base de dados ICSD, referente ao cloreto de sódio, oriundo da utilização do hidróxido de sódio e ácido clorídrico nas etapas de obtenção do híbrido. A presença do NaCl não comprometeu as propriedades magnéticas do material (Figura 18).

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão as imagens são formadas pela interferência entre os elétrons transmitidos e espalhados pela amostra, e é utilizada para investigar a formação micro e nanoestrutural dos materiais, fornecendo o conjunto de dimensões. O software utilizado para o cálculo do tamanho de partícula leva em conta o ângulo e diâmetro dela.

A Figura 16 ilustra as imagens do TEM em diferentes magnificações. A morfologia do híbrido pode ser observada nas Figuras 16b, 16c e 16d, e nota-se que as folhas de grafeno são transparentes mesmo estando empilhadas. Tal aspecto é decorrente da estrutura gráfica de poucas camadas, corroborando os dados do RAMAN. As camadas são totalmente esfoliadas e esféricas, ancoradas com nanopartículas de CoFe_2O_4 , distribuídas aleatoriamente na superfície e nas bordas das folhas de grafeno, confirmando a obtenção do híbrido [121]. O tamanho da partícula foi calculado considerando um total de 214 esferas. A Figura 16a mostra sua distribuição que está entre 2 e 7 nm, possuindo um tamanho médio de partícula igual a $4,0 \pm 0,9$ nm.

Figura 46 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do híbrido de grafeno.



As técnicas de DRX e TEM forneceram a dimensão nanométrica do material sintetizado através dos tamanhos de cristalito e partícula, respectivamente. Os valores não coincidiram pelo fato de que uma partícula pode ser monocristalina ou policristalina. Segundo Cullity [143], quando o tamanho entre cristalito e partícula não forem escalonáveis, é necessário analisar que, se o tamanho do cristalito for menor que o da partícula, possivelmente a partícula contém mais de um cristalito e, portanto, é policristalina. É o caso do presente trabalho, em que o cristalito (0,83 nm) é menor que a partícula (4,0 nm).

A Tabela 9 apresenta um comparativo do conjunto de dimensões do material sintetizado neste trabalho com os da literatura, bem como algumas condições de síntese.

Tabela 9 - Comparativo das dimensões e condições de síntese.

Híbrido	Solvente	Temperatura (°C)	Tamanho de partícula (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Ref.
CoFe ₂ O ₄ -grafeno	Etanol	60	7,00	5,53	[121]
ZnFe ₂ O ₄ -rGO	Etileno glicol	200	62,0	30,0	[144]
NiFe ₂ O ₄ -rGO	Etileno glicol	200	40,0	-	[144]
MnFe ₂ O ₄ -rGO	H ₂ SO ₄	160	31,3	31,5	[145]
MgFe ₂ O ₄ -rGO	H ₂ SO ₄	160	39,3	39,0	[145]
MgFe ₂ O ₄ -grafeno	H ₂ SO ₄	200	150	15,0	[146]
CoFe ₂ O ₄ -grafeno	MON	60	4,00	0,83	Presente trabalho

Fu et al. [121] obtiveram o nanocompósito de CoFe₂O₄-grafeno, com a tradicional metodologia de Hummers, utilizando etanol como solvente a 60 °C, com tamanhos de partícula e cristalito iguais a 7 e 5,53 nm, respectivamente. Suresh et al. [144] sintetizaram o óxido de grafeno reduzido com ferrita de níquel e zinco pelo método tradicional de Hummers com o solvente etileno glicol para oxidação do pó de grafite à 200 °C, obtendo um material policristalino com tamanhos de partícula e cristalito iguais a 62 e 30 nm, respectivamente. Também por esse método, Sakho et al. [145] obtiveram híbridos de grafeno

monocristalinos com tamanhos de partícula e cristalito iguais a 31,3 e 31,5 nm, respectivamente, para MnFe_2O_4 -rGO e 39,3 e 39 nm para MgFe_2O_4 -rGO. Chella et al. [146] obtiveram o MgFe_2O_4 -grafeno, por um processo solvotérmico, de acordo com o método de Hummers modificado e usaram como solvente oxidativo o H_2SO_4 e etileno glicol como agente redutor a 200°C , obtendo tamanho de partícula e cristalito de 150 e 15 nm, respectivamente.

Diante disso, o presente estudo destaca-se na literatura, com a formação do híbrido CoFe_2O_4 -grafeno, policristalino, por uma rota de síntese que envolve solvente natural, a água com alto teor de matéria orgânica natural, e à branda temperatura.

4.2.5. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplada Indutivamente (ICPO-ES)

Na Tabela 10 estão mostradas as médias das concentrações de Co e Fe, e os respectivos valores de desvio padrão relativo (RSD), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ). A quantidade de íons cobalto e ferro no HG foi cerca de $230,20 \pm 4,57$ e $351,55 \pm 1,16 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Como visto nas imagens de TEM, estão distribuídos sobre a superfície das folhas de grafeno.

Tabela 10 - Concentração, LOD, LOQ e RSD de Co, Fe no híbrido de grafeno por ICP OES.

Elemento (nm)	Concentração (mg.L^{-1})	LOD (mg.L^{-1})	LOQ (mg.L^{-1})	RSD (%)
Co (228,62)	$230,20 \pm 4,57$	0,01	0,026	1,99
Fe (238,20)	$351,55 \pm 1,16$	0,018	0,06	0,33

Resultados expressos em média \pm desvio padrão, (n=3);

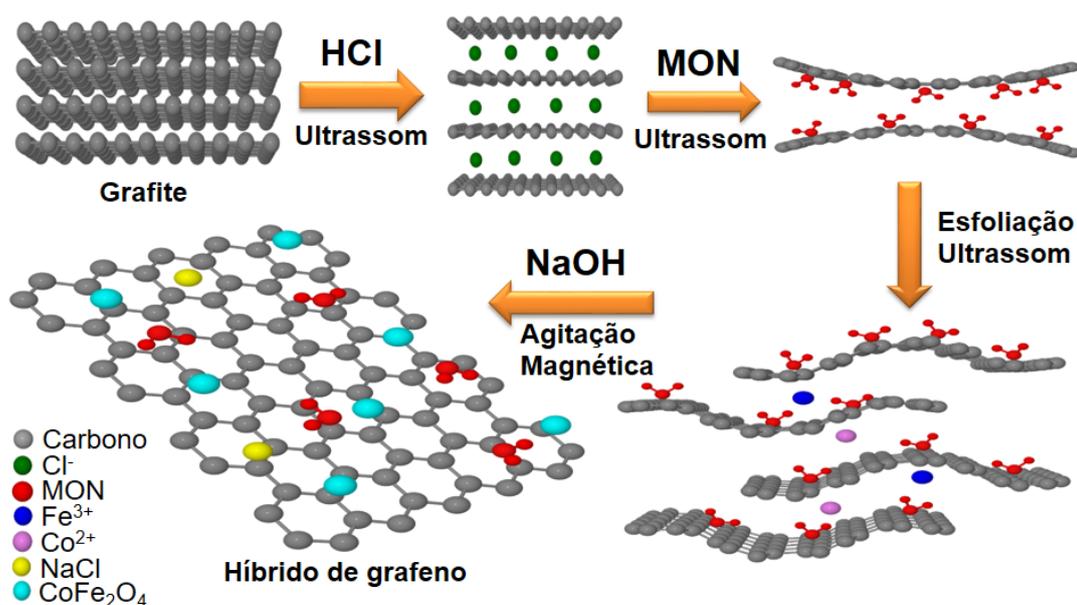
Desvio padrão relativo (RSD); Comprimento de onda do equipamento (nm).

Desta forma, a Figura 17 mostra de forma esquemática o possível mecanismo de formação do híbrido de grafeno. Na primeira etapa, o ácido clorídrico foi usado para preparar o composto de intercalação de grafite juntamente com a água rica em NOM. Em seguida, a solução fora irradiada por ultrassom, que tem o papel de superar as forças de Van der Waals que ligam as

camadas de grafite, em decorrência da formação, crescimento e trinca de microbolhas [105].

Os grupos orgânicos presentes na água rica em MON, tais como carboxilas, hidroxilas, ficam na superfície das folhas do grafeno, impedindo que elas voltem a se unir, tornando o grafeno carregado negativamente. Logo após, os cátions de Fe^{3+} e Co^{2+} provenientes dos sais de ferro e cobalto, se ligam à superfície com carga negativa por meio de interação eletrostática, servindo como locais de nucleação. O meio basicificado com NaOH serviu de formação *in situ* das nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) sobre a superfície das folhas do grafeno, resultando em um material híbrido.

Figura 49 - Ilustração esquemática do possível mecanismo da esfoliação em fase líquida assistida por ultrassom para preparação do híbrido de grafeno.



Fonte: Adaptado de Wu et al. [134] (Com permissão – ANEXO 6)

De forma semelhante Bai et al. [147] sintetizaram RGO- MFe_2O_4 (M= Mn, Zn, Co, Ni) partindo do óxido de grafeno, onde alguns cátions Fe^{3+} e M^{2+} se ligaram a superfície com carga negativa do óxido de grafeno por meio da interação eletrostática. Isso é possível porque o óxido de grafeno contém grupos funcionais de oxigênio abundantes, como grupos carboxila, hidroxila, entre

outros, que o torna carregado negativamente [84]. Dessa forma, acredita-se que a água rica em MON com seus grupos funcionais oxigenados tornam a superfície do grafeno carregada negativamente, possibilitando à atração dos íons metálicos e posteriormente formação do híbrido.

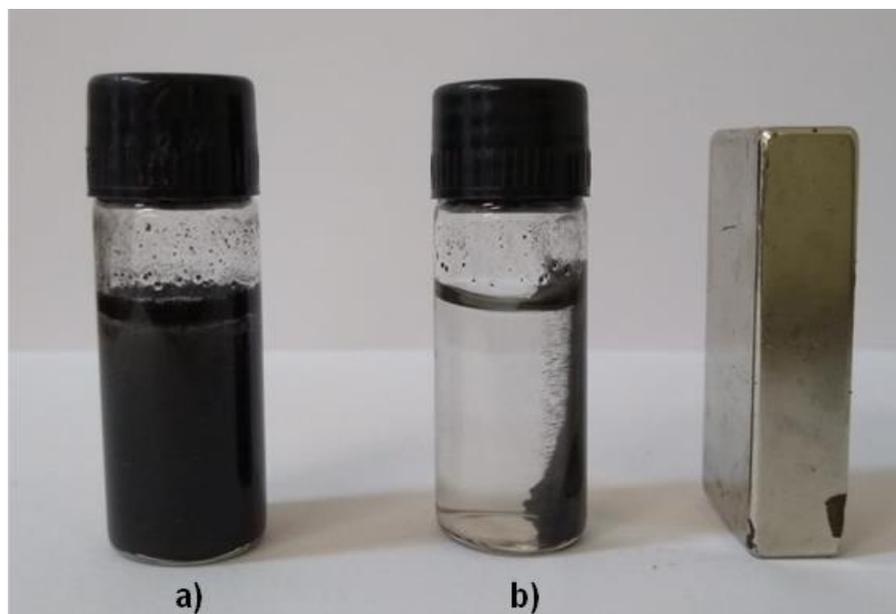
Uma vez o material sintetizado, e caracterizado, foi feito o cálculo de rendimento do híbrido de grafeno através da relação mássica entre o grafeno e seus precursores, conforme a Equação 17.

$$\text{Rendimento do grafeno (\% m/m)} = \frac{m_{\text{Grafeno}}}{m_{\text{Precursores}}} \times 100 \quad (17)$$

Em que m_{Grafeno} é a massa obtida na produção do HG e $m_{\text{Precursores}}$ é o somatório das massas dos reagentes utilizados para produção do material. A Equação 17 indica um rendimento do HG de 89,7%. Apresentando dessa forma alto potencial para aplicação em escala industrial, visto que foi obtido um bom rendimento utilizando precursores eco amigáveis para sua formulação. Além do alto rendimento, a magnetização do material também é um atrativo à escala industrial.

A Figura 18 mostra a magnetização do híbrido sintetizado à temperatura ambiente quando submetido a um campo magnético. Na Figura 18(a) o híbrido está disperso em água e a Figura 18(b) ilustra o efeito do campo magnético com a utilização de um ímã de neodímio, demonstrando que as nanopartículas foram efetivamente separadas da solução, devido à natureza ferromagnética da CoFe_2O_4 , característica que pode proporcionar não somente a separação, como também a reutilização do catalisador em outros processos.

Figura 52 - Magnetização do HG sintetizado à temperatura ambiente: em (a) disperso em água e em (b) separado da solução quando submetido a um campo magnético.



Fonte: Autoria Própria

A separação do catalisador do meio reacional, de maneira fácil e efetiva, tem sido um desafio para muitos pesquisadores. Alguns trabalhos se concentram no uso de revestimento convencional, como sílica coloidal, partículas catalíticas imobilizadas em substratos, com a finalidade de impedir que sejam liberados em ambiente aquosos [148]. No entanto essa abordagem promove uma progressiva diminuição da atividade catalítica por conta da formação de camadas de passivação nos catalisadores (ou seja, incrustação e desativação), acarretando na substituição do revestimento [149].

Segundo Yang et al. [149] o suporte aos catalisadores de Fe-Co em materiais magnéticos podem fornecer uma solução satisfatória para esse problema, pois são relativamente mais fáceis de se separarem em comparação à abordagem de revestimento convencional. Sendo assim, é de suma importância o desenvolvimento de materiais híbridos com propriedades magnéticas para diversos fins como para remediação ambiental.

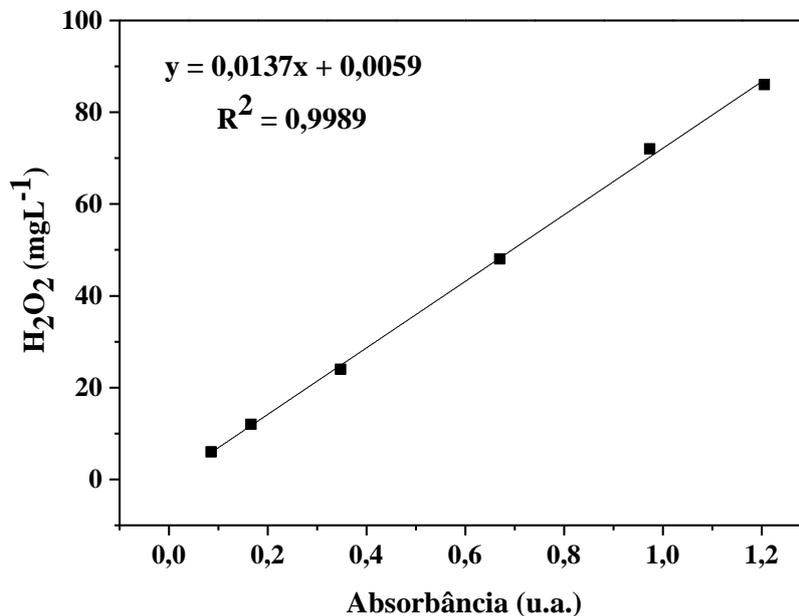
4.2 Experimentos Catalíticos

4.2.1. Eletrogeração do Peróxido de Hidrogênio

O desempenho do processo eletrólise-Fenton heterogêneo depende da produção de peróxido de hidrogênio. Sendo assim, é importante trabalhar em um sistema que esteja gerando eficientemente H_2O_2 *in situ*.

A Figura 19 apresenta a curva de calibração da quantificação de peróxido de hidrogênio, a qual foi feita em triplicata apresentando a seguinte equação da reta: $y = 0,0137x + 0,0059$ e coeficiente de determinação (R^2) igual 0,9989. Tendo como coeficiente de correlação 0,9994, atendendo a recomendação da ANVISA (166/2019) [30], confirmando que o método foi linear na faixa de trabalho.

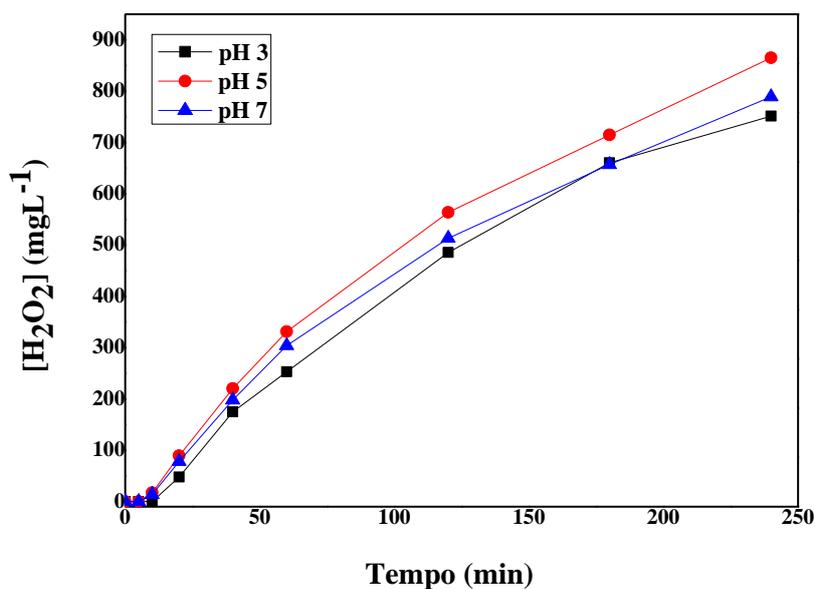
Figura 55 - Curva de calibração de determinação do H_2O_2 (0 – 72 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), comprimentos de onda (λ) de 344nm.



O estudo do efeito do pH na geração do H_2O_2 está apresentado na Figura 20. Foi comprovado que em todos os valores de pH; houve uma considerável produção de peróxido de hidrogênio no tempo de 240 min.

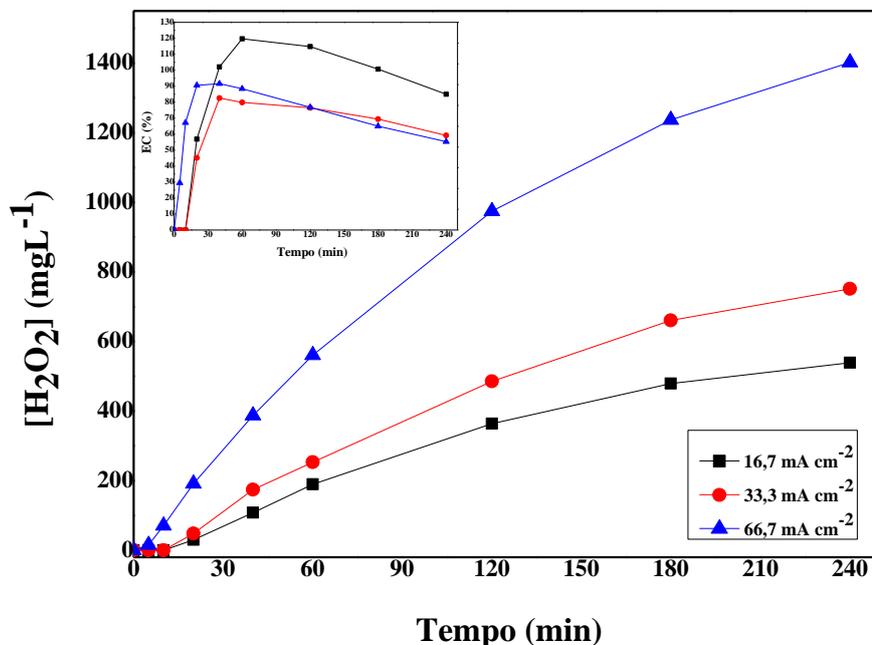
É possível observar que não houve variação significativa na concentração do H_2O_2 em valores iniciais de pH 3, 5 e 7. Dessa forma, optou-se por realizar o ensaio no pH 3 por ser a condição mais definida na literatura nos processos eletro-Fenton [150], [151], [152].

Figura 58 - Efeito do pH na eletrogeração do H_2O_2 . Condições experimentais: cátodo EDG, 200 mL de solução Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, fluxo de ar $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, densidade de corrente $33,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 25°C .



Os efeitos da densidade da corrente na geração do H_2O_2 foram estudados (Figura 21) e, verificou-se um crescimento exponencial com o aumento da densidade de corrente, atingindo após 60 min, valores de $364,1$, $485,3$ e $974,3 \text{ mg L}^{-1}$ a $16,7$, $33,3$ e $66,7 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente.

Figura 61 - Efeito da densidade de corrente na geração de H_2O_2 no EDG. Condições: 200 mL de solução com Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 3, fluxo de ar $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Inserir: Eficiência da densidade de corrente na produção do H_2O_2 em condições similares.



Estes resultados demonstram que o eletrodo de difusão de gás (EDG) (auto-fabricado) é um cátodo adequado e eficiente para a produção do H_2O_2 . Entretanto, a eficiência de corrente (EC) diminuiu com o aumento das densidades de corrente citadas acima, alcançando ao final de 240 min, cerca de 85%, 60% e 55%, respectivamente. Isto, em decorrência da limitação da formação do H_2O_2 , oriundo pela aceleração contínua de reações parasitárias, favorecendo a eletrólise do cátodo (Equação 18), bem como a redução do H_2O_2 formando o radical hidroperoxil (Equação 19). No entanto, o EDG demonstrou notáveis vantagens tanto na taxa de produção do peróxido de hidrogênio ($11,4 \text{ mM h}^{-1}$) quanto na (EC) (85%), comparando-o com outros materiais catódicos, como grafite ou óxido de grafeno reduzido [152], [151].



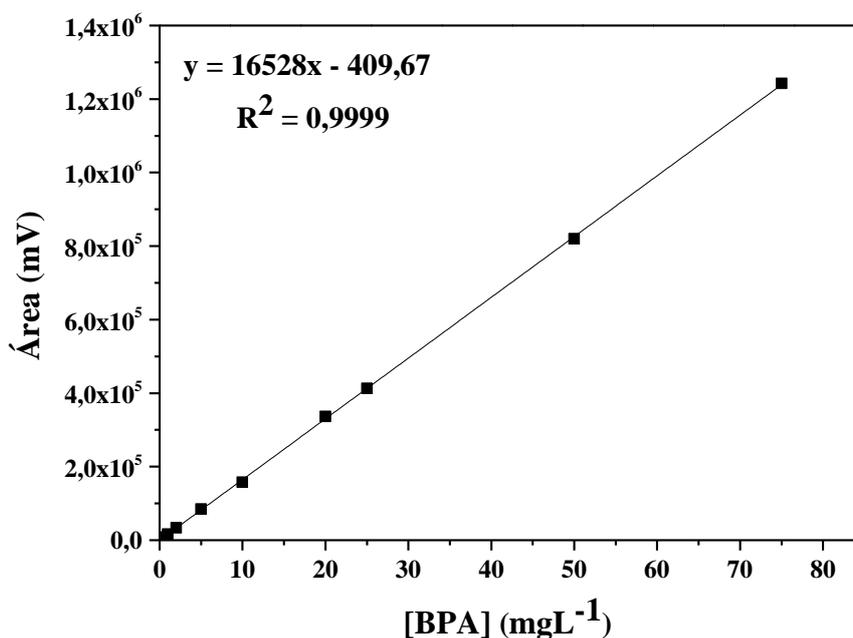


4.2.2. Degradação e Mineralização do BPA em Amostra Sintética

As análises de cromatografia líquida de alta eficiência permitiram avaliar as concentrações em nível traço do composto orgânico BPA em seu processo de degradação ao decorrer do tempo de tratamento.

A Figura 22 apresenta a curva analítica para a quantificação do BPA, usando CLAE, realizada em triplicata com a seguinte equação da reta: $y = 16528x - 409,67$, e coeficiente de determinação $R^2 = 0,9999$. Tendo como coeficiente de correlação 0,9999, que atende a recomendação da ANVISA (166/2019) [30], confirmando que o método foi linear na faixa de trabalho.

Figura 64 - Curva analítica do BPA (0,5 – 75 mg.L⁻¹), detector (DAD - λ 286 nm) utilizando modo gradiente de análise com fase móvel água/acetonitrila a 30°C.



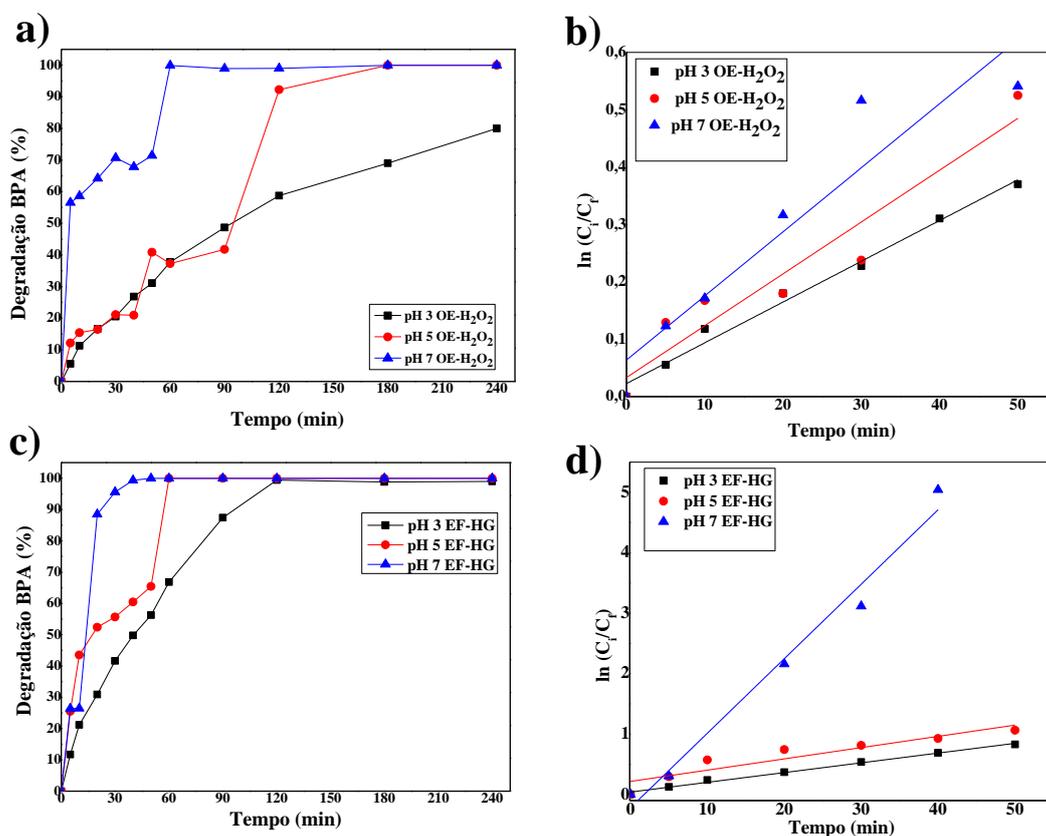
Os testes de degradação e mineralização foram realizados variando alguns parâmetros, entre eles: pH, densidade de corrente, massa do catalisador e concentração do contaminante. Inicialmente, variou-se o pH, pois sabe-se que, é um parâmetro de controle importante para o sistema eletroquímico [153].

4.2.3. Efeito do pH

O comportamento de degradação do BPA (50 mg L^{-1}) foi comparado entre o processo OE-H₂O₂ (Figura 23a) e EF-HG (Figura 23c) em diferentes valores de pH (3-7) para investigar o seu efeito.

Observou-se que o aumento da degradação do BPA ocorreu com o crescimento inicial do pH na solução, sendo que nos primeiros minutos de reação, a eficiência da OE-H₂O₂ foi inferior ao EF-HG e, aos 50 min atingiu a taxa de 31,0%, 40,8% e 71,4% em pH 3, 5 e 7, respectivamente, enquanto o EF-GH alcançou 56,3%, 65,4% e 99,9%. As Figuras (23b e 23d) mostram que a degradação do BPA leva a uma cinética de pseudo-primeira ordem, com o aumento dos valores de k_1 $0,0071 \text{ min}^{-1}$, $0,0090 \text{ min}^{-1}$ e $0,01010 \text{ min}^{-1}$ em pH 3, 5 e 7, respectivamente para o processo OE-H₂O₂, sendo inferior ao EF-HG, que atingiu valores de k_1 $0,01613 \text{ min}^{-1}$, $0,01863 \text{ min}^{-1}$ e $0,1233 \text{ min}^{-1}$, sendo duas vezes mais rápido frente à OE-H₂O₂. Esse desempenho também foi observado por Sharma et al. [154] e Ding et al. [155], indicando que a elevação do pH otimiza a degradação do BPA devido à desprotonação da molécula, visto que a primeira desprotonação ocorre em torno de pH 7 e a segunda em pH 9.

Figura 67 - Efeito do pH na eficiência de degradação (a, c) e cinética de reação (b, d) do BPA (50 mgL^{-1}), com HG (50 mg) a uma densidade de corrente de $33,3 \text{ mA.cm}^{-2}$, contendo $200 \text{ mL } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , tratada por OE- H_2O_2 com DDB/EDG (a,b) e EF-HG com DDB/EDG.



Comparando-se esses resultados a alguns dados reportados na literatura apresentados na Tabela 11, é perceptível que o híbrido produzido neste trabalho demonstra um ótimo desempenho catalítico, visto a total degradação do BPA em um curto tempo em alta concentração enquanto os estudos citados avaliaram em baixas concentrações.

Tabela 11 - Diferentes condições de degradação do BPA.

Catalisador	Conc. inicial (mg.L⁻¹)	pH	Tempo (min)	Taxa de degradação (%)	Ref.
Grafeno-nanotubos-TiO ₂ (TPGBM)	5,00	3,00	30,0	97,0	[156]
Trametes versicolor	25,0	4,00	360	97,0	[157]
Eletrodo - aerogel de grafeno dopado com boro	10,0	3,00	60,0	99,6	[158]
CoFe ₂ O ₄ -Grafeno	50,0	7,00	50,0	100	Presente trabalho

Fang et al. [156] avaliaram o potencial catalítico de macroestrutura baseada em grafeno com pilares de nanotubos de TiO₂, via fotocatalise, obtendo uma taxa de remoção de 97% do BPA (5 mg.L⁻¹) ao longo de 30 min no sistema de reação, em lote, em pH 3.

Wu et al. [158] sintetizaram aerogel de grafeno dopado com boro como eletrodo para degradação do BPA (10 mg.L⁻¹) pelo método eletroquímico, alcançando um percentual de remoção de 99,6%, em 60 min no pH 3.

Enquanto que, no presente trabalho por eletro-Fenton heterogêneo alcançou-se a taxa de degradação de 100% de BPA 50 mg.L⁻¹ em 60 min no pH 7. Evidenciando um ótimo desempenho catalítico do híbrido.

A propensão de mineralização do BPA também foi estudada nos dois processos. Foi possível notar logo nas primeiras horas, a eficácia do catalisador, evidenciando o efeito sinérgico na produção dos radicais hidroxila provenientes da reação de Fenton e da superfície do ânodo DDB. Ao final da eletrólise, em 7 h, a remoção do COT nos valores de pH 3, 5 e 7 foi: 53%, 55% e 58% para OE-H₂O₂ (Figura 24a) e 51%, 76% e 79% para EF-HG (Figura 24b), respectivamente. Valores finais de pH entre 4,2 e 4,3 (Figura 25) quando a

eletrólise foi realizada em pH inicial 7,07 atesta sobre a formação de subprodutos ácidos, formados pela ruptura dos anéis aromáticos do BPA [159].

Figura 70 - Efeito do pH na mineralização do BPA (50 mg.L⁻¹), com HG (50 mg) a uma densidade de corrente de 33,3 mA.cm⁻², contendo 200 mL 0,05 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, tratada por OE-H₂O₂ com DDB/EDG (a) e EF-HG com DDB/EDG (b) a 25 °C.

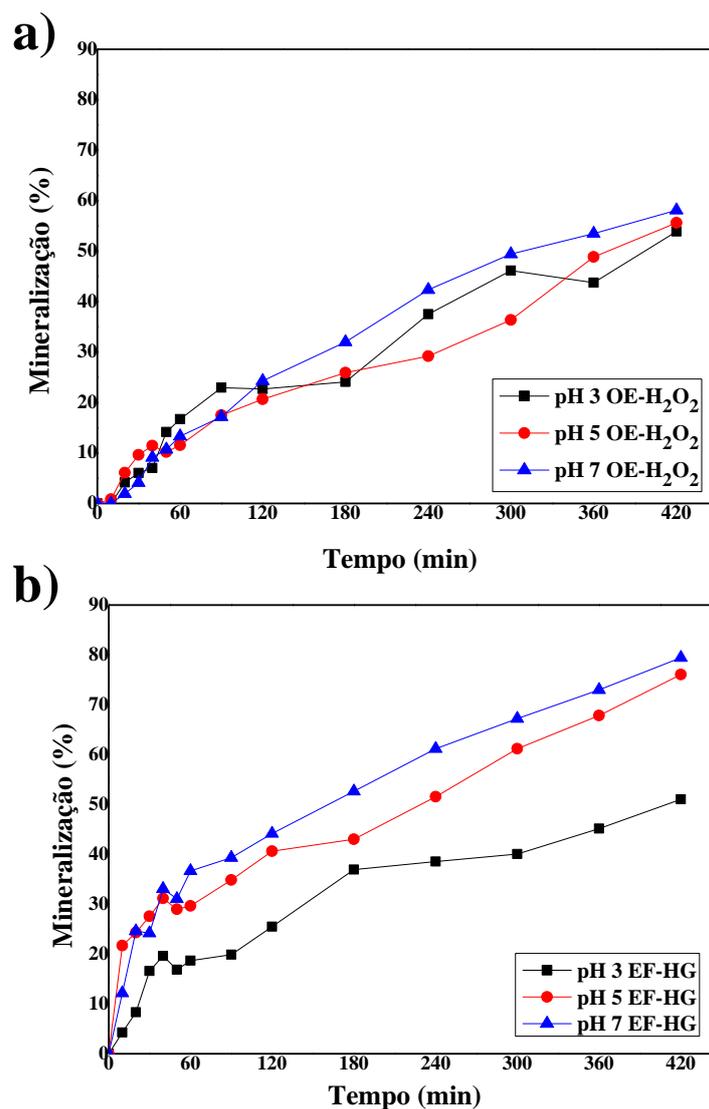
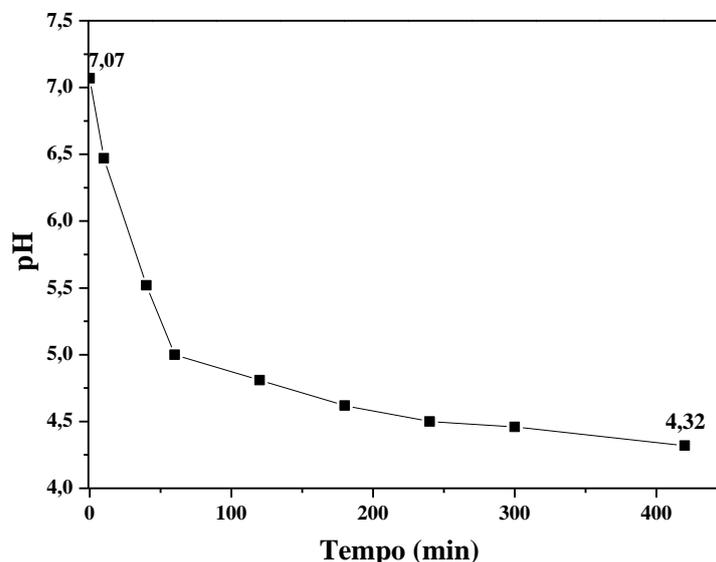
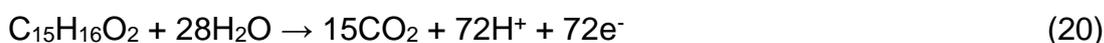


Figura 73 - Evolução temporal do pH durante a mineralização do BPA (50 mgL^{-1}), com HG (50 mg), pH 7,07 a uma densidade de corrente de $33,3 \text{ mA.cm}^{-2}$, contendo 200 mL $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , tratada por EF-HG com DDB/EDG a 25°C .



Em decorrência dos resultados acima, conclui-se que a mineralização do BPA com o ânodo DDB leva a quase total destruição da molécula. Desta forma, a reação de mineralização pode ser escrita da seguinte forma (Equação 20)



A reação acima mostra que 72 elétrons estão envolvidos na completa mineralização do BPA em CO_2 . A eficiência de mineralização é um fator importante no tratamento eletroquímico, devido aos custos relativamente altos de energia elétrica. Segundo Skoumal et al. [160], a eficiência de mineralização pode ser calculada pela Equação 21.

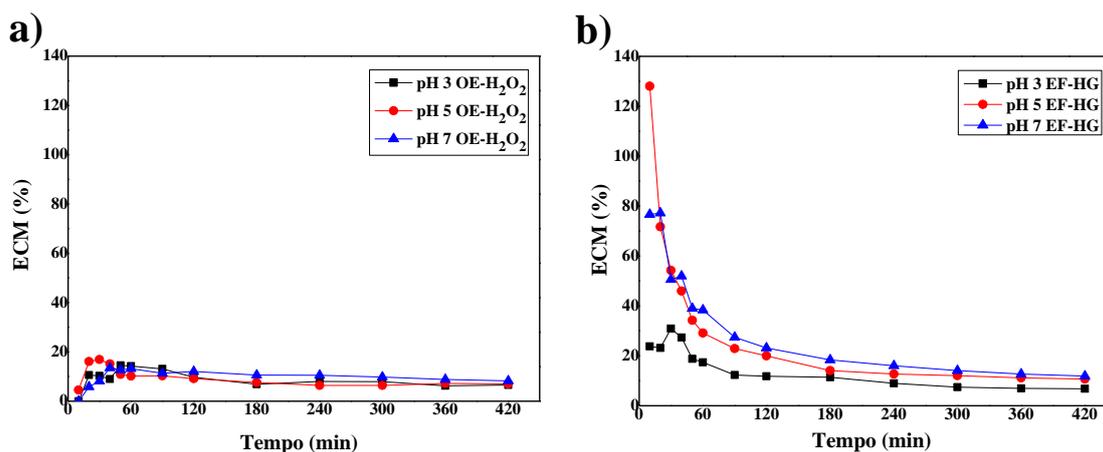
$$\text{ECM}(\%) = \frac{nFV_s(\text{COT}_i - \text{COT}_t)}{4,32 \times 10^7 \text{ mIt}} \times 100 \quad (21)$$

onde, 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 BPA ($m = 15$), I é a intensidade de corrente aplicada (A) e t o tempo de eletrólise.

A Figura 26 exibe os valores da eficiência da corrente de mineralização (ECM). Observa-se que a eficiência atingiu valores máximos em pH 3, 5 e 7 de

14%, 17% e 13% para o processo OE-H₂O₂ e 31%, 128% e 77%, para EF-HG, respectivamente, confirmando o ótimo desempenho do EF-HG em relação ao OE-H₂O₂. Verifica-se também um aumento acentuado no valor de ECM independente das condições experimentais no tempo inicial da eletrólise. Isso sugere uma rápida degradação do BPA (conforme citado acima) [161], seguida de uma diminuição gradual, indicando uma queda contínua na capacidade de oxidação do processo, que pode ser atribuído à formação de ácidos carboxílicos, conhecidos por serem degradados mais lentamente quando comparados a outros compostos intermediários.

Figura 76 - Efeito do pH na eficiência de corrente de mineralização (ECM) do BPA (50 mg.L⁻¹), com HG (50 mg) a uma densidade de corrente de 33,3 mA.cm⁻², contendo 200 mL 0,05 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, tratada por OE-H₂O₂ com DDB/EDG (a) e EF-HG com DDB/EDG (b) a 25 °C.



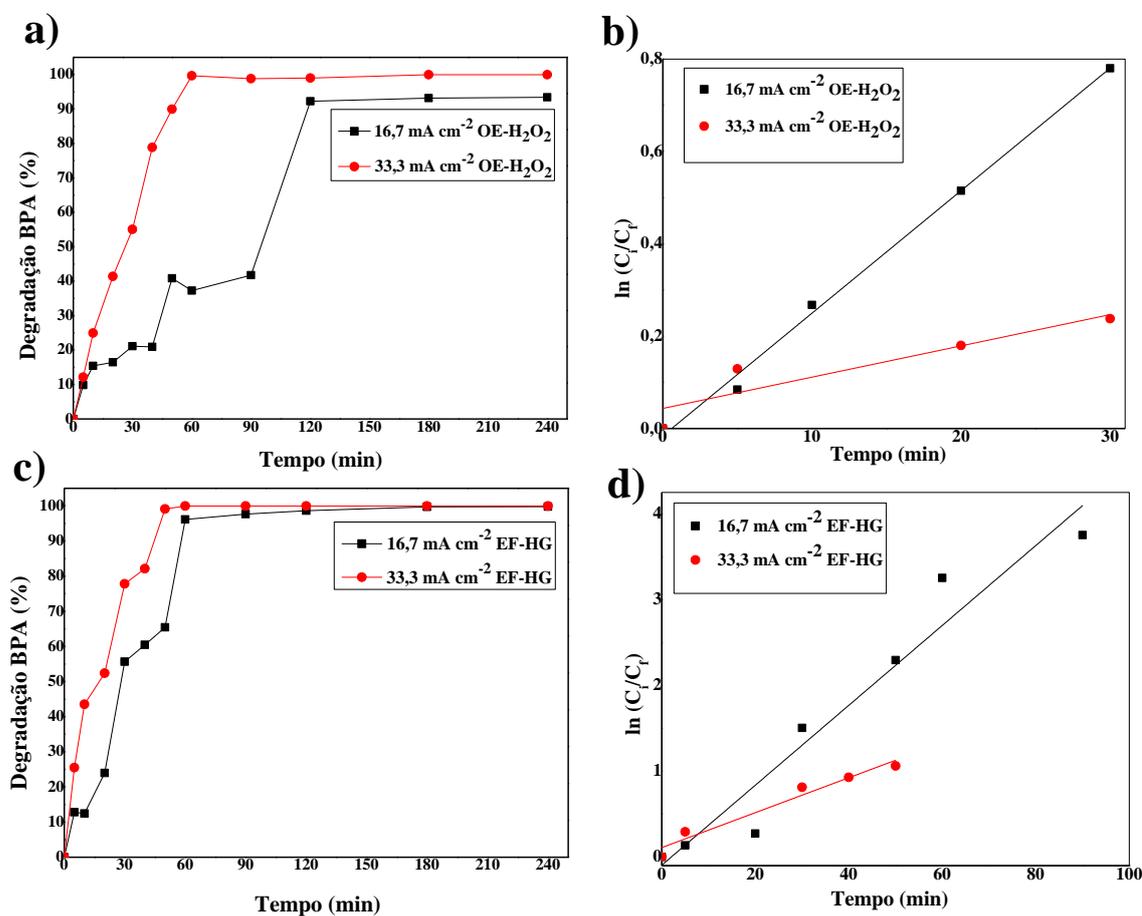
Diante dos resultados da degradação e mineralização do BPA por oxidação eletroquímica e eletro-Fenton, fica evidente a eficácia do catalisador desde o período inicial dos experimentos, confirmando que a reação Fenton entre os íons de ferro presentes no HG e o H₂O₂ eletrogerado foi o diferencial na formação de mais radicais hidroxila, conseqüentemente, resultou na maior porcentagem de degradação do BPA em menor período de tempo.

Os ensaios subsequentes foram realizados em pH 7 em decorrência de uma maior porcentagem de mineralização, além de ser mais vantajoso por reduzir os custos do processo no final do tratamento.

4.2.4. Efeito da Densidade de Corrente

A influência da densidade de corrente entre 16,7 e 33,3 mA.cm⁻² na degradação do BPA está ilustrada na Figura 27. Observa-se que na taxa de degradação (Figura 27b e 27d) e na cinética de reação (Figuras 27b e 27d) com o aumento da densidade de corrente ocorreu um aumento acentuado da degradação.

Figura 79 - Efeito da densidade de corrente na degradação (a, c) e cinética de reação (b, d) do BPA (50 mg.L⁻¹), com HG (50 mg), pH 7, contendo 200 mL 0,05 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, tratada por OE-H₂O₂ com DDB/EDG (a,b) e EF-HG com DDB/EDG (c,d) a 25 °C.



Para o processo OE-H₂O₂ (Figura 27a) cerca de 40% e 89% são removidos dentro de 50 min com densidades de corrente de 16,7 mA cm⁻² e 33,3 mA.cm⁻², respectivamente. As constantes cinéticas das taxas de degradação correspondentes foram 0,02650 min⁻¹ (R² = 0,9959) e 0,00680 min⁻¹ (R² = 0,8485), respectivamente. Enquanto para o EF-HG (Figura 27c) foram alcançadas degradações de 65% e 99% com densidades de corrente de 16,7 mA.cm⁻² e 33,3 mA cm⁻², respectivamente. Com constantes das taxas a 0,04650 min⁻¹ (R² = 0,94450) e 0,02030 min⁻¹ (R² = 0,96120), respectivamente. Segundo Nidheesh et al. [7], a corrente aplicada é a força motriz da redução de oxigênio, levando à geração de peróxido de hidrogênio no cátodo. Um aumento da densidade de corrente acarreta um acréscimo na produção do peróxido de hidrogênio, acrescentando o número de radicais hidroxila no meio eletrolítico, que são altamente reativos e responsáveis pela degradação.

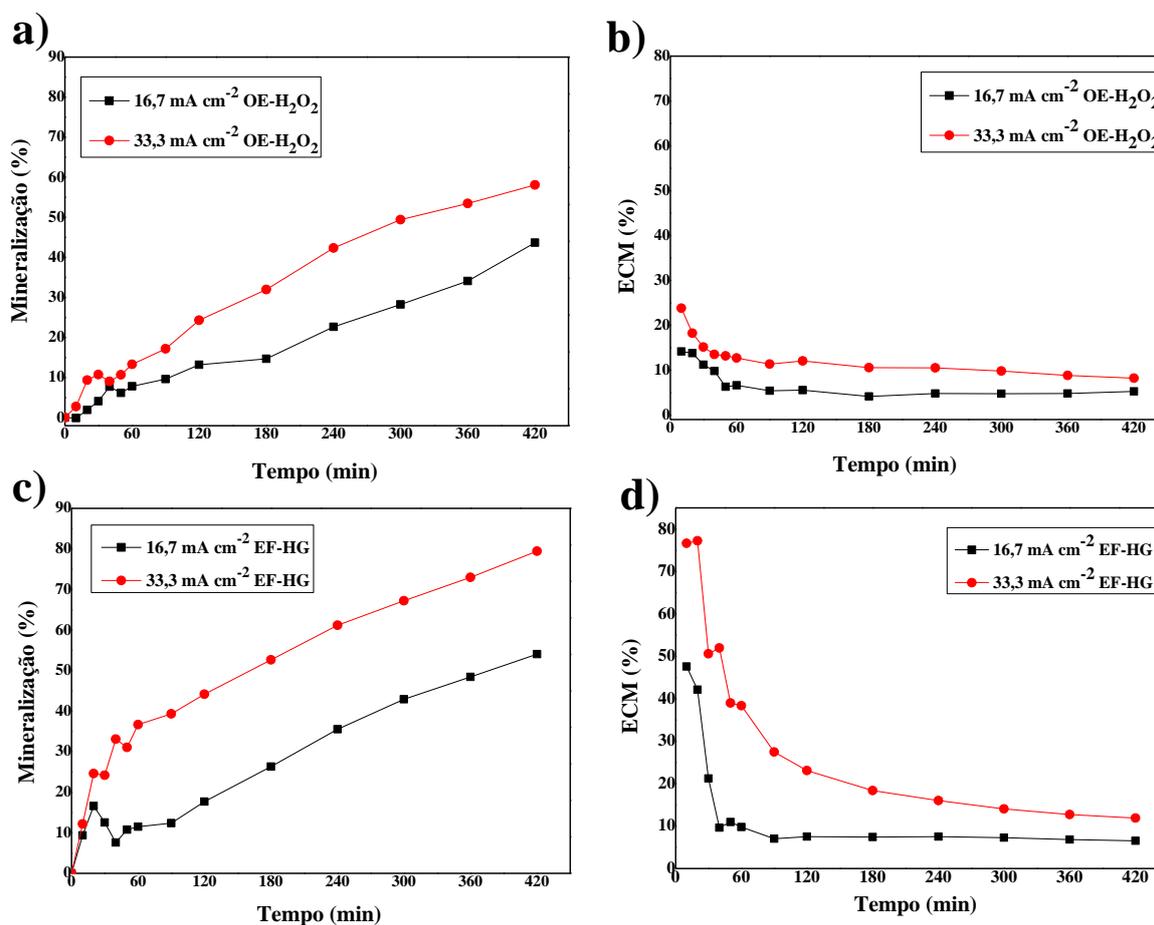
Resultado semelhante foi encontrado por Li et al. [162], que obteve uma porcentagem de degradação do BPA de 54,93% em pH 3 e densidade de corrente de 15 mA.cm⁻² utilizando ânodo de diamante dopado com boro.

Estes resultados são consistentes com o fato de que o processo de degradação é uma reação bimolecular entre BPA e [•]OH com uma geração constante de [•]OH que é proporcional ao valor da densidade de corrente aplicada.

A tendência de mineralização do BPA variando a densidade de corrente foi estudada nos dois processos (Figuras 28a e 28c), as taxas de remoção do COT ao final dos experimentos, em 7h, nos valores de densidades de corrente iguais a 16,7 mA.cm⁻² e 33,3 mA cm⁻², foram de 43% e 58% para OE-H₂O₂ e 54% e 79% para EF-HG, respectivamente. Demonstrando que o decaimento do COT segue a ordem OE-H₂O₂ < EF-HG, evidenciando o que já foi dito, de que o uso do catalisador no processo aprimora a capacidade de oxidação do H₂O₂ gerando [•]OH e Fe³⁺ a partir da reação de Fenton (Equação 12). Nota-se também o avanço da mineralização com a elevação da densidade de corrente, em que a taxa de remoção aumentou 15% para a OE-H₂O₂ e 25% para o EF-HG, mostrando que o aumento a densidade de corrente ocasiona uma elevação da redução do oxigênio no cátodo, resultando na intensificação da produção de H₂O₂ com conseqüente aumento da eficiência de mineralização.

A Figura 28b e 28d também confirma a eficiência de mineralização de ambos os processos, atingindo 24% aos 10 min e caindo para 8% aos 420 min para o EO-H₂O₂, enquanto que, para EF-HG atingiu 77% aos 20 min, caindo para 12% aos 420 min, apesar de sua maior capacidade de oxidação. Esse comportamento é comum nesses processos e pode ser explicado pelo aumento da taxa de reações parasitárias, que diminuem o conteúdo relativo de todos os radicais hidroxila [163], como a oxidação do H₂O₂ no ânodo, produzindo o radical hidroperóxido (Equação 4) [164].

Figura 82 - Efeito da densidade de corrente na mineralização (a, c) e na eficiência de mineralização (b, d) do BPA (50 mg.L⁻¹), com HG (50 mg), pH 7, contendo 200 mL 0,05 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, tratada por OE-H₂O₂ com DDB/EDG (a, b) e EF-HG com DDB/EDG (c, d) a 25 °C.



Pereira et al. [165] também estudaram a mineralização do BPA (150 mg.L⁻¹) utilizando óxido de etileno com o DDB, 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ e densidade

de corrente de 30 mA.cm^{-2} , durante 180 minutos, sendo ligeiramente mais rápida após a adição de $\text{NaCl } 0,026 \text{ mol.L}^{-1}$.

Gozmen et al. [166], com o tratamento eletro-Fenton, alcançaram taxa de mineralização de BPA $0,70 \text{ mmol.L}^{-1}$ de 82%, utilizando como cátodo o feltro de carbono. Chamayssem et al. [167] relataram a mineralização de 15% após 90 minutos de eletrólise de 100 mg.L^{-1} de BPA em $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH 3,0, utilizando um reator eletroquímico em corrente de 0,8 A.

Os ensaios subsequentes foram realizados em densidade de corrente de $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ em decorrência de uma maior porcentagem de degradação e mineralização.

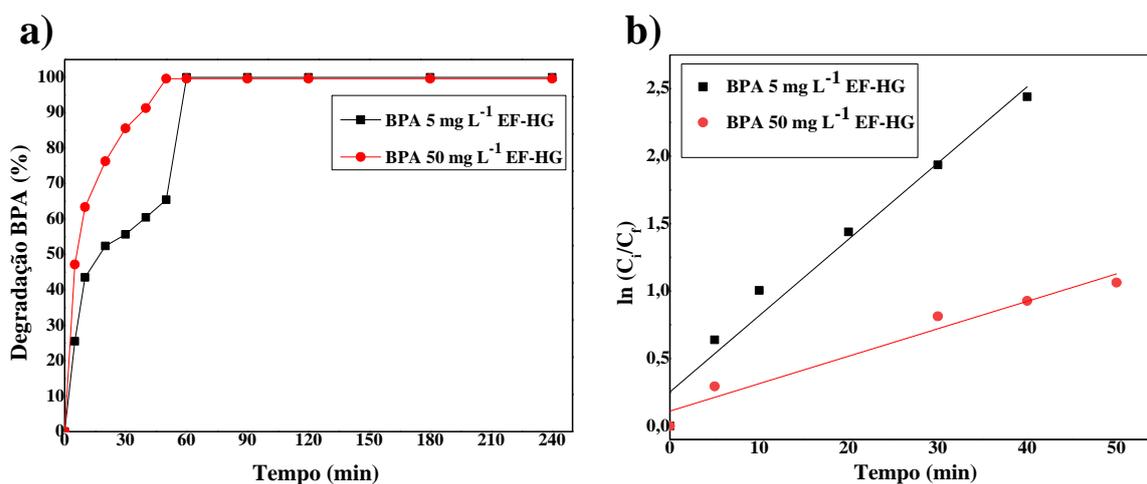
Em razão das concentrações de BPA nas águas superficiais serem encontradas na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ [168], [169] (ng.L^{-1}) [170], foram realizados testes de degradação em concentração menor e variando a dosagem do catalisador, a fim de auxiliar ensaios futuros em amostras reais. Sendo assim, a discussão a seguir é referente ao efeito da concentração do BPA e da massa do catalisador com o tratamento EF-HG.

4.2.5. Efeito da Concentração do BPA e da Massa do Catalisador

O estudo do tratamento EF-HG em função da concentração inicial de BPA (5 mg.L^{-1} e 50 mg.L^{-1}) foi realizado por 4h, em densidade de corrente de $33,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ e utilizando 50 mg do catalisador (Figura 29). Nota-se que a eficiência de degradação foi melhorada com o aumento da concentração do BPA, cerca de 65% e 99% são removidos em 50 min, nas concentrações de BPA de 5 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} com HG (50 mg), respectivamente. Na Figura 29b fica evidenciado que a cinética degradação do BPA segue uma reação de pseudo-primeira ordem, com valores de k_1 decrescentes de $0,05660 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9700$) para $0,02030 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9612$) com o aumento de 5 para 50 mg L^{-1} . Isso pode estar relacionado com o tempo de vida muito curto dos radicais hidroxila (cerca de $4 \times 10^{-9} \text{ s}$) que precisam ser continuamente produzidos a partir da oxidação da água (Equação 21) e pela reação de Fenton (Equação 12) com participação de H_2O_2 e os sítios ativos do catalisador [62].



Figura 85 - Efeito da concentração inicial do BPA na degradação (a) e cinética de reação (b), com HG (50 mg), a uma densidade de corrente de $33,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pH 7, contendo 200mL $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , tratada por EF-HG com DDB/EDG a 25°C .



Garoma et al. [171] por meio da ozonização alcançaram taxas de degradação iguais a 89, 92 e 77%, em 12 min, para concentrações de 23,0, 35,0 e $57,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. No entanto, com o aumento da concentração inicial para $57,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a remoção do BPA reduziu significativamente.

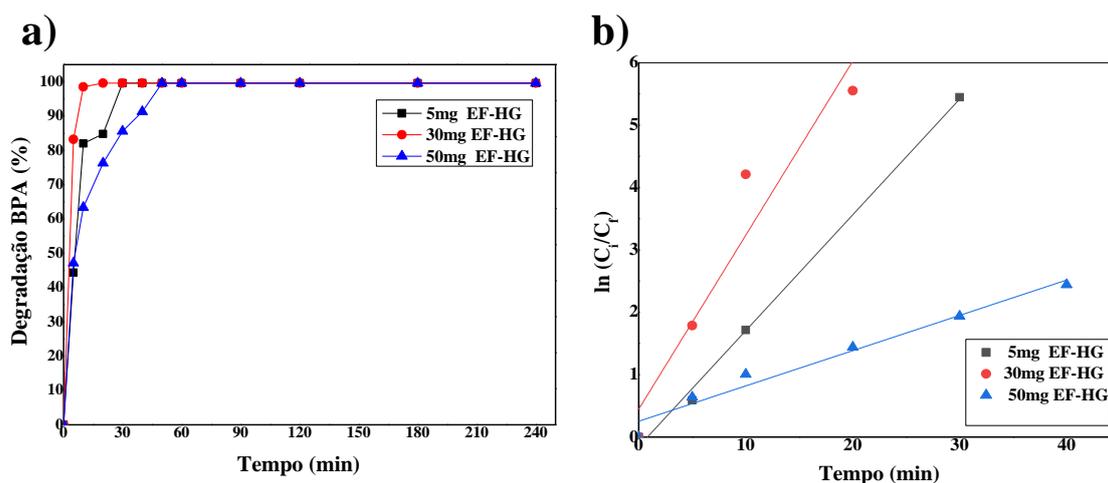
Chamayssem et al. [167] realizaram um tratamento EF, variando a concentração do BPA ($10\text{-}150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e obtiveram remoção de 99% em 12 min para $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 80% em 90 min para $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Utilizando um reator eletroquímico em escala reduzida com cátodo tridimensional de leito fixo.

Analisando os parâmetros do presente experimento, nota-se que o catalisador teve melhor resposta frente a maior concentração do BPA na proporção de 1:1 (50 mg HG para $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA).

Em função disso, a dosagem do catalisador HG foi avaliada e através da Figura 30 verificou-se que a eficiência da degradação do BPA 5 mg L^{-1} e a cinética de reação é melhorada com o acréscimo de HG. Porcentagens de degradação e constantes de reação iguais a 84%, $0,18570 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99670$) e 99%, $0,27890 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,92500$), foram determinadas com as respectivas

massas de 5 e 30 mg em 20 min. Provavelmente por causa do aumento de sítios ativos foi melhorada a produção dos radicais hidroxila e a transferência de massa do BPA [153]. No entanto, com a dosagem maior de catalisador (50 mg), a degradação (Figura 30a) e a cinética de reação (Figura 30b) não foram tão efetivas, atingindo valores de 76%, em 20 min, $0,05660 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,97000$), supostamente por causa do excesso de ferro, que provocou uma competição entre as reações parasitárias e a do EF-HG, diminuindo a concentração de radicais hidroxila, resultando em baixa eficiência de degradação [7], corroborando os resultados da Figura 29.

Figura 88 - Efeito da dosagem do catalisador na eficiência de degradação (a) e cinética de reação (b) do BPA (5 mg.L^{-1}), com HG (50 mg) a uma densidade de corrente de $33,3 \text{ mA.cm}^{-2}$, contendo $200 \text{ mL } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , tratada por EF-HG com DDB/EDG a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Ioan et al. [172] estudaram a degradação de 25 mg.L^{-1} de BPA pela tecnologia Fenton e sono-Fenton, usando $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como catalisador, em pH 4 e obteve a completa degradação após 60 min

Huang et al. [173] avaliaram a degradação de 20 mg.L^{-1} de BPA no processo sono-Fenton, usando 585 mg.L^{-1} de Fe_3O_4 como catalisador em condições neutras, obtendo uma porcentagem de remoção superior a 95% e 48% do carbono orgânico total após 8h de experimento.

Hua et al. [6] estudaram a degradação oxidativa de 20 mg.L^{-1} de BPA em uma reação de Fenton heterogênea catalisada por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de Fe_3O_4 -óxido de

grafeno (GO) em pH 6, obtendo a porcentagem de remoção de 90% durante 6 h de experimento.

No presente trabalho foi obtido uma taxa de degradação do BPA (5 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹) de 99% e 99% em 20 e 50min, respectivamente. E uma porcentagem de mineralização para 50 mg.L⁻¹ do BPA de 79% em 7h de tratamento. Dessa forma ficou evidente o alto desempenho catalítico do híbrido de grafeno sintetizado para degradação e mineralização do BPA em altas concentrações.

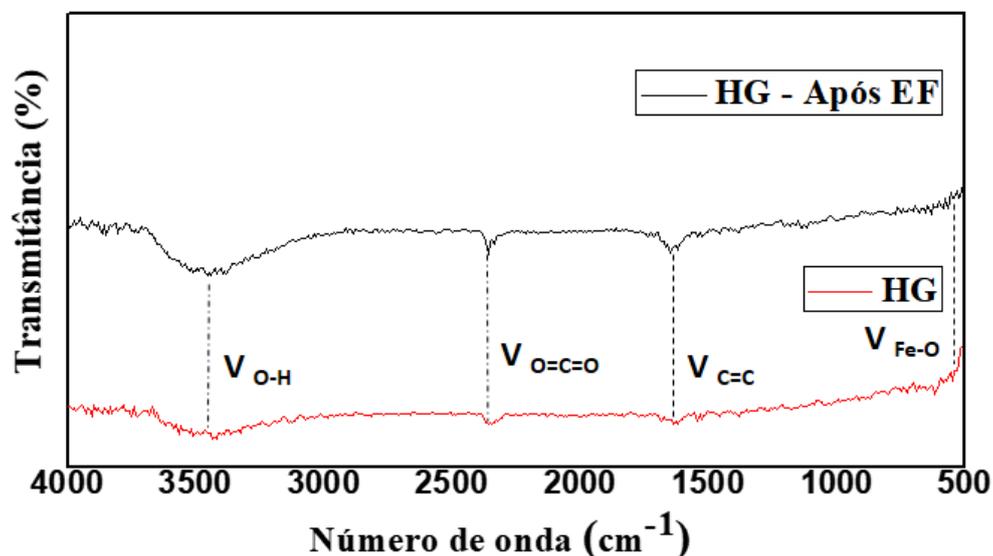
4.2.6. Lixiviação dos Íons Fe e Co do Catalisador

Sabendo que a lixiviação do catalisador sofre interferência do pH do meio reacional, as concentrações dos íons ferro e cobalto na solução ao final do processo EF-HG foram determinadas por FAAS para os ensaios realizados em pH 5 e 7, por terem apresentado melhores porcentagens de degradação e mineralização do BPA. As concentrações dos íons em solução no pH 5 e suas respectivas porcentagens de lixiviação (em relação à quantidade inicial destes metais no catalisador) foram $0,5014 \pm 0,0160$ mg L⁻¹ e 0,14% para Fe e $0,1876 \pm 0,0278$ mg L⁻¹ e 0,08% para Co. Em pH 7 foi $0,0338 \pm 0,0275$ mg L⁻¹ e 0,01% para Fe e $0,2433 \pm 0,0071$ mg L⁻¹ e 0,10%. Assim, os teores dos íons metálicos ficaram muito abaixo do permitido pelas diretrizes da União Europeia (2,0 mg L⁻¹) [174]. Gormez et al. [175] investigaram a lixiviação dos íons de ferro em soluções provenientes da degradação e mineralização do cloranfenicol e metronidazol e reportaram concentrações de 8,59, 11,37 e 12,02 mg L⁻¹ no pH 3, em 1, 3 e 5 h de tratamento, respectivamente. Diante do exposto, o presente estudo demonstrou que a atividade do catalisador sólido é majoritária comparado à pouca quantidade de íons metálicos lixiviados, portanto, trata-se de um processo eletro-Fenton efetivamente via catálise heterogênea.

Após os experimentos de mineralização do BPA, foi obtido um novo espectro de infravermelho do catalisador (Figura 31) para analisar se houve alteração na composição de sua estrutura. Pode-se observar que não houve alteração nas bandas atribuídas aos grupos O-H, às ligações C=C, O=C=O e a

Fe-O. Evidenciando que a estrutura do híbrido não sofreu degradação, corroborando os dados da baixa lixiviação dos íons de Fe e Co do catalisador.

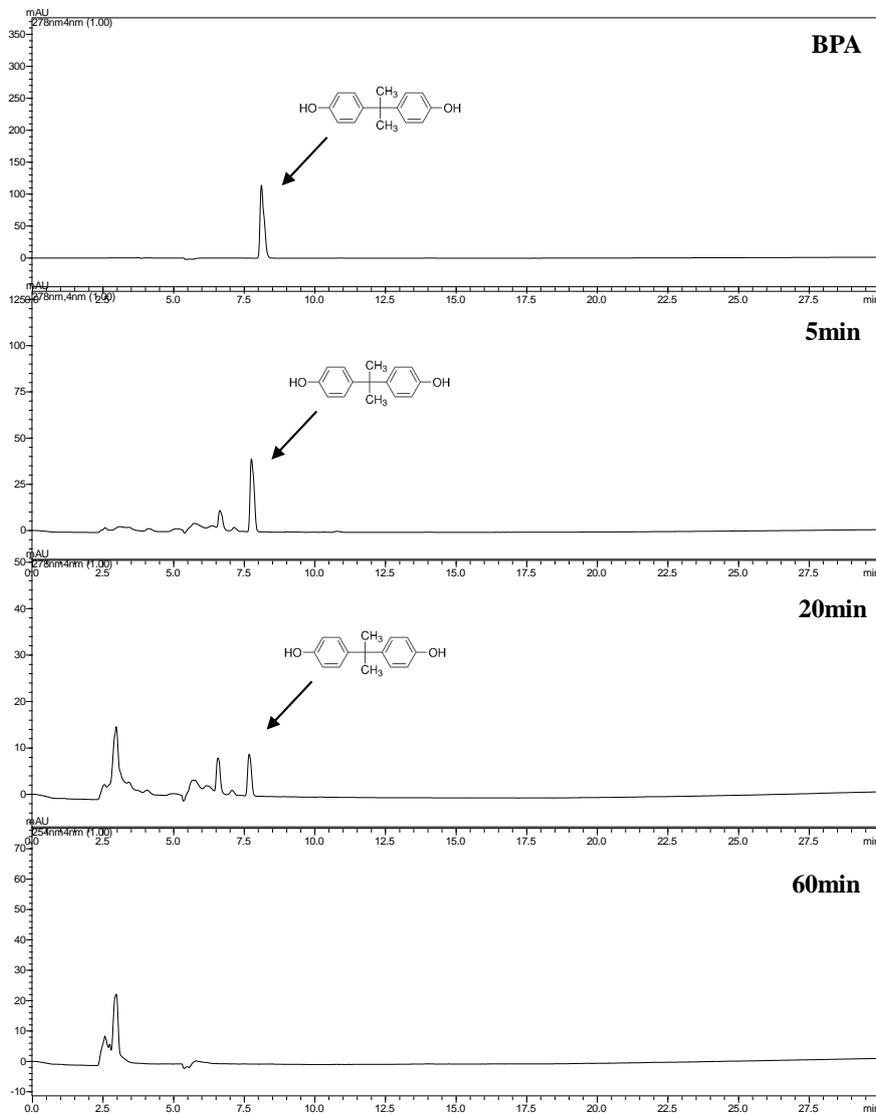
Figura 91 - Espectro de infravermelho do híbrido de grafeno (HG) e HG-após EF.



A Figura 32 mostra os cromatogramas obtidos durante o processo de degradação do BPA. No primeiro, tem-se o sinal correspondente à concentração inicial do BPA. A partir de 5 min de reação, é perceptível o surgimento de um sinal com tempo de retenção menor que o do BPA, o qual é intensificado no tempo de 20 min, possivelmente devido a ruptura do anel aromático do BPA, formando subprodutos de degradação e provocando o surgimento de outros sinais. Em 1h de tratamento, ocorre a completa degradação do poluente em decorrência do desaparecimento do sinal correspondente a sua molécula. Os intermediários com tempo de retenção relativamente longo (> 3,5min) foram quase removidos.

Porém, nota-se a persistência de um sinal com tempo de retenção entre 2 e 3 min, o qual foi identificado posteriormente, juntamente com outros possíveis subprodutos da degradação pelo GC-MS. Diante disso, foi expressiva a atividade catalítica do híbrido, uma vez que alcançou a porcentagem de degradação de 99,9% para (5 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹) BPA em 20 e 50 min, respectivamente, de tratamento EF-HG.

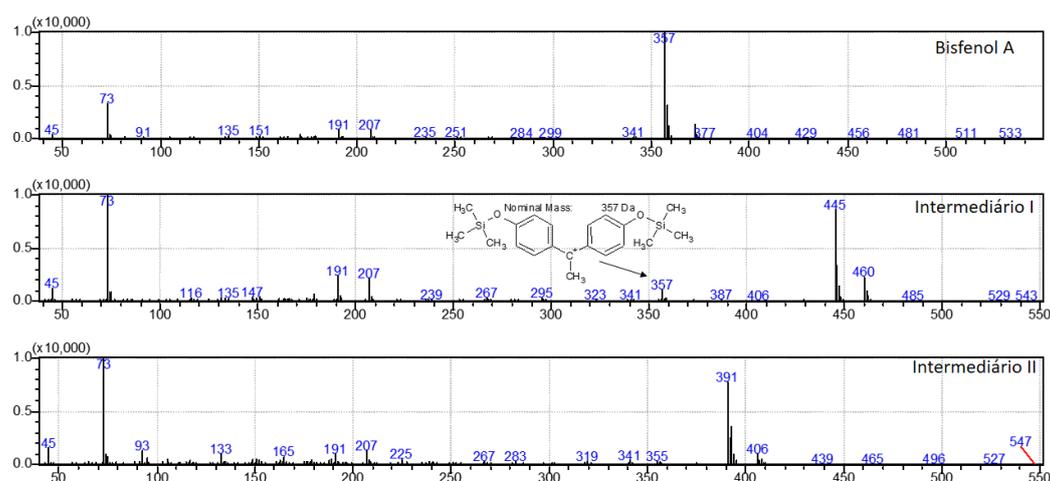
Figura 94 - Cromatograma CLAE-DAD da solução da amostra em processo de degradação. Condições: 5 mL de acetonitrila, coluna Shim-Pack VP-ODS (250 x 4.6 mm) 5 μ m, pH 7, 50 mg do HG, 50 mg.L⁻¹ BPA a 25 °C.



4.2.7. Identificação dos Subprodutos e Proposta de Mecanismo de Degradação do BPA

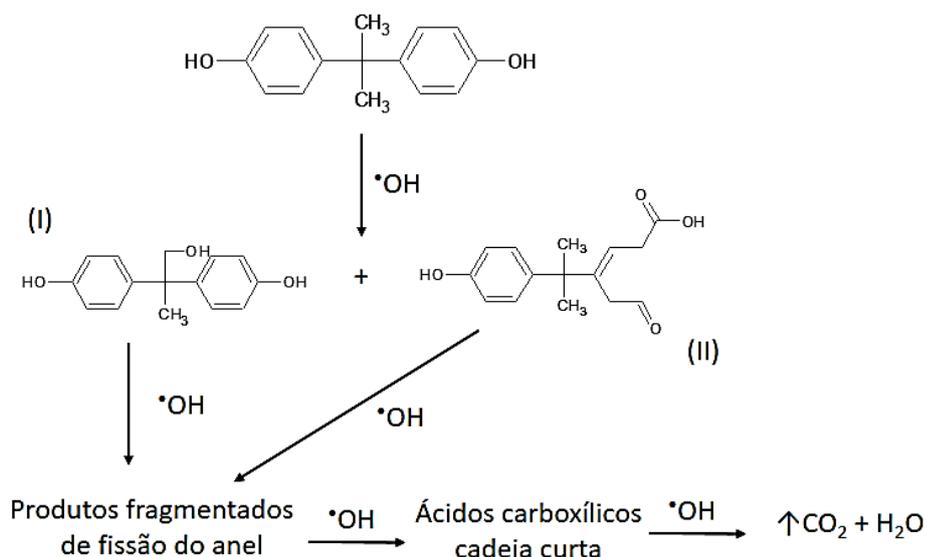
A análise por GC-MS em diferentes tempos de tratamento, durante o processo EF-HG, mostrou a formação de dois intermediários de degradação em diferentes tempos de retenção (t_r), (I) (m/z 244 (460), $t_r = 43,57$ min) e (II) (m/z 262 (406), $t_r = 44,08$ min) com tempos de retenção superiores ao BPA, mostrando que são mais polares que o composto de partida. A identificação do intermediário I foi realizada com base em sua relação m/z e pelo perfil de fragmentação, semelhante ao BPA. A partir do fragmento m/z 357 (Figura 33) foi possível identificá-lo como 4,4'-(1-hidroxiopropano-2,2-dil)difenol, o qual já foi relatado por Poerschmann et al. [176]. Para o intermediário II, foi possível realizar uma proposta de estrutura molecular com base em seu íon molecular e seu perfil de fragmentação que apresentou os íons m/z 73, 191 e 207 também presentes no espectro do BPA, indicando que parte da molécula continuou intacta; além dos íons m/z 93, 133 e 165, o que podem sugerir que a outra parte da molécula pode ter sofrido oxidação pelo radical hidroxila formando uma estrutura semelhante à proposta por Gozmen et al. [166].

Figura 97 - Espectros de massas (GC-MS) das soluções de degradação do BPA via EF-HG.



A possível via de degradação é proposta conforme mostrado na Figura 34. O ataque do $\cdot\text{OH}$ ao BPA leva à formação de dois intermediários, que pelo ataque do mesmo radical deve ter formado pequenos produtos fragmentados em decorrência da clivagem do anel, que posteriormente de acordo com a literatura [163], [177] deve formar ácidos carboxílicos (oxálico, acético e fórmico). A formação dos ácidos não foi identificada, porém, pode ser evidenciada em decorrência da diminuição do pH durante a eletrólise causando a destruição dos compostos ácidos e resultando na completa mineralização do BPA.

Figura 100 - Mecanismo proposto para reação de degradação do BPA via EF-HG.



4.2.8. Possível mecanismo de degradação entre catalisador e o bisfenol A

Em relação ao mecanismo de degradação do bisfenol A pelo catalisador, a Figura 35 mostra o efeito sinérgico das folhas de grafeno e da CoFe_2O_4 . A reação pode ocorrer por duas vias. A primeira é na interface sólido-líquido, onde o H_2O_2 formado na superfície do cátodo interage com os sítios ativos ($\equiv\text{Fe}^{\text{II/III}}$) da CoFe_2O_4 que estão sobre a superfície das folhas do grafeno formando $\cdot\text{OH}$, conforme Equação 12. As moléculas de BPA adsorvidas são atacadas, levando-as à degradação. Na segunda via, o H_2O_2 também pode ser decomposto na

superfície do grafeno para formar $\cdot\text{OH}$, uma vez que o grafeno desempenha um papel como condutor de elétrons. Este fenômeno é atribuído às propriedades intrínsecas da superfície doador-aceptor de materiais de carbono semelhante ao mecanismo de Haber-Weiss (Equações 22 e 23) [178], [86], [93].

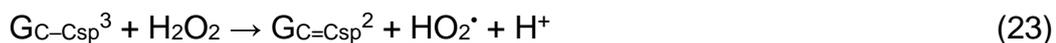
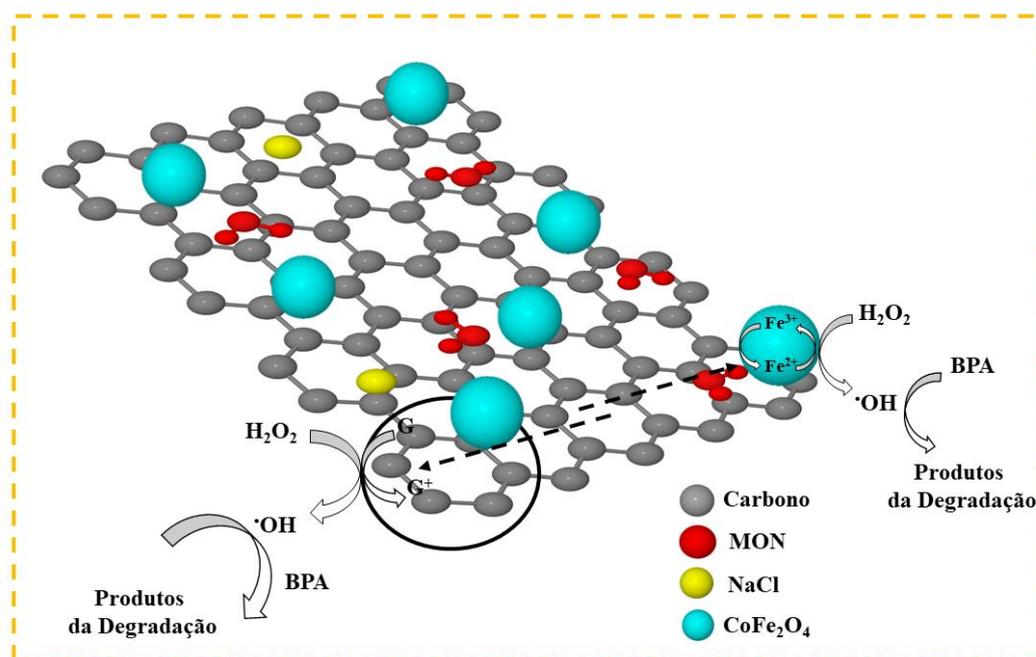


Figura 103 - Possível mecanismo de reação entre catalisador e o bisfenol A.



Fonte: Autoria Própria

4.2.9. Consumo Energético

Com base no custo de energia elétrica em cerca de R\$ 0,62833 por kWh⁻¹ (ANEEL) [179], a Tabela 12 mostra o consumo de energia necessário para o tratamento realizado no período de 7 h, usando a célula monocompartimentada

e ânodo/cátodo DDB/EDG, a fim de mostrar a viabilidade deste processo como uma alternativa verde.

Tabela 12 - Consumo energético dos processos EF-HG e OE-H₂O₂.

POAE	Consumo energético (kWh ⁻¹)	Custo em 7h (R\$)	Custo mensal (R\$)
EF-HG	0,937	0,59	17,7
OE-H ₂ O ₂	1,207	0,79	22,8

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que a água com alto teor de MON utilizada como solvente é uma alternativa viável na esfoliação do grafite em grafeno por uma única etapa à temperatura ambiente.

As folhas de grafeno apresentaram um número médio < 5 camadas, ancoradas com nanopartículas de CoFe₂O₄.

A síntese apresentou alto rendimento (90%) e o híbrido revelou excelente potencial catalítico na mineralização do BPA via eletro-Fenton, superando o processo OE-H₂O₂, confirmando o efeito sinérgico na produção dos radicais hidroxila. Além disso, sua lixiviação foi < 0,2% e promoveu a realização do processo EF totalmente heterogêneo.

Dois intermediários do BPA puderam ser identificados durante o processo EF-HG, sendo que não foram encontrados no final do tratamento.

Este trabalho contribuiu para o entendimento da função da MON na síntese de um nano híbrido magnético à base de grafeno e ferrita de cobalto aplicado à catálise heterogênea, o qual se mostrou excelente na degradação de contaminantes orgânicos persistentes em meios aquosos.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Bignardi, C.; Cavazza, A.; Laganà, C.; Salvadeo, P.; Corradini, C. Optimization of Mass Spectrometry Acquisition Parameters for Determination of Polycarbonate Additives, Degradation Products, and Colorants Migrating from Food Contact Materials to Chocolate. *J. Mass Spectrom.*, **2018**, *53* (1), 83–90. <https://doi.org/10.1002/jms.4037>.
- [2] Vandermeersch, G.; Lourenço, H. M.; Alvarez-Muñoz, D.; Cunha, S.; Diogène, J.; Cano-Sancho, G.; Sloth, J. J.; Kwadijk, C.; Barcelo, D.; Allegaert, W.; et al. Environmental Contaminants of Emerging Concern in Seafood - European Database on Contaminant Levels. *Environ. Res.*, **2015**, *143*, 29–45. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.06.011>.
- [3] Maćczak, A.; Bukowska, B.; Michałowicz, J. Comparative Study of the Effect of BPA and Its Selected Analogues on Hemoglobin Oxidation, Morphological Alterations and Hemolytic Changes in Human Erythrocytes. *Comp. Biochem. Physiol. Part - C Toxicol. Pharmacol.*, **2015**, *176–177*, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2015.07.008>.
- [4] Vandenberg, L. N.; Chahoud, I.; Heindel, J. J.; Padmanabhan, V.; Paumgarten, F. J. R.; Schoenfelder, G. Urinary, Circulating, and Tissue Biomonitoring Studies Indicate Widespread Exposure to Bisphenol A. *Environ. Health Perspect.*, **2010**, *118* (8), 1055–1070. <https://doi.org/10.1289/ehp.0901716>.
- [5] Vandenberg, L. N.; Maffini, M. V.; Sonnenschein, C.; Rubin, B. S.; Soto, A. M. Bisphenol-a and the Great Divide: A Review of Controversies in the Field of Endocrine Disruption. *Endocr. Rev.*, **2009**, *30* (1), 75–95. <https://doi.org/10.1210/er.2008-0021>.
- [6] Hua, Z.; Ma, W.; Bai, X.; Feng, R.; Yu, L.; Zhang, X.; Dai, Z. Heterogeneous Fenton Degradation of Bisphenol A Catalyzed by Efficient Adsorptive Fe₃O₄/GO Nanocomposites. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, *21* (12), 7737–7745. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2728-8>.
- [7] 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>.
- [8] 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>.
- [9] Guo, C.; Yue, D.; Wang, S.; Qian, X.; Zhao, Y. Mechanochemically Sulfured FeS_{1.92} as Stable and Efficient Heterogeneous Fenton Catalyst. *Chinese Chem. Lett.*, **2019**, 2–5. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.11.049>.
- [10] Hussain, S.; Aneggi, E.; Briguglio, S.; Mattiussi, M.; Gelao, V.; Cabras, I.; Zorzenon, L.; Trovarelli, A.; Goi, D. Enhanced Ibuprofen Removal by Heterogeneous-Fenton Process over Cu/ZrO₂ and Fe/ZrO₂ Catalysts. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2020**, *8* (1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103586>.
- [11] Ding, Y.; Zhu, L.; Wang, N.; Tang, H. Sulfate Radicals Induced Degradation of Tetrabromobisphenol A with Nanoscaled Magnetic CuFe₂O₄ as a Heterogeneous Catalyst of Peroxymonosulfate. *Appl. Catal. B Environ.*, **2013**, *129*, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.015>.

- [12] Zhang, Y.; Chen, Z.; Zhou, L.; Wu, P.; Zhao, Y.; Lai, Y.; Wang, F. Heterogeneous Fenton Degradation of Bisphenol A Using Fe₃O₄@B-CD/RGO Composite: Synergistic Effect, Principle and Way of Degradation. *Environ. Pollut.*, **2019**, *244*, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.028>.
- [13] Arismendi, D.; Becerra-herrera, M.; Cerrato, I.; Richter, P. Talanta Simultaneous Determination of Multiresidue and Multiclass Emerging Contaminants in Waters by Rotating-Disk Sorptive Extraction – Derivatization- Gas Chromatography / Mass Spectrometry. *Talanta*, **2019**, *201* (January), 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.120>.
- [14] Regulamento (UE) 2018/213 da Comissão, de 12 de fevereiro de 2018, relativo à utilização de bisfenol A em vernizes e em revestimentos de alimentos. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32018R0213/> (acessado em 29 de junho de 2020).
- [15] Pirozzi, C.; Pontoni, L.; Fabbricino, M.; Bogush, A.; Campos, L. C. Effect of Organic Matter Release from Natural Cork Used on Bisphenol a Removal from Aqueous Solution. *J. Clean. Prod.*, **2019**, *244*, 118675. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118675>.
- [16] Ohore, O. E.; Zhang, S. Endocrine Disrupting Effects of Bisphenol A Exposure and Recent Advances on Its Removal by Water Treatment Systems. A Review. *Sci. African*, **2019**, *5*, e00135. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00135>.
- [17] Maragou, N. C.; Makri, A. A.; Lampi, E.; Thomaidis, N. S.; Koupparis, M. A. Migration of Bisphenol A from Polycarbonate Baby Bottles under Real Use Conditions. *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, **2008**, *25* (3), 373–383. <https://doi.org/10.1080/02652030701509998>.
- [18] Ahmadi, M.; Rahmani, H.; Takdastan, A.; Jaafarzadeh, N.; Mostoufi, A. A Novel Catalytic Process for Degradation of Bisphenol A from Aqueous Solutions: A Synergistic Effect of Nano-Fe₃O₄@Alg-Fe on O₃/H₂O₂. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2016**, *104*, 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.008>.
- [19] Gonçalves, G. D.; Semprebon, S. C.; Biazi, B. I.; Mantovani, M. S.; Fernandes, G. S. A. Bisphenol A Reduces Testosterone Production in TM3 Leydig Cells Independently of Its Effects on Cell Death and Mitochondrial Membrane Potential. *Reprod. Toxicol.*, **2018**, *76*, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2017.12.002>.
- [20] Vilarinho, F.; Sendón, R.; van der Kellen, A.; Vaz, M. F.; Silva, A. S. Bisphenol A in Food as a Result of Its Migration from Food Packaging. *Trends Food Sci. Technol.*, **2019**, *91* (May), 33–65. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.06.012>.
- [21] Bernardo, P. E. M.; Navas, S. A.; Tieco, L.; Murata, F.; Alcântara, M. R. da S. Bisphenol A: Review on Its Use in the Food Packaging, Exposure and Toxicity. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, **2015**, *74* (1), 1–11.
- [22] Vilarinho, F.; Sendón, R.; van der Kellen, A.; Vaz, M. F.; Silva, A. S. Bisphenol A in Food as a Result of Its Migration from Food Packaging. *Trends Food Sci. Technol.*, **2019**, *91* (June), 33–65. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.06.012>.
- [23] Ma, Y.; Liu, H.; Wu, J.; Yuan, L.; Wang, Y.; Du, X.; Wang, R.; Marwa, P. W.; Petlulu, P.; Chen, X.; et al. The Adverse Health Effects of Bisphenol A and Related Toxicity Mechanisms. *Environ. Res.*, **2019**, *176* (June), 108575. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108575>.
- [24] Nam, S. H.; Seo, Y. M.; Kim, M. G. Bisphenol A Migration from Polycarbonate

- Baby Bottle with Repeated Use. *Chemosphere*, **2010**, 79 (9), 949–952. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.049>.
- [25] Hartle, J. C.; Navas-Acien, A.; Lawrence, R. S. The Consumption of Canned Food and Beverages and Urinary Bisphenol A Concentrations in NHANES 2003–2008. *Environ. Res.*, **2016**, 150, 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.06.008>.
- [26] Buckley, J. P.; Kim, H.; Wong, E.; Rebholz, C. M. Ultra-Processed Food Consumption and Exposure to Phthalates and Bisphenols in the US National Health and Nutrition Examination Survey, 2013–2014. *Environ. Int.*, **2019**, 131 (August), 105057. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105057>.
- [27] Ma, Y.; Liu, H.; Wu, J.; Yuan, L.; Wang, Y.; Du, X.; Wang, R.; Marwa, P. W.; Petlulu, P.; Chen, X.; et al. The Adverse Health Effects of Bisphenol A and Related Toxicity Mechanisms. *Environ. Res.*, **2019**, 176 (July), 108575. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108575>.
- [28] Prins, G. S.; Hu, W. Y.; Shi, G. Bin; Hu, D. P.; Majumdar, S.; Li, G.; Huang, K.; Nelles, J. L.; Ho, S. M.; Walker, C. L.; et al. Bisphenol A Promotes Human Prostate Stem-Progenitor Cell Self-Renewal and Increases in Vivo Carcinogenesis in Human Prostate Epithelium. *Endocrinology*, **2014**, 155 (3), 805–817. <https://doi.org/10.1210/en.2013-1955>.
- [29] Pollard, S. H.; Cox, K. J.; Blackburn, B. E.; Wilkins, D. G.; Carrell, D. T.; Stanford, J. B.; Porucznik, C. A. Male Exposure to Bisphenol A (BPA) and Semen Quality in the Home Observation of Periconceptional Exposures (HOPE) Cohort. *Reprod. Toxicol.*, **2019**, 90 (August), 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2019.08.014>.
- [30] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n.166, 24 de julho de 2017. <http://portal.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/353660> (acessado em 09 de Janeiro de 2020).
- [31] Casrn, B. A. Bisphenol A. (CASRN 80-05-7). *Heal. (San Fr.)*, **2010**, 1–7.
- [32] Maggioni, S.; Balaguer, P.; Chiozzotto, C.; Benfenati, E. Screening of Endocrine-Disrupting Phenols, Herbicides, Steroid Estrogens, and Estrogenicity in Drinking Water from the Waterworks of 35 Italian Cities and from PET-Bottled Mineral Water. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2013**, 20 (3), 1649–1660. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1075-x>.
- [33] Huang, Y. Q.; Wong, C. K. C.; Zheng, J. S.; Bouwman, H.; Barra, R.; Wahlström, B.; Neretin, L.; Wong, M. H. Bisphenol A (BPA) in China: A Review of Sources, Environmental Levels, and Potential Human Health Impacts. *Environ. Int.*, **2012**, 42 (1), 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.04.010>.
- [34] Hąc-Wydro, K.; Połec, K.; Broniatowski, M. The Comparative Analysis of the Effect of Environmental Toxicants: Bisphenol A, S and F on Model Plant, Fungi and Bacteria Membranes. The Studies on Multicomponent Systems. *J. Mol. Liq.*, **2019**, 289. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111136>.
- [35] Corrales, J.; Kristofco, L. A.; Baylor Steele, W.; Yates, B. S.; Breed, C. S.; Spencer Williams, E.; Brooks, B. W. Global Assessment of Bisphenol a in the Environment: Review and Analysis of Its Occurrence and Bioaccumulation. *Dose-Response*, **2015**, 13 (3), 1–29. <https://doi.org/10.1177/1559325815598308>.
- [36] Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. <https://www.epa.gov/wqc>. (acessado em 09 de janeiro de 2020).
- [37] Wang, L.; Wang, Z.; Liu, J.; Ji, G.; Shi, L.; Xu, J.; Yang, J. Deriving the Freshwater

- Quality Criteria of BPA, BPF and BPAF for Protecting Aquatic Life. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2018**, *164* (March), 713–721. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.073>.
- [38] Clarizia, L.; Russo, D.; Di Somma, I.; Marotta, R.; Andreozzi, R. Homogeneous Photo-Fenton Processes at near Neutral PH: A Review. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, *209*, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.
- [39] Babu, D. S.; Srivastava, V.; Nidheesh, P. V.; Kumar, M. S. Detoxification of Water and Wastewater by Advanced Oxidation Processes. *Sci. Total Environ.*, **2019**, *696*, 133961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>.
- [40] Loures, C.; Alcântara, M.; Filho, H.; Teixeira, A.; Silva, F.; Paiva, T.; Samanamud, G. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *Int. Rev. Chem. Eng.*, **2013**, *5* (March), 102–120.
- [41] Oliveira, C.; Alves, A.; Madeira, L. M. Treatment of Water Networks (Waters and Deposits) Contaminated with Chlorfenvinphos by Oxidation with Fenton's Reagent. *Chem. Eng. J.*, **2014**, *241*, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.026>.
- [42] Teixeira, C.P.A.B.; Jardim, W. F. Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos. Caderno Temático, Vol 03, Campinas. **2004**.
- [43] Li, J.; Li, Y.; Xiong, Z.; Yao, G.; Lai, B. The Electrochemical Advanced Oxidation Processes Coupling of Oxidants for Organic Pollutants Degradation: A Mini-Review. *Chinese Chem. Lett.*, **2019**, 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2019.04.057>.
- [44] Brillas, E.; Sirés, I.; A. Oturan, M. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.*, **2009**, *109* (12), 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
- [45] Brillas, E.; Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods. An Updated Review. *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, *166–167*, 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- [46] Ganiyu, S. O.; Oturan, N.; Raffy, S.; Cretin, M.; Esmilaire, R.; van Hullebusch, E.; Esposito, G.; Oturan, M. A. Sub-Stoichiometric Titanium Oxide (Ti₄O₇) as a Suitable Ceramic Anode for Electrooxidation of Organic Pollutants: A Case Study of Kinetics, Mineralization and Toxicity Assessment of Amoxicillin. *Water Res.*, **2016**, *106*, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.056>.
- [47] He, Y.; Lin, H.; Guo, Z.; Zhang, W.; Li, H.; Huang, W. Recent Developments and Advances in Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, *212* (December 2017), 802–821. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.056>.
- [48] Moreira, F. C.; Boaventura, R. A. R.; Brillas, E.; Vilar, V. J. P. 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>.
- [49] 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>.

- [50] Kapalka, A.; Fóti, G.; Comninellis, C. Kinetic Modelling of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment. *J. Appl. Electrochem.*, **2008**, *38* (1), 7–16. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9365-6>.
- [51] Thiam, A.; Sirés, I.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Brillas, E. Decolorization and Mineralization of Allura Red AC Aqueous Solutions by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *J. Hazard. Mater.*, **2015**, *290*, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.050>.
- [52] Dirany, A.; Sirés, I.; Oturan, N.; Özcan, A.; Oturan, M. Electrochemical Treatment of the Antibiotic Sulfachloropyridazine: Kinetics, Reaction Pathways, and Toxicity Evolution. *Environ. Sci. & Technol.*, **2012**, *46* (7), 4074–4082. <https://doi.org/10.1021/es204621q>.
- [53] Yahya, M. S.; Oturan, N.; El Kacemi, K.; El Karbane, M.; Aravindakumar, C. T.; Oturan, M. A. Oxidative Degradation Study on Antimicrobial Agent Ciprofloxacin by Electro-Fenton Process: Kinetics and Oxidation Products. *Chemosphere*, **2014**, *117* (1), 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.016>.
- [54] El-Ghenymy, A.; Rodríguez, R. M.; Brillas, E.; Oturan, N.; Oturan, M. A. Electro-Fenton Degradation of the Antibiotic Sulfanilamide with Pt/Carbon-Felt and BDD/Carbon-Felt Cells. Kinetics, Reaction Intermediates, and Toxicity Assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, *21* (14), 8368–8378. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2773-3>.
- [55] Vatanpour, V.; Daneshvar, N.; Rasoulifard, H. Electro-Fenton Degradation of Synthetic Dye Mixture: Influence of Intermediate. *J. Environ. Eng. Manag.*, **2009**, *19* (5), 277–282.
- [56] Assumpção, M. H. M. T.; Moraes, A.; De Souza, R. F. B.; Reis, R. M.; Rocha, R. S.; Gaubeur, I.; Calegari, M. L.; Hammer, P.; Lanza, M. R. V.; Santos, M. C. Degradation of Dipyrone via Advanced Oxidation Processes Using a Cerium Nanostructured Electrocatalyst Material. *Appl. Catal. A Gen.*, **2013**, *462–463*, 256–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.008>.
- [57] Wang, A.; Qu, J.; Liu, H.; Ru, J. Mineralization of an Azo Dye Acid Red 14 by Photoelectro-Fenton Process Using an Activated Carbon Fiber Cathode. *Appl. Catal. B Environ.*, **2008**, *84* (3–4), 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.016>.
- [58] Khataee, A.; Khataee, A.; Fathinia, M.; Vahid, B.; Joo, S. W. Kinetic Modeling of Photoassisted-Electrochemical Process for Degradation of an Azo Dye Using Boron-Doped Diamond Anode and Cathode with Carbon Nanotubes. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2013**, *19* (6), 1890–1894. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.02.037>.
- [59] Khataee, A.; Akbarpour, A.; Vahid, B. Photoassisted Electrochemical Degradation of an Azo Dye Using Ti/RuO₂ Anode and Carbon Nanotubes Containing Gas-Diffusion Cathode. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2014**, *45* (3), 930–936. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.015>.
- [60] Ammar, S.; Abdelhedi, R.; Flox, C.; Arias, C.; Brillas, E. Electrochemical Degradation of the Dye Indigo Carmine at Boron-Doped Diamond Anode for Wastewaters Remediation. *Environ. Chem. Lett.*, **2006**, *4* (4), 229–233. <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0053-2>.
- [61] Borràs, N.; Oliver, R.; Arias, C.; Brillas, E. Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a Boron-Doped Diamond Anode. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114* (24), 6613–6621. <https://doi.org/10.1021/jp1035647>.

- [62] Garcia-Segura, S.; Cavalcanti, E. B.; Brillas, E. Mineralization of the Antibiotic Chloramphenicol by Solar Photoelectro-Fenton. From Stirred Tank Reactor to Solar Pre-Pilot Plant. *Appl. Catal. B Environ.*, **2014**, *144*, 588–598. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.071>.
- [63] 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>.
- [64] Guinea, E.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Centellas, F.; Brillas, E. Mineralization of Salicylic Acid in Acidic Aqueous Medium by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using Platinum and Boron-Doped Diamond as Anode and Cathodically Generated Hydrogen Peroxide. *Water Res.*, **2008**, *42* (1–2), 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.046>.
- [65] Colades, J. I.; De Luna, M. D. G.; Su, C. C.; Lu, M. C. Treatment of Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display (TFT-LCD) Wastewater by the Electro-Fenton Process. *Sep. Purif. Technol.*, **2015**, *145*, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.039>.
- [66] Zhou, L.; Hu, Z.; Zhang, C.; Bi, Z.; Jin, T.; Zhou, M. Electrogeneration of Hydrogen Peroxide for Electro-Fenton System by Oxygen Reduction Using Chemically Modified Graphite Felt Cathode. *Sep. Purif. Technol.*, **2013**, *111*, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.038>.
- [67] 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>.
- [68] Zhang, Y.; Chen, Z.; Wu, P.; Duan, Y.; Zhou, L.; Lai, Y.; Wang, F.; Li, S. Three-Dimensional Heterogeneous Electro-Fenton System with a Novel Catalytic Particle Electrode for Bisphenol A Removal. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *393* (March 2019), 120448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.067>.
- [69] 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. *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, *235* (April), 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>.
- [70] Ganiyu, S. O.; Huong Le, T. X.; Bechelany, M.; Oturan, N.; Papirio, S.; Esposito, G.; van Hullebusch, E.; Cretin, M.; Oturan, M. A. Electrochemical Mineralization of Sulfamethoxazole over Wide PH Range Using Fe^{II}/Fe^{III} LDH Modified Carbon Felt Cathode: Degradation Pathway, Toxicity and Reusability of the Modified Cathode. *Chem. Eng. J.*, **2018**, *350* (February), 844–855. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.141>.
- [71] Ltaïef, A. H.; Sabatino, S.; Proietto, F.; Ammar, S.; Gadri, A.; Galia, A.; Scialdone, O. Electrochemical Treatment of Aqueous Solutions of Organic Pollutants by Electro-Fenton with Natural Heterogeneous Catalysts under Pressure Using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ or BDD Anodes. *Chemosphere*, **2018**, *202*, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.061>.
- [72] Cao, P.; Zhao, K.; Quan, X.; Chen, S.; Yu, H. Efficient and Stable Heterogeneous Electro-Fenton System Using Iron Oxides Embedded in Cu, N Co-Doped Hollow Porous Carbon as Functional Electrocatalyst. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, 116424.

- <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116424>.
- [73] Hammouda, S. Ben; Salazar, C.; Zhao, F.; Ramasamy, D. L.; Laklova, E.; Iftekhar, S.; Babu, I.; Sillanpää, M. Efficient Heterogeneous Electro-Fenton Incineration of a Contaminant of Emergent Concern-Cotinine- in Aqueous Medium Using the Magnetic Double Perovskite Oxide $\text{Sr}_2\text{FeCuO}_6$ as a Highly Stable Catalyst: Degradation Kinetics and Oxidation Products. *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, *240* (September 2018), 201–214. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.002>.
- [74] Sadeghi, M.; Mehdinejad, M. H.; Mengelizadeh, N.; Mahdavi, Y.; Pourzamani, H.; Hajizadeh, Y.; Zare, M. R. Degradation of Diclofenac by Heterogeneous Electro-Fenton Process Using Magnetic Single-Walled Carbon Nanotubes as a Catalyst. *J. Water Process Eng.*, **2019**, *31* (May), 100852. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100852>.
- [75] Munoz, M.; de Pedro, Z. M.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. Preparation of Magnetite-Based Catalysts and Their Application in Heterogeneous Fenton Oxidation - A Review. *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, *176–177*, 249–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>.
- [76] Mendes, P. S. F.; Silva, J. M.; Ribeiro, M. F.; Daudin, A.; Bouchy, C. Synergies, Cooperation and Other Effects: A Review for Hydroconversion Catalysts. *Catal. Today*, **2019**, No. February, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.055>.
- [77] 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>.
- [78] 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>.
- [79] Masunga, N.; Mmesesi, O. K.; Kefeni, K. K.; Mamba, B. B. Recent Advances in Copper Ferrite Nanoparticles and Nanocomposites Synthesis, Magnetic Properties and Application in Water Treatment: Review. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, *7* (3), 103179. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103179>.
- [80] Li, X.; John, V. T.; He, G.; He, J.; Spinu, L. Magnetic $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Hybrid Hollow Spheres with TiO_2 Nanofibers on the Surface and Their Formation Mechanism. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22* (34), 17476–17484. <https://doi.org/10.1039/c2jm31967e>.
- [81] Hassan, M.; Ashraf, G. A.; Zhang, B.; He, Y.; Shen, G.; Hu, S. Energy-Efficient Degradation of Antibiotics in Microbial Electro-Fenton System Catalysed by M-Type Strontium Hexaferrite Nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *380* (August 2019), 122483. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122483>.
- [82] Wu, R.; Qu, J. Removal of Water-Soluble Azo Dye by the Magnetic Material MnFe_2O_4 . *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2005**, *80* (1), 20–27. <https://doi.org/10.1002/jctb.1142>.
- [83] Deng, J.; Shao, Y.; Gao, N.; Tan, C.; Zhou, S.; Hu, X. CoFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles as a Highly Active Heterogeneous Catalyst of Oxone for the Degradation of Diclofenac in Water. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, *262*, 836–844. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.049>.
- [84] Sakho, E. H. M.; Thomas, S.; Kalarikkal, N.; Oluwafemi, O. S. Dielectric and Dye Adsorption Properties of Luminescent-Superparamagnetic MFe_2O_4 (M= Mn, Mg)/Reduced Graphene Oxide Composites. *Ceram. Int.*, **2018**, *44* (4), 3904–

3914. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.181>.
- [85] Yao, Y.; Cai, Y.; Lu, F.; Wei, F.; Wang, X.; Wang, S. Magnetic Recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -Graphene Hybrid as Heterogeneous Catalysts of Peroxymonosulfate Activation for Efficient Degradation of Aqueous Organic Pollutants. *J. Hazard. Mater.*, **2014**, *270*, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.027>.
- [86] Guo, S.; Yuan, N.; Zhang, G.; Yu, J. C. Graphene Modified Iron Sludge Derived from Homogeneous Fenton Process as an Efficient Heterogeneous Fenton Catalyst for Degradation of Organic Pollutants. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**, *238*, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.033>.
- [87] Boehm, H. P.; Setton, R.; Stumpp, E. Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds. *Carbon N. Y.*, **1986**, *24* (2), 241–245. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(86\)90126-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(86)90126-0).
- [88] Fitzer, E.; Kochling, H. P.; Boehm and Marsh, H. International Union Of Pure And Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **1995**, *67* (3), 473–506.
- [89] Nemes-Incze, P.; Osváth, Z.; Kamarás, K.; Biró, L. P. Anomalies in Thickness Measurements of Graphene and Few Layer Graphite Crystals by Tapping Mode Atomic Force Microscopy. *Carbon N. Y.*, **2008**, *46* (11), 1435–1442. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.022>.
- [90] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films Supplementary. *Science (80-.)*, **2004**, *5* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1126/science.aab1343>.
- [91] Ali, I.; Basheer, A. A.; Mbianda, X. Y.; Burakov, A.; Galunin, E.; Burakova, I.; Mkrtchyan, E.; Tkachev, A.; Grachev, V. Graphene Based Adsorbents for Remediation of Noxious Pollutants from Wastewater. *Environ. Int.*, **2019**, *127* (January), 160–180. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.029>.
- [92] Chowdhury, S.; Balasubramanian, R. Recent Advances in the Use of Graphene-Family Nano-adsorbents for Removal of Toxic Pollutants from Wastewater. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *204*, 35–56. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.005>.
- [93] Zhu, Y.; Zhu, R.; Xi, Y.; Zhu, J.; Zhu, G.; He, H. Strategies for Enhancing the Heterogeneous Fenton Catalytic Reactivity: A Review. *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, *255* (May), 117739. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>.
- [94] Qiu, B.; Xing, M.; Zhang, J. Stöber-like Method to Synthesize Ultralight, Porous, Stretchable Fe_2O_3 /Graphene Aerogels for Excellent Performance in Photo-Fenton Reaction and Electrochemical Capacitors. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3* (24), 12820–12827. <https://doi.org/10.1039/c5ta02675j>.
- [95] Yang, X.; Chen, W.; Huang, J.; Zhou, Y.; Zhu, Y.; Li, C. Rapid Degradation of Methylene Blue in a Novel Heterogeneous Fe_3O_4 @rGO@TiO₂-Catalyzed Photo-Fenton System. *Sci. Rep.*, **2015**, *5* (February), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep10632>.
- [96] Yang, B.; Tian, Z.; Zhang, L.; Guo, Y.; Yan, S. Enhanced Heterogeneous Fenton Degradation of Methylene Blue by Nanoscale Zero Valent Iron (NZVI) Assembled on Magnetic Fe_3O_4 /Reduced Graphene Oxide. *J. Water Process Eng.*, **2015**, *5*, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.01.006>.
- [97] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80* (6), 1. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.

- [98] Shahriary, L.; Athawale, A. a. Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.*, **2014**, *02* (01), 58–63.
- [99] Mehl, H.; Matos, C. F.; Neiva, E. G. C.; Domingues, S. H.; Zarbin, A. J. G. The Effect of Variation of Reactional Parameters in the Preparation of Graphene by Oxidation and Reduction of Graphite | Efeito Da Variacão de Parâmetros Reacionais Na Preparacão de Grafeno via Oxidacão e Reducão Do Grafite. *Quim. Nova*, **2014**, *37* (10), 1639–1645. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>.
- [100] Coleman, J. N. Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19* (23), 3680–3695. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901640>.
- [101] Backes, C.; M. Higgins, T.; Kelly, A.; Boland, C.; Harvey, A.; Hanlon, D.; N. Coleman, J. Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation. *Chem. Mater.*, **2016**, *29* (1), 243–255. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03335>.
- [102] Štengl, V.; Henych, J.; Bludská, J.; Ecorchard, P.; Kormunda, M. A Green Method of Graphene Preparation in an Alkaline Environment. *Ultrason. Sonochem.*, **2015**, *24*, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.11.010>.
- [103] Godoy, A. P.; Ecorchard, P.; Beneš, H.; Tolasz, J.; Smržová, D.; Seixas, L.; Pedrotti, J. J.; de Souza, E. A. T.; El Seoud, O. A.; Donato, R. K. Ultrasound Exfoliation of Graphite in Biphasic Liquid Systems Containing Ionic Liquids: A Study on the Conditions for Obtaining Large Few-Layers Graphene. *Ultrason. Sonochem.*, **2019**, *55* (December 2018), 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.016>.
- [104] Shi, P. C.; Guo, J. P.; Liang, X.; Cheng, S.; Zheng, H.; Wang, Y.; Chen, C. H.; Xiang, H. F. Large-Scale Production of High-Quality Graphene Sheets by a Non-Electrified Electrochemical Exfoliation Method. *Carbon N. Y.*, **2018**, *126* (3), 507–513. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.071>.
- [105] Gu, X.; Zhao, Y.; Sun, K.; Vieira, C. L. Z.; Jia, Z.; Cui, C.; Wang, Z.; Walsh, A.; Huang, S. Method of Ultrasound-Assisted Liquid-Phase Exfoliation to Prepare Graphene. *Ultrason. Sonochem.*, **2019**, *58* (March), 104630. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104630>.
- [106] Monajjemi, M. Liquid-Phase Exfoliation (LPE) of Graphite towards Graphene: An Ab Initio Study. *J. Mol. Liq.*, **2017**, *230*, 461–472. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.044>.
- [107] Tasis, D.; Papagelis, K.; Spiliopoulos, P.; Galiotis, C. Efficient Exfoliation of Graphene Sheets in Binary Solvents. *Mater. Lett.*, **2013**, *94*, 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.027>.
- [108] J. Oyer, A.; Y. Carrillo, J.-M.; C. Hire, C.; C. Schniepp, H.; D. Asandei, A.; V. Dobrynin, A.; H. Adamson, D. Stabilization of Graphene Sheets by a Structured Benzene/Hexafluorobenzene Mixed Solvent. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134* (11), 5018–5021. <https://doi.org/10.1021/ja211225p>.
- [109] Yi, M.; Shen, Z.; Zhang, X.; Ma, S. Achieving Concentrated Graphene Dispersions in Water/Acetone Mixtures by the Strategy of Tailoring Hansen Solubility Parameters. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **2013**, *46* (2), 025301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/2/025301>.
- [110] E. Hamilton, C.; R. Lomeda, J.; Sun, Z.; M. Tour, J.; R. Barron, A. High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene. *Nano Lett.*, **2009**, *9* (10),

- 3460–3462. <https://doi.org/10.1021/nl9016623>.
- [111] Khan, U.; O'Neill, A.; Lotya, M.; De, S.; Coleman, J. N. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small*, **2010**, *6* (7), 864–871. <https://doi.org/10.1002/sml.200902066>.
- [112] Bourlinos, A. B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T. A.; Stubos, A. K.; Trapalis, C. Aqueous-Phase Exfoliation of Graphite in the Presence of Polyvinylpyrrolidone for the Production of Water-Soluble Graphenes. *Solid State Commun.*, **2009**, *149* (47–48), 2172–2176. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.09.018>.
- [113] O'Neill, A.; Khan, U.; Nirmalraj, P. N.; Boland, J.; Coleman, J. N. Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115* (13), 5422–5428. <https://doi.org/10.1021/jp110942e>.
- [114] Xu, J.; Dang, D. K.; Tran, V. T.; Liu, X.; Chung, J. S.; Hur, S. H.; Choi, W. M.; Kim, E. J.; Kohl, P. A. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene in Organic Solvents with Addition of Naphthalene. *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *418*, 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.009>.
- [115] Castarlenas, S.; Rubio, C.; Mayoral, Á.; Téllez, C.; Coronas, J. Few-Layer Graphene by Assisted-Exfoliation of Graphite with Layered Silicate. *Carbon N. Y.*, **2014**, *73*, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.044>.
- [116] Lotya, M.; J King, P.; Khan, U.; De, S.; N Coleman, J. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano*, **2010**, *4* (6), 3155–3162. <https://doi.org/10.1021/nn1005304>.
- [117] Zhang, W.; Fu, Y.; Liu, W.; Lim, L.; Wang, X.; Yu, A. A General Approach for Fabricating 3D MFe₂O₄ (M=Mn, Ni, Cu, Co)/Graphitic Carbon Nitride Covalently Functionalized Nitrogen-Doped Graphene Nanocomposites as Advanced Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy*, **2019**, *57* (October 2018), 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.005>.
- [118] 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>.
- [119] Cunha, G. C.; 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>.
- [120] 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>.
- [121] Fu, Y.; Chen, H.; Sun, X.; Wang, X. Combination of Cobalt Ferrite and Graphene: High-Performance and Recyclable Visible-Light Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, *111–112*, 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.009>.
- [122] Castro, K. L. S.; Curti, R. V.; Araujo, J. R.; Landi, S. M.; Ferreira, E. H. M.; Neves, R. S.; Kuznetsov, A.; Sena, L. A.; Archanjo, B. S.; Achete, C. A. Calcium Incorporation in Graphene Oxide Particles: A Morphological, Chemical, Electrical, and Thermal Study. *Thin Solid Films*, **2016**, *610*, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.042>.

- [123] Ahmad, A. Method 3052 Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. **1996**, 26 (4), 551–556.
- [124] 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>.
- [125] Poerschmann, J.; Trommler, U.; Górecki, T. Aromatic Intermediate Formation during Oxidative Degradation of Bisphenol A by Homogeneous Sub-Stoichiometric Fenton Reaction. *Chemosphere*, **2010**, 79 (10), 975–986. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.030>.
- [126] Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review. *Appl. Catal. B Environ.*, **2009**, 87 (3–4), 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>.
- [127] Anwar, A.; Mohammed, B. S.; Wahab, M. A.; Liew, M. S. Enhanced Properties of Cementitious Composite Tailored with Graphene Oxide Nanomaterial - A Review. *Dev. Built Environ.*, **2020**, 1 (September 2019), 100002. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2019.100002>.
- [128] Chen, H.; Du, W.; Liu, J.; Qu, L.; Li, C. Efficient Room-Temperature Production of High-Quality Graphene by Introducing Removable Oxygen Functional Groups to the Precursor. *Chem. Sci.*, **2019**, 10 (4), 1244–1253. <https://doi.org/10.1039/c8sc03695k>.
- [129] Savaram, K.; Kalyanikar, M.; Patel, M.; Brukh, R.; Flach, C. R.; Huang, R.; Khoshi, M. R.; Mendelsohn, R.; Wang, A.; Garfunkel, E.; et al. Synergy of Oxygen and a Piranha Solution for Eco-Friendly Production of Highly Conductive Graphene Dispersions. *Green Chem.*, **2015**, 17 (2), 869–881. <https://doi.org/10.1039/c4gc01752h>.
- [130] Zhang, X.; Wang, L.; Lu, Q.; Kaplan, D. L. Mass Production of Biocompatible Graphene Using Silk Nanofibers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10 (27), 22924–22931. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04777>.
- [131] 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>.
- [132] Amiri, A.; Naraghi, M.; Ahmadi, G.; Soleymaniha, M. FlatChem A Review on Liquid-Phase Exfoliation for Scalable Production of Pure Graphene , Wrinkled , Crumpled and Functionalized Graphene and Challenges. *FlatChem*, **2018**, 8 (January), 40–71. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.03.004>.
- [133] Lee, D. S.; Riedl, C.; Krauss, B.; Klitzing, K. Von; Starke, U.; Smet, J. H. Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO₂. *Nano Lett.*, **2008**, 8 (12), 4320–4325. <https://doi.org/10.1021/nl802156w>.
- [134] Wu, W.; Liu, M.; Gu, Y.; Guo, B.; Ma, H. X.; Wang, P.; Wang, X.; Zhang, R. Fast Chemical Exfoliation of Graphite to Few-Layer Graphene with High Quality and Large Size via a Two-Step Microwave-Assisted Process. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 381 (August 2019), 122592. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122592>.
- [135] Liang, Y.; Liu, J.; Wang, L.; Wan, Y.; Shen, J.; Bai, Q. Metal Affinity-Carboxymethyl Cellulose Functionalized Magnetic Graphene Composite for

- Highly Selective Isolation of Histidine-Rich Proteins. *Talanta*, **2019**, *195* (September 2018), 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.074>.
- [136] Culita, D. C.; Simonescu, C. M.; Dragne, M.; Stanica, N.; Munteanu, C.; Preda, S.; Oprea, O. Effect of Surfactant Concentration on Textural, Morphological and Magnetic Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles and Evaluation of Their Adsorptive Capacity for Pb(II) Ions. *Ceram. Int.*, **2015**, *41* (10), 13553–13560. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.150>.
- [137] Jaworski, S.; Wierzbicki, M.; Sawosz, E.; Jung, A.; Gielerak, G.; Biernat, J.; Jaremek, H.; Łojkowski, W.; Woźniak, B.; Wojnarowicz, J.; et al. Graphene Oxide-Based Nanocomposites Decorated with Silver Nanoparticles as an Antibacterial Agent. *Nanoscale Res. Lett.*, **2018**, *13* (1), 1–17. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2533-2>.
- [138] Hadi, A.; Zahirifar, J.; Karimi-Sabet, J.; Dastbaz, A. Graphene Nanosheets Preparation Using Magnetic Nanoparticle Assisted Liquid Phase Exfoliation of Graphite: The Coupled Effect of Ultrasound and Wedging Nanoparticles. *Ultrason. Sonochem.*, **2018**, *44* (January), 204–214. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.028>.
- [139] Liu, M.; Zhang, X.; Wu, W.; Liu, T.; Liu, Y.; Guo, B.; Zhang, R. One-Step Chemical Exfoliation of Graphite to ~100% Few-Layer Graphene with High Quality and Large Size at Ambient Temperature. *Chem. Eng. J.*, **2019**, *355* (August 2018), 181–185. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.146>.
- [140] Wang, W.; Wang, Y.; Gao, Y.; Zhao, Y. Control of Number of Graphene Layers Using Ultrasound in Supercritical CO_2 and Their Application in Lithium-Ion Batteries. *J. Supercrit. Fluids*, **2014**, *85*, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.005>.
- [141] Huang, Z.; Thomson, P.; Di, S. Lattice Contractions of a Nanoparticle Due to the Surface Tension: A Model of Elasticity. *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, *68* (4), 530–535. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.016>.
- [142] Andrade, A. B.; Ferreira, N. S.; Valerio, M. E. G. Particle Size Effects on Structural and Optical Properties of BaF_2 Nanoparticles. *RSC Adv.*, **2017**, *7* (43), 26839–26848. <https://doi.org/10.1039/c7ra01582h>.
- [143] Cullity, B.D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction. 3rd Ed.* New Jersey, Estados Unidos; 2001.
- [144] Suresh, S.; Prakash, A.; Bahadur, D. The Role of Reduced Graphene Oxide on the Electrochemical Activity of MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Ni and Zn) Nanohybrids. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2018**, *448*, 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.034>.
- [145] Sakho, E. H. M.; Jose, J.; Thomas, S.; Kalarikkal, N.; Oluwafemi, O. S. Antimicrobial Properties of MFe_2O_4 (M = Mn, Mg)/Reduced Graphene Oxide Composites Synthesized via Solvothermal Method. *Mater. Sci. Eng. C*, **2019**, *95* (November 2017), 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.067>.
- [146] Chella, S.; Kollu, P.; Komarala, E. V. P. R.; Doshi, S.; Saranya, M.; Felix, S.; Ramachandran, R.; Saravanan, P.; Koneru, V. L.; Venugopal, V.; et al. Solvothermal Synthesis of MnFe_2O_4 -Graphene Composite-Investigation of Its Adsorption and Antimicrobial Properties. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, *327*, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.096>.
- [147] Bai, S.; Shen, X.; Zhong, X.; Liu, Y.; Zhu, G.; Xu, X.; Chen, K. One-Pot

- Solvothermal Preparation of Magnetic Reduced Graphene Oxide-Ferrite Hybrids for Organic Dye Removal. *Carbon N. Y.*, **2012**, *50* (6), 2337–2346. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.057>.
- [148] Chen, Y.; Han, Q.; Wang, Y. J. Application of Colloid Silica in Surface Sizing and Coating. *Chung-kuo Tsao Chih/China Pulp Pap.*, **2006**, *25* (5), 24–25.
- [149] Yang, Q.; Choi, H.; Al-Abed, S. R.; Dionysiou, D. D. Iron-Cobalt Mixed Oxide Nanocatalysts: Heterogeneous Peroxymonosulfate Activation, Cobalt Leaching, and Ferromagnetic Properties for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.*, **2009**, *88* (3–4), 462–469. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.013>.
- [150] Xu, L.; Zhao, H.; Shi, S.; Zhang, G.; Ni, J. Electrolytic Treatment of C.I. Acid Orange 7 in Aqueous Solution Using a Three-Dimensional Electrode Reactor. *Dye. Pigment.*, **2008**, *77* (1), 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.04.004>.
- [151] Zhang, Z.; Meng, H.; Wang, Y.; Shi, L.; Wang, X.; Chai, S. Fabrication of Graphene@graphite-Based Gas Diffusion Electrode for Improving H₂O₂ Generation in Electro-Fenton Process. *Electrochim. Acta*, **2018**, *260*, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.048>.
- [152] Scialdone, O.; Galia, A.; Sabatino, S. Electro-Generation of H₂O₂ and Abatement of Organic Pollutant in Water by an Electro-Fenton Process in a Microfluidic Reactor. *Electrochem. commun.*, **2013**, *26* (1), 45–47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.006>.
- [153] Zhang, Y.; Chen, Z.; Wu, P.; Duan, Y.; Zhou, L.; Lai, Y.; Wang, F.; Li, S. Three-Dimensional Heterogeneous Electro-Fenton System with a Novel Catalytic Particle Electrode for Bisphenol A Removal. *J. Hazard. Mater.*, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.067>.
- [154] Sharma, J.; Mishra, I. M.; Dionysiou, D. D.; Kumar, V. Oxidative Removal of Bisphenol a by Uv-c/Peroxymonosulfate (Pms): Kinetics, Influence of Co-Existing Chemicals and Degradation Pathway. *Chem. Eng. J.*, **2015**, *276*, 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.021>.
- [155] Ding, Y.; Hu, Y.; Peng, X.; Xiao, Y.; Huang, J. Micro-Nano Structured CoS: An Efficient Catalyst for Peroxymonosulfate Activation for Removal of Bisphenol A. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, *233* (August 2019), 116022. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116022>.
- [156] Fang, Z.; Hu, Y.; Cheng, J.; Chen, Y. Continuous Removal of Trace Bisphenol A from Water by High Efficacy TiO₂ Nanotube Pillared Graphene-Based Macrostructures in a Photocatalytically Fluidized Bed. *Chem. Eng. J.*, **2019**, *372* (September 2018), 581–589. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.129>.
- [157] Zeng, S.; Zhao, J.; Xia, L. Simultaneous Production of Laccase and Degradation of Bisphenol A with *Trametes Versicolor* Cultivated on Agricultural Wastes. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **2017**, *40* (8), 1237–1245. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1783-1>.
- [158] Wu, P.; Zhang, Y.; Chen, Z.; Duan, Y.; Lai, Y.; Fang, Q.; Wang, F.; Li, S. Performance of Boron-Doped Graphene Aerogel Modified Gas Diffusion Electrode for in-Situ Metal-Free Electrochemical Advanced Oxidation of Bisphenol A. *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, *255* (April), 117784. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117784>.
- [159] Olmez-Hanci, T.; Arslan-Alaton, I.; Genc, B. Bisphenol A Treatment by the Hot

- Persulfate Process: Oxidation Products and Acute Toxicity. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 263, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.032>.
- [160] Skoumal, M.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Brillas, E. Mineralization of the Biocide Chloroxymenol by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Chemosphere*, **2008**, 71 (9), 1718–1729. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.12.029>.
- [161] Murugananthan, M.; Yoshihara, S.; Rakuma, T.; Shirakashi, T. Mineralization of Bisphenol A (BPA) by Anodic Oxidation with Boron-Doped Diamond (BDD) Electrode. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 154 (1–3), 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.011>.
- [162] Li, H.; Long, Y.; Zhu, X.; Tian, Y.; Ye, J. Influencing Factors and Chlorinated Byproducts in Electrochemical Oxidation of Bisphenol A with Boron-Doped Diamond Anodes. *Electrochim. Acta*, **2017**, 246, 1121–1130. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.163>.
- [163] Burgos-Castillo, R. C.; Sirés, I.; Sillanpää, M.; Brillas, E. Application of Electrochemical Advanced Oxidation to Bisphenol A Degradation in Water. Effect of Sulfate and Chloride Ions. *Chemosphere*, **2018**, 194, 812–820. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.014>.
- [164] Moreira, F. C.; Boaventura, R. A. R.; Brillas, E.; Vilar, V. J. P. 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>.
- [165] Pereira, G. F.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N.; Biaggio, S. R. Electrochemical Degradation of Bisphenol A Using a Flow Reactor with a Boron-Doped Diamond Anode. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 198–199, 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.057>.
- [166] Gözmen, B.; A. Oturan, M.; Oturan, N.; Erbatur, O. Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol A in Water via Electrochemically Generated Fenton's Reagent. *Environ. Sci. & Technol.*, **2003**, 37 (16), 3716–3723. <https://doi.org/10.1021/es034011e>.
- [167] Chmayssem, A.; Taha, S.; Hauchard, D. Scaled-up Electrochemical Reactor with a Fixed Bed Three-Dimensional Cathode for Electro-Fenton Process: Application to the Treatment of Bisphenol A. *Electrochim. Acta*, **2017**, 225, 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.183>.
- [168] Lee, C. C.; Jiang, L. Y.; Kuo, Y. L.; Hsieh, C. Y.; Chen, C. S.; Tien, C. J. The Potential Role of Water Quality Parameters on Occurrence of Nonylphenol and Bisphenol A and Identification of Their Discharge Sources in the River Ecosystems. *Chemosphere*, **2013**, 91 (7), 904–911. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.006>.
- [169] Zhou, Y.; Zhang, R.; Chen, K.; Zhao, X.; Gu, X.; Lu, J. Enhanced Adsorption and Photo-Degradation of Bisphenol A by β -Cyclodextrin Modified Pine Sawdust in an Aquatic Environment. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2017**, 78, 510–516. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.025>.
- [170] Yamazaki, E.; Yamashita, N.; Taniyasu, S.; Lam, J.; Lam, P. K. S.; Moon, H. B.; Jeong, Y.; Kannan, P.; Achyuthan, H.; Munuswamy, N.; et al. Bisphenol A and Other Bisphenol Analogues Including BPS and BPF in Surface Water Samples from Japan, China, Korea and India. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2015**, 122, 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.029>.

- [171] Garoma, T.; Matsumoto, S. Ozonation of Aqueous Solution Containing Bisphenol A: Effect of Operational Parameters. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *167* (1–3), 1185–1191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.133>.
- [172] Ioan, I.; Wilson, S.; Lundanes, E.; Neculai, A. Comparison of Fenton and Sono-Fenton Bisphenol A Degradation. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *142* (1–2), 559–563. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.015>.
- [173] Huang, R.; Fang, Z.; Yan, X.; Cheng, W. Heterogeneous Sono-Fenton Catalytic Degradation of Bisphenol A by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles under Neutral Condition. *Chem. Eng. J.*, **2012**, *197*, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.035>.
- [174] Yu, L.; Chen, J.; Liang, Z.; Xu, W.; Chen, L.; Ye, D. Degradation of Phenol Using Fe₃O₄-GO Nanocomposite as a Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst. *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, *171*, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.020>.
- [175] Görmez, F.; Görmez, Ö.; Gözmen, B.; Kalderis, D. Degradation of Chloramphenicol and Metronidazole by Electro-Fenton Process Using Graphene Oxide-Fe₃O₄ as Heterogeneous Catalyst. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, *7* (2), 102990. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102990>.
- [176] Poerschmann, J.; Trommler, U.; Górecki, T. Aromatic Intermediate Formation during Oxidative Degradation of Bisphenol A by Homogeneous Sub-Stoichiometric Fenton Reaction. *Chemosphere*, **2010**, *79* (10), 975–986. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.030>.
- [177] Cañizares, P.; Lobato, J.; Paz, R.; Rodrigo, M. A.; Sáez, C. Electrochemical Oxidation of Phenolic Wastes with Boron-Doped Diamond Anodes. *Water Res.*, **2005**, *39* (12), 2687–2703. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.042>.
- [178] Zubir, N. A.; Yacou, C.; Motuzas, J.; Zhang, X.; Zhao, X. S.; Diniz Da Costa, J. C. The Sacrificial Role of Graphene Oxide in Stabilising a Fenton-like Catalyst GO-Fe₃O₄. *Chem. Commun.*, **2015**, *51* (45), 9291–9293. <https://doi.org/10.1039/c5cc02292d>.
- [179] ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. <http://www.aneel.gov.br/>. (acessado em 11 de janeiro de 2020).

7 ANEXOS

ANEXO 1

14/06/2020		RightsLink Printable License
ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS		
Jun 14, 2020		
This Agreement between Universidade Federal de Sergipe -- Clécia Andrade dos Santos ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.		
License Number	4847431287059	
License date	Jun 14, 2020	
Licensed Content Publisher	Elsevier	
Licensed Content Publication	Journal of Hazardous Materials	
Licensed Content Title	Three-dimensional heterogeneous Electro-Fenton system with a novel catalytic particle electrode for Bisphenol A removal	
Licensed Content Author	Yimei Zhang,Zhuang Chen,Panpan Wu,Yaxiao Duan,Lincheng Zhou,Yuxian Lai,Fei Wang,Shuai Li	
Licensed Content Date	Jul 5, 2020	
Licensed Content Volume	393	
Licensed Content Issue	n/a	
Licensed Content Pages	1	
Start Page	120448	
End Page	0	
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation	

<https://i100.copyright.com/AppDispatchServlet>

14/06/2020		RightsLink Printable License
Portion	figures/tables/illustrations	
Number of figures/tables/illustrations	1	
Format	both print and electronic	
Are you the author of this Elsevier article?	No	
Will you be translating?	Yes, without English rights	
Number of languages	1	
Title	Síntese de nano híbrido magnético à base de grafeno e ferrita de cobalto aplicável na catálise heterogênea via eletro-Fenton para degradação e mineralização do bisphenol A	
Institution name	Universidade Federal de Sergipe	
Expected presentation date	Oct 2020	
Portions	Image 8, page 8.	
Specific Languages	Portuguese and English	
Requestor Location	Universidade Federal de Sergipe Rua Domingos Pereira	
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12	
Total	0.00 USD	
Terms and Conditions		

1/7

ANEXO 2

14/09/2020		RightsLink Printable License
ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS		
Sep 13, 2020		
This Agreement between Universidade Federal de Sergipe -- Clécia Andrade dos Santos ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.		
License Number	4907401002108	
License date	Sep 13, 2020	
Licensed Content Publisher	Elsevier	
Licensed Content Publication	Journal of Environmental Chemical Engineering	
Licensed Content Title	Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment: Review	
Licensed Content Author	Ngonidzashé Masunga,Olga Kelebogile Mmesele,Kebede K. Kefeni,Bhekile B. Mamba	
Licensed Content Date	Jun 1, 2019	
Licensed Content Volume	7	
Licensed Content Issue	3	
Licensed Content Pages	1	
Start Page	103179	
End Page	0	
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation	

<https://i100.copyright.com/AppDispatchServlet>

14/09/2020		RightsLink Printable License
Portion	figures/tables/illustrations	
Number of figures/tables/illustrations	1	
Format	both print and electronic	
Are you the author of this Elsevier article?	No	
Will you be translating?	Yes, without English rights	
Number of languages	1	
Title	Síntese de nano híbrido magnético à base de grafeno e ferrita de cobalto aplicável na catálise heterogênea via eletro-Fenton para degradação e mineralização do bisphenol A	
Institution name	Universidade Federal de Sergipe	
Expected presentation date	Oct 2020	
Portions	Figure 2	
Specific Languages	English	
Requestor Location	Universidade Federal de Sergipe Rua Domingos Pereira	
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12	
Total	0.00 USD	
Terms and Conditions		

1/7

ANEXO 3

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS	
Sep 13, 2020	
This Agreement between Universidade Federal de Sergipe -- Clécia Andrade dos Santos ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.	
License Number	4907401318559
License date	Sep 13, 2020
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Environment International
Licensed Content Title	Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater
Licensed Content Author	Imran Ali, Al Arsh Basheer, X.Y. Mbianda, Alexander Burakov, Evgeny Galunin, Irina Burakova, Elina Mkrtchyan, Alexey Tkachev, Vladimir Grachev
Licensed Content Date	Jun 1, 2019
Licensed Content Volume	127
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	21
Start Page	160
End Page	180
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation

<https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet>

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS	
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title	Síntese de nano híbrido magnético à base de grafeno e ferrita de cobalto aplicável na catálise heterogênea via eletro-Fenton para degradação e mineralização do bisfenol A
Institution name	Universidade Federal de Sergipe
Expected presentation date	Oct 2020
Portions	Figure 1
Specific Languages	English
Requestor Location	Universidade Federal de Sergipe Rua Domingos Pereira
Publisher Tax ID	Moita Bonita, 46560-000 Brazil Attn: Universidade Federal de Sergipe
Total	GB 494 6272 12 0.00 USD
Terms and Conditions	

ANEXO 4

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS	
Sep 13, 2020	
This Agreement between Universidade Federal de Sergipe -- Clécia Andrade dos Santos ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.	
License Number	4907410050390
License date	Sep 13, 2020
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Advances in Colloid and Interface Science
Licensed Content Title	Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater
Licensed Content Author	Shamik Chowdhury, Rajasekhar Balasubramanian
Licensed Content Date	Feb 1, 2014
Licensed Content Volume	204
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	22
Start Page	35
End Page	56
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation

<https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet>

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS	
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title	Síntese de nano híbrido magnético à base de grafeno e ferrita de cobalto aplicável na catálise heterogênea via eletro-Fenton para degradação e mineralização do bisfenol A
Institution name	Universidade Federal de Sergipe
Expected presentation date	Oct 2020
Portions	Figure 2
Specific Languages	English
Requestor Location	Universidade Federal de Sergipe Rua Domingos Pereira
Publisher Tax ID	Moita Bonita, 46560-000 Brazil Attn: Universidade Federal de Sergipe
Total	GB 494 6272 12 0.00 USD
Terms and Conditions	

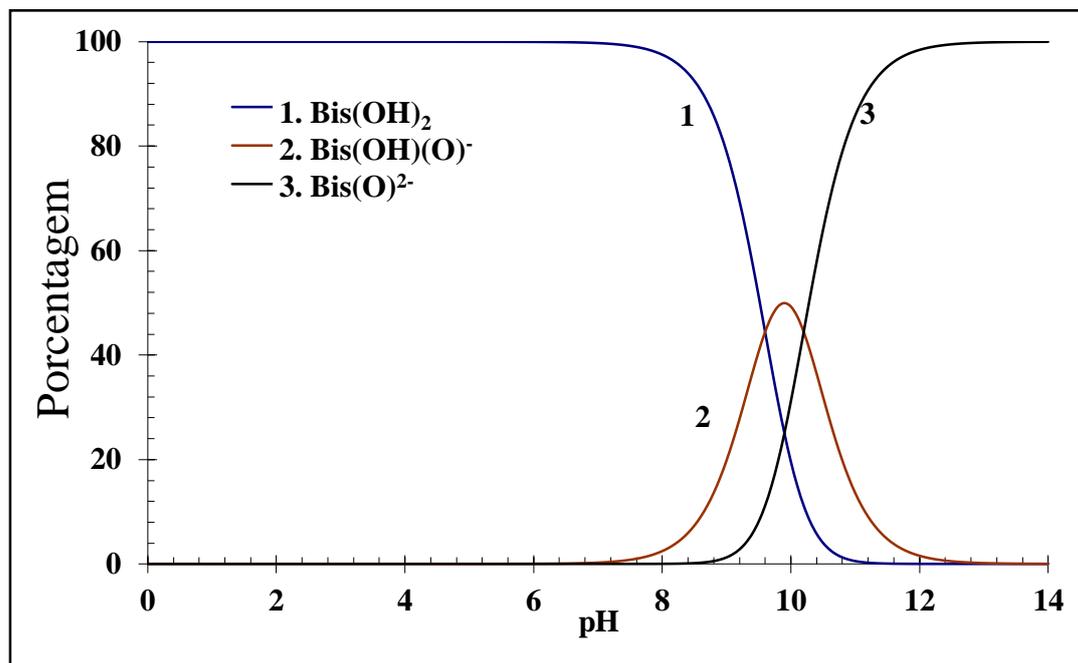
ANEXO 5

14/06/2020 RightsLink Printable License		14/06/2020 RightsLink Printable License	
ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS		Portion	figures/tables/illustrations
Jun 14, 2020		Number of figures/tables/illustrations	1
This Agreement between Universidade Federal de Sergipe -- Clécia Andrade dos Santos ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.		Format	both print and electronic
License Number	4847440523708	Are you the author of this Elsevier article?	No
License date	Jun 14, 2020	Will you be translating?	Yes, without English rights
Licensed Content Publisher	Elsevier	Number of languages	1
Licensed Content Publication	Carbon	Title	Síntese de nano híbrido magnético à base de grafeno e ferrita de cobalto aplicável na catalise heterogênea via eletro-Fenton para degradação e mineralização do bisphenol A
Licensed Content Title	Large-scale production of high-quality graphene sheets by a non-electrified electrochemical exfoliation method	Institution name	Universidade Federal de Sergipe
Licensed Content Author	P.C. Shi,J.P. Guo,X. Liang,S. Cheng,H. Zheng,Y. Wang,C.H. Chen,H.F. Xiang	Expected presentation date	Oct 2020
Licensed Content Date	Jan 1, 2018	Portions	Figure 1
Licensed Content Volume	126	Specific Languages	Portuguese and English
Licensed Content Issue	n/a		Universidade Federal de Sergipe Rua Domingos Pereira
Licensed Content Pages	7	Requestor Location	Moita Bonita, 46560-000 Brazil Atm: Universidade Federal de Sergipe
Start Page	507	Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
End Page	513	Total	0.00 USD
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation	Terms and Conditions	
https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet			

ANEXO 6

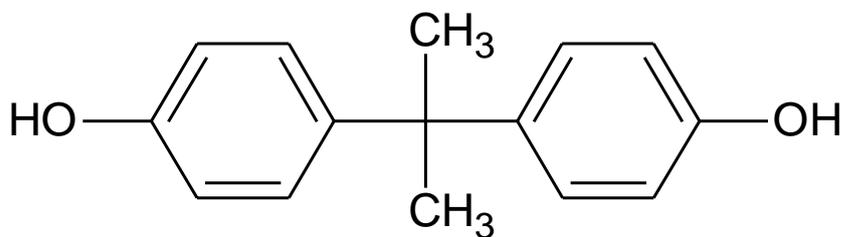
14/06/2020 RightsLink Printable License		14/06/2020 RightsLink Printable License	
ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS		Portion	figures/tables/illustrations
Jun 14, 2020		Number of figures/tables/illustrations	1
This Agreement between Universidade Federal de Sergipe -- Clécia Andrade dos Santos ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.		Format	both print and electronic
License Number	4847440326640	Are you the author of this Elsevier article?	No
License date	Jun 14, 2020	Will you be translating?	Yes, without English rights
Licensed Content Publisher	Elsevier	Number of languages	1
Licensed Content Publication	Chemical Engineering Journal	Title	Síntese de nano híbrido magnético à base de grafeno e ferrita de cobalto aplicável na catalise heterogênea via eletro-Fenton para degradação e mineralização do bisphenol A
Licensed Content Title	Fast chemical exfoliation of graphite to few-layer graphene with high quality and large size via a two-step microwave-assisted process	Institution name	Universidade Federal de Sergipe
Licensed Content Author	Wenyu Wu,Mengjie Liu,Yu Gu,Bin Guo,HuaXin Ma,Ping Wang,Xiaoyu Wang,Ruijun Zhang	Expected presentation date	Oct 2020
Licensed Content Date	Feb 1, 2020	Portions	Figure 1, page 3
Licensed Content Volume	381	Specific Languages	Portuguese and English
Licensed Content Issue	n/a		Universidade Federal de Sergipe Rua Domingos Pereira
Licensed Content Pages	1	Requestor Location	Moita Bonita, 46560-000 Brazil Atm: Universidade Federal de Sergipe
Start Page	122592	Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
End Page	0	Total	0.00 USD
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation	Terms and Conditions	
https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet			

ANEXO 7

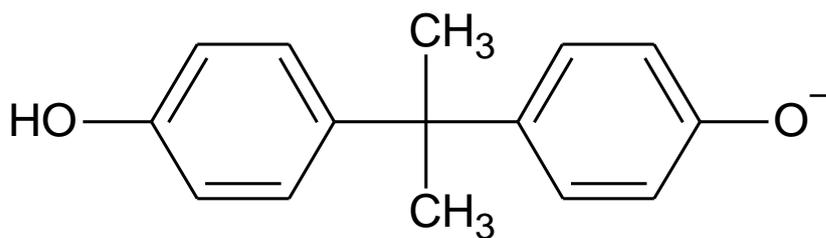


Estruturas do BPA

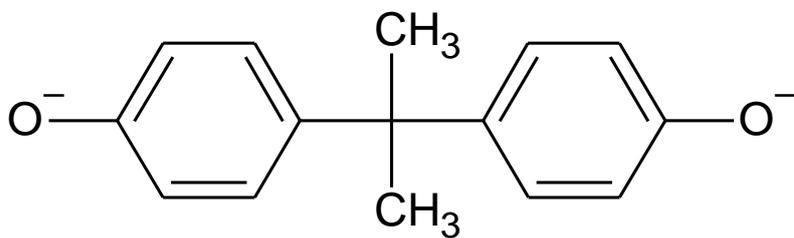
Bis(OH)_2



Bis(OH)(O)^-



Bis(O)²⁻



Fonte: ACD/ChemSketch (Freeware 2017.2.1. (www.acdlabs.com))

8 APÊNDICES

O presente trabalho gerou algumas apresentações em congresso, encontro, conferência, simpósio e workshop, um artigo aceito, uma premiação internacional e fora feito o depósito de patente do híbrido.

O artigo foi aceito na revista “**Environmental Science and pollution Research (ESPR)**”.

Environmental Science and Pollution Research
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-11913-7>

ADVANCED OXIDATION/REDUCTION TECHNOLOGIES: AN PERSPECTIVE FROM IBEROAMERICAN COUNTRIES



Heterogeneous electro-Fenton process for degradation of bisphenol A using a new graphene/cobalt ferrite hybrid catalyst

Clécia Andrade dos Santos¹ · Daiane Requião de Souza Cruz¹ · Wenes Ramos da Silva¹ · Gleyce Kelly de Jesus¹ · Alessandra Ferreira Santos² · Grazielle Costa da Cunha¹ · Alberto Wisniewski Jr¹ · Luciane Pimenta Cruz Romão^{1,3} 

Received: 11 July 2020 / Accepted: 30 November 2020
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021

Abstract

A simple, efficient, environmentally friendly, and inexpensive synthesis route was developed to obtain a magnetic nano-hybrid (GH) based on graphene and cobalt ferrite. Water with a high content of natural organic matter (NOM) was used as solvent and a source of carbon. The presence of NOM in the composition of GH was confirmed by FTIR and Raman spectroscopy, which evidenced the formation of graphene, as also corroborated by XRD analyses. The diffractograms and TEM images showed the formation of a hybrid nanomaterial composed of graphene and cobalt ferrite, with crystallite and particle sizes of 0.83 and 4.0 nm, respectively. The heterogeneous electro-Fenton process (EF-GH) achieved 100% degradation of bisphenol A (BPA) in 50 min, with 80% mineralization in 7 h, at pH 7, using a current density of 33.3 mA cm⁻². The high catalytic performance was achieved at neutral pH, enabling substantial reduction of the costs of treatment processes. This work contributes to understanding the role of NOM in the synthesis of a magnetic nano-hybrid based on graphene and cobalt ferrite, for use in heterogeneous catalysis. This nano-hybrid has excellent potential for application in the degradation of persistent organic pollutants found in aquatic environments.

Keywords Magnetic nano-hybrid · Liquid-phase exfoliation · Heterogeneous electro-Fenton · Emerging contaminants · Mineralization

A premiação internacional foi do 20º Congresso Internacional da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), que será realizado entre os dias 15 a 21 de agosto no Estes Parck, Colorado-EUA.

A primeira apresentação (nesse caso foi o uso da síntese com outra aplicação, apresentado pelo aluno de iniciação Científica - Thalles Henrique Menezes) no XIII Encontro brasileiro de substâncias húmicas e matéria orgânica natural – (EBSH-MON), realizado em Maceio-AL entre os dias 28 a 31 de outubro de 2019, na modalidade **Oral e Pôster**, intitulado como: “**Extração de**

pesticida em fase sólida com híbrido de grafeno magnético sintetizado com matéria orgânica natural (MON)”.

A segunda apresentação foi na IV Iberoamerican conference on advanced oxidation technologies - (CIPOA), realizada em Natal-RN entre os dias 18 a 22 de novembro de 2019, na modalidade **Pôster**, intitulado como: **“Evolution of magnetic graphene hybrid efficiency in electro-Fenton treatment for bisphenol degradation”.**

A terceira apresentação foi no III Workshop INCT DATREM, realizado em Araraquara-SP entre os dias 05 e 06 de março de 2020, na modalidade **Pôster**, intitulado como: **“Uso da matéria orgânica natural (MON) na síntese de nanomaterial magnético à base de grafeno para degradação do BPA via eletro-Fenton”.**

A patente do híbrido de grafeno sintetizado no presente trabalho teve parecer favorável com ajustes (já foram feitos) junto ao CINTEC.

SIGAA - Notificação de Invenção - Parecer Emitido

Sistemas/STI

23 de setembro de 2021 15:31

[Ver mais detalhes](#)



**Status do Parecer da Notificação da Invenção:
NECESSITA CORREÇÕES**
Como parte da avaliação do pedido de depósito de patente, foram analisadas a atividade inventiva, suficiência descritiva e a novidade por meio de buscas e análise de anterioridades. Face a avaliação, apresenta-se parecer favorável com ajustes, sendo necessário o atendimento aos pontos 1-4 do item 6 e observação ao item 7 do parecer anexo.