



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**DOUTORADO EM QUÍMICA**

**CARLOS PEDRO GONÇALVES DO NASCIMENTO**

**DEGRADAÇÃO DE LEVOFLOXACINO E IMIDACLOPRIDO: UM ESTUDO DA  
GERAÇÃO DE RADICAIS CATALISADA POR RESÍDUO DA SIDERURGIA**

**FORTALEZA**

**2023**

CARLOS PEDRO GONÇALVES DO NASCIMENTO

DEGRADAÇÃO DE LEVOFLOXACINO E IMIDACLOPRIDO: UM ESTUDO DA  
GERAÇÃO DE RADICAIS CATALISADA POR RESÍDUO DA SIDERURGIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- N194d Nascimento, Carlos Pedro Gonçalves do.  
Degradação de levofloxacino e imidacloprido : um estudo da geração de radicais catalisada por resíduo da siderurgia / Carlos Pedro Gonçalves do Nascimento. – 2023.  
106 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.
1. Carepa. 2. Degradação de contaminantes orgânicos. 3. Reações tipo-Fenton. 4. Espécies reativas de oxigênio. I. Título.

CDD 540

---

CARLOS PEDRO GONÇALVES DO NASCIMENTO

DEGRADAÇÃO DE LEVOFLOXACINO E IMIDACLOPRIDO: UM ESTUDO DA  
GERAÇÃO DE RADICAIS CATALISADA POR RESÍDUO DA SIDERURGIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

Aprovada em 01/09/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Elisane Longhinotti (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dra. Gisele Simone Lopes  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Carla Bastos Vidal  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

A Deus.

Aos meus pais, Pedro e Maria.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo, pois sem o seu consentimento e sua precípua ajuda não teria chegado até aqui. A Ele, minha eterna e mais sincera gratidão!

Aos meus pais, pelo apoio incondicional que me deram, oferecendo-me condições de lutar pelos meus objetivos, bem como às minhas irmãs, por todo suporte e incentivo, e aos meus tios, Franciberto e Márcia, os quais sempre me apoiaram e certamente intercederam por mim durante todo esse tempo.

À minha namorada (em breve esposa), por todo apoio e compreensão, sobretudo nos momentos em que precisei abdicar de estarmos juntos ou dividir minha atenção, e por cada palavra de incentivo e de força.

À igreja da qual faço parte, pelas contínuas intercessões ao meu favor, especialmente aos companheiros da banda musical.

À minha orientadora, profa. Dra. Elisane Longhinotti, pela pessoa e profissional exemplar que é, por quem tenho considerável admiração e com quem muito aprendi. Pela preciosa orientação, por toda sua disponibilidade em me atender nas vezes que precisei, como por acreditar sempre em mim. Minha sincera gratidão!

Ao Laboratório de Métodos de Análise e Materiais (LABMA), por me abrir as portas e me oferecer todo suporte para a realização das minhas pesquisas de mestrado e de doutorado, bem como a todos que dele fizeram ou fazem parte, pela convivência, pelos momentos compartilhados e por todo aprendizado adquirido ao longo desses anos. Em especial, à Juliana Monteiro e ao Carlos Eduardo, pelas contribuições dadas a esse trabalho, bem como à Ana Caroline, por toda ajuda.

A todos os laboratórios parceiros, que me ofereceram o suporte necessário e que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho se tornasse exequível: Aos Laboratórios de Análise de Traços (LAT) e de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA), especialmente ao meu amigo Thiago Vasconcelos, por toda ajuda e parceria, bem como ao Laboratório de Química Ambiental (LAQA), na pessoa da profa. Dra. Helena Becker, todos do Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ). Ao Laboratório de Materiais Avançados, do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFC, em especial ao Dr. Luís Paulo e ao Samuel Lucas, pelas análises de Espectroscopia de Mössbauer, ao Laboratório de Raios-X (LRX) do Departamento de Física da UFC, assim como à Central Analítica da UFC.

Aos professores membros da banca avaliadora desse exame, Dr. Antoninho Valentini, Dra. Gisele S. Lopes, Dr. Igor F. de Vasconcelos, Dra. Carla B. Vidal e Dr. José

Heriberto O. Nascimento, pela disponibilidade e prontidão em aceitar meu convite, bem como pelas valiosas contribuições oferecidas a este trabalho.

À Universidade Federal do Ceará, por me proporcionar oportunidades e condições para meu desenvolvimento, desde a graduação até o doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, por todo suporte.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Neste trabalho, foi avaliada a utilização da carepa, um resíduo da indústria siderúrgica formado na etapa de lingotamento contínuo da produção de aço, como ativador de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e peroximonossulfato (PMS) para promover a geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) por meio de reações do tipo-Fenton, sem a necessidade de quaisquer fontes de energia externa, o que torna o processo menos oneroso. A eficiência do resíduo nessas reações está relacionada ao seu alto teor de ferro, que foi quantificado por espectroscopia de absorção atômica em chama, apresentando em torno de 42% em massa do metal. Esse elevado conteúdo de ferro pode ser explicado pela majoritária presença de óxidos desse metal, tais como wustita ( $\text{FeO}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), todos identificados por difração de raios-X e confirmados por espectroscopia Mössbauer. As espécies reativas geradas foram capazes de promover a degradação de dois contaminantes orgânicos em solução aquosa: o fármaco levofloxacino (LVF), bem como o inseticida imidacloprido (IMD), além de levar à mineralização parte do que foi degradado desses compostos em solução aquosa. Após 1 hora de reação, o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa promoveu a degradação de 93% de LVF e a mineralização de cerca de 70% do composto, enquanto a degradação de IMD foi de 80% após 2 horas, e praticamente todo esse percentual sofreu mineralização. Ensaios de captura de espécies reativas indicaram que o radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) foi o responsável pela degradação do inseticida no sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa, enquanto na degradação de LVF, apesar desse radical ter sido a espécie ativa majoritária, os radicais superóxido/hidroperoxila ( $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ ) também tiveram participação na decomposição do fármaco no sistema estudado. Por meio de ensaios utilizando o filtrado da solução do sistema heterogêneo, obtido após a reação no sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa, foi possível avaliar a contribuição das reações homogêneas sobre a degradação de ambos os compostos no sistema heterogêneo do tipo-Fenton. Os resultados indicaram que a degradação de LVF ocorreu, majoritariamente, por meio de reações homogêneas, propiciadas pela lixiviação de íons ferro no sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa, ao passo que a degradação de IMD foi predominantemente favorecida por reações de superfície. Além disso, o resíduo apresentou alta estabilidade frente à lixiviação de íons ferro, com índices em torno de 3,3–4,4 mg de ferro por grama de carepa após a degradação de LVF, e aproximadamente 1,3 mg por grama de carepa após a degradação de IMD, o que representa apenas cerca de 1,0% e 0,3% do conteúdo total do metal liberado após a degradação de LVF e IMD, respectivamente. Análises de raio-X do resíduo após a reação de degradação de IMD indicaram que o conteúdo de ferro liberado do material foi majoritariamente proveniente da fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ademais, excelente capacidade de

reuso foi apresentada pelo resíduo, mantendo os mesmos índices de degradação do fármaco em até 5 ciclos de reação verificados, e perdendo apenas cerca de 15% de eficiência na degradação do inseticida ao longo dos 5 ciclos reacionais.

**Palavras-chave:** carepa; reações tipo-Fenton; espécies reativas de oxigênio; degradação de contaminantes orgânicos.

## ABSTRACT

In this work, the use of mill scale, a steel waste formed in the continuous casting stage of steel production, was evaluated as an activator of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and peroxymonosulfate (PMS) to promote the generation of reactive oxygen species (ROS) through Fenton-like reactions, without the need for any external energy sources, which makes the process less costly. The efficiency of the residue in these reactions is related to its high iron content, which was quantified by flame atomic absorption spectroscopy, presenting around 42% by mass of the metal. This high iron content can be explained by the majority presence of iron oxides, such as wustite ( $\text{FeO}$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), all identified by X-ray diffraction and confirmed by Mössbauer spectroscopy. The reactive species generated were able to promote the degradation of two organic contaminants in aqueous solution: the drug levofloxacin (LVF), as well as the insecticide imidacloprid (IMD), in addition to leading to the mineralization of part of what was degraded from these compounds in aqueous solution. After 1 hour of reaction, the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /mill scale system promoted a degradation of 93% of LVF and the mineralization of about 70% of the compound, while the degradation of IMD was 80% after 2 hours, and practically all of this percentage underwent mineralization. Reactive species capture tests indicated that the hydroxyl radical ( $\text{HO}^\bullet$ ) was responsible for the degradation of the insecticide in the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /mill scale system, while in the degradation of LVF, although this radical was the most active species, the superoxide/hydroperoxyl radicals ( $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ ) also participated in the decomposition of the drug in the studied system. Through the tests using the filtrate of the heterogeneous system solution, obtained after the reaction in the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /mill scale system, it was possible to evaluate the contribution of the homogeneous reactions on the degradation of both compounds in the Fenton-like heterogeneous system. The results indicated that the degradation of LVF occurred mainly through homogeneous reactions, propitiated by the leaching of iron ions in the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /mill scale system, while the degradation of IMD was predominantly favored by surface reactions. In addition, the mill scale showed high stability against iron ion leaching, with rates around 3.3–4.4 mg of iron per gram of scale after degradation of LVF, and approximately 1.3 mg per gram of scale after IMD degradation, which represents only about 1.0% and 0.3% of the total metal content released after LVF and IMD degradation, respectively. X-ray analyzes of the residue after the IMD degradation reaction indicated that the iron content released from the material was mainly from the hematite phase ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). In addition, excellent reuse capacity was received by the mill scale, maintaining the same drug degradation rates in

up to 5 verified reaction cycles, and losing only around 15% efficiency in insecticide degradation throughout the 5 reaction cycles.

**Keywords:** mill scale; Fenton-like reactions; reactive oxygen species; degradation of organic contaminants.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Classificação de algumas das principais técnicas baseadas em POAs. ....	19
Figura 2	– Esquema simplificado da geração de radicais HO <sup>•</sup> via processos de Fenton..	20
Figura 3	– Geração de coprodutos e resíduos por tipo no Brasil, referente ao ano de 2020. ....	23
Figura 4	– Estruturas químicas do levofloxacino em suas formas neutra, catiônica, aniônica e <i>zwitteriônica</i> , de acordo com as condições de pH .....	27
Figura 5	– Estrutura química do imidacloprido .....	28
Figura 6	– Difractogramas de raios-X da carepa (a) antes e (b) após a reação .....	44
Figura 7	– Espectros de Mössbauer da carepa (a) antes e (b) após a reação de degradação de IMD .....	45
Figura 8	– Espectro de infravermelho da carepa em pastilha de KBr .....	47
Figura 9	– Micrografia obtida por MEV (a–c), mapas de distribuição dos constituintes químicos (inserção de c, f–i) e espectro de EDS (d) da carepa .....	48
Figura 10	– Curvas de calibração de LVF a pH 3,0 (a); 5,0 (b); 7,0 (c) e de IMD (d) em solução aquosa a 25±1 °C .....	49
Figura 11	– Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos por meio do planejamento fatorial Composto Central para degradação de LVF 50 µmol L <sup>-1</sup> em solução aquosa no sistema PMS/carepa, a pH inicial 3,0±0,5 e 25±1 °C .....	51
Figura 12	– Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos por meio do planejamento fatorial Composto Central para degradação de LVF 50 µmol L <sup>-1</sup> em solução aquosa no sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa, a pH inicial 3,0±0,05 e 25±1 °C .....	53
Figura 13	– Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos por meio do planejamento fatorial Composto Central para degradação de IMD 50 µM em solução aquosa no sistema PMS/carepa, a pH inicial 3,0±0,5 e 25±1 °C .....	56

Figura 14	– Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos por meio do planejamento fatorial Composto Central para degradação de IMD 50 $\mu\text{M}$ em solução aquosa no sistema $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa, a pH inicial $3,0\pm 0,05$ e $25\pm 1$ $^\circ\text{C}$ .....	57
Figura 15	– Decaimento da concentração de LVF em diferentes sistemas. Condições iniciais: $[\text{LVF}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ , 60 mg de carepa ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ), pH $3,0\pm 0,05$ , a $25\pm 1$ $^\circ\text{C}$ .....	59
Figura 16	– Decaimento da concentração de IMD em diferentes sistemas. Condições iniciais: $[\text{IMD}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 160 mg de carepa ( $6,4 \text{ g L}^{-1}$ ), pH $3,0\pm 0,05$ , a $25\pm 1$ $^\circ\text{C}$ .....	61
Figura 17	– Decaimento da concentração de LVF (-●-) e consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$ durante a reação no sistema $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (-●-). Condições iniciais: LVF $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ , 60 mg de carepa ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ), pH $3,0\pm 0,05$ , a $25\pm 1$ $^\circ\text{C}$ ..	62
Figura 18	– Decaimento da concentração de IMD (-●-) e consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$ durante a reação no sistema $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (-●-). Condições iniciais: $[\text{IMD}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 160 mg de carepa ( $6,4 \text{ g L}^{-1}$ ), pH $3,0\pm 0,05$ , a $25\pm 1$ $^\circ\text{C}$ . .....	63
Figura 19	– Índices de degradação (■) e mineralização (■) de LVF e IMD no sistema $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa. Condições iniciais: $[\text{LVF}] = [\text{IMD}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ e 60 mg de carepa (LVF), $\text{H}_2\text{O}_2$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e 160 mg de carepa (IMD), pH $3,0\pm 0,05$ , a $25\pm 1$ $^\circ\text{C}$ . .....	64
Figura 20	– Variação da concentração de ferro em solução durante a degradação de LVF no sistema $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa. Condições iniciais: $[\text{LVF}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ , 60 mg ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa, pH $3,0\pm 0,05$ , a $25\pm 1$ $^\circ\text{C}$ .....	65
Figura 21	– Variação da concentração de ferro em solução (-●-) e variação do pH da solução (-●-) durante a degradação de IMD no sistema $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa. Condições iniciais: $[\text{IMD}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 160 mg ( $6,4 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa, pH $3,0\pm 0,05$ , a $25\pm 1$ $^\circ\text{C}$ .....	66
Figura 22	– Decaimento da concentração de LVF nos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (-●-), filtrado de $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (-●-) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (-●-). Condições iniciais: LVF 50	68

$\mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ , 60 mg de carepa ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ) ou  $\text{Fe}^{2+}$   $5,7 \text{ mg L}^{-1}$ , pH  $3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  .....

- Figura 23 – Decaimento da concentração de IMD nos sistemas  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (●-), filtrado de  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (-●-) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (-●-). Condições iniciais: IMD  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 160 mg de carepa ( $6,4 \text{ g L}^{-1}$ ) ou  $\text{Fe}^{2+}$   $10,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH  $3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 69
- Figura 24 – Decaimento da concentração de LVF em função do tempo na ausência e na presença de diferentes concentrações de *t*-BuOH e SOD. Condições iniciais: [LVF] =  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] =  $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ , 60 mg ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa, pH  $3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  ..... 72
- Figura 25 – Decaimento da concentração de IMD em função do tempo na ausência e na presença de *t*-BuOH 50 mM. Condições iniciais: [IMD] =  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] =  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 160 mg ( $6,4 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa, pH  $3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  ..... 73
- Figura 26 – Decaimento da concentração de LVF em função do tempo, na ausência e na presença de EtOH e *t*-BuOH em diferentes concentrações. Condições iniciais: [LVF] =  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , [PMS] =  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 120 mg ( $4,8 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa, pH  $3,0 \pm 0,5$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 75
- Figura 27 – Decaimento da concentração de LVF em função do tempo, reutilizando o resíduo em diferentes ciclos de reação. Condições iniciais: [LVF] =  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] =  $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ , 60 mg ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa, pH  $3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 76
- Figura 28 – Decaimento da concentração de IMD em função do tempo, reutilizando o resíduo em diferentes ciclos de reação. Condições iniciais: [IMD] =  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] =  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 160 mg ( $6,4 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa, pH  $3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potenciais redox de alguns dos oxidantes mais comuns. ....	18
Tabela 2 – Reagentes utilizados nos experimentos. ....	32
Tabela 3 – Níveis das variáveis em cada experimento do planejamento fatorial Composto Central para o sistema LVF/PMS/carepa. ....	37
Tabela 4 – Níveis das variáveis em cada experimento do planejamento fatorial Composto Central para o sistema LVF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa. ....	38
Tabela 5 – Níveis das variáveis em cada experimento do planejamento fatorial Composto Central para o sistema IMD/PMS/carepa. ....	39
Tabela 6 – Níveis das variáveis em cada experimento do planejamento fatorial Composto Central para o sistema IMD/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa. ....	39
Tabela 7 – Parâmetros de Mössbauer da carepa antes e após a reação, obtidos a partir de ajustes hiperfinos. ....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CONAMA	Concelho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de raios-X
EROs	Espécies reativas de oxigênio
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica em chama (do inglês <i>flame atomic absorption spectrometry</i> )
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PDS	Peroxidissulfato
PMS	Peroximonossulfato
PS	Persulfato
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UFC	Universidade Federal do Ceará

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>1.1</b>	<b>Processos Oxidativos Avançados</b> .....	18
<b>1.1.1</b>	<b>Processos de Fenton</b> .....	19
1.1.1.1	<i>Processo de Fenton Homogêneo</i> .....	21
1.1.1.2	<i>Processos de Fenton Heterogêneos</i> .....	21
1.1.1.2.1	Resíduos da metalurgia como catalisadores do tipo Fenton .....	22
<b>1.1.2</b>	<b>Processos baseados em radicais sulfato</b> .....	24
<b>1.2</b>	<b>Degradação de contaminantes orgânicos em águas</b> .....	25
<b>1.2.1</b>	<b>Fármacos</b> .....	25
1.2.1.1	<i>Levofloxacino</i> .....	26
<b>1.2.2</b>	<b>Inseticidas</b> .....	28
1.2.2.1	<i>Imidacloprido</i> .....	28
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	31
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	31
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	31
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	32
<b>3.1</b>	<b>Reagentes</b> .....	32
<b>3.2</b>	<b>Instrumentação</b> .....	33
<b>3.3</b>	<b>Caracterização do resíduo</b> .....	34
<b>3.4</b>	<b>Ensaio de degradação de LVF e IMD</b> .....	35
<b>3.4.1</b>	<b>Metodologia</b> .....	35
<b>3.4.2</b>	<b>Curvas de calibração de LVF e IMD</b> .....	36
<b>3.4.3</b>	<b>Otimização das condições reacionais</b> .....	36
3.4.3.1	<i>Sistema LVF/PMS/carepa</i> .....	37
3.4.3.2	<i>Sistema LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa</i> .....	38
3.4.3.3	<i>Sistema IMD/PMS/carepa</i> .....	38
3.4.3.4	<i>Sistema IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa</i> .....	39
<b>3.4.4</b>	<b>Degradação de LVF e IMD nos sistemas otimizados</b> .....	40
<b>3.4.5</b>	<b>Contribuição da catálise homogênea na degradação de LVF e IMD</b> .....	40
<b>3.5</b>	<b>Determinação do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante a reação</b> .....	41
<b>3.6</b>	<b>Mineralização de LVF e IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa</b> .....	41

3.7	Estudo da estabilidade do resíduo frente à lixiviação de íons ferro. ....	42
3.8	Estudo do potencial de reuso do resíduo. ....	42
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
4.1	<b>Caracterização do resíduo</b> .....	44
4.1.1	<i>Difração de raios-X</i> .....	44
4.1.2	<i>Espectroscopia Mössbauer</i> .....	45
4.1.3	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> .....	47
4.1.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura.</i> .....	47
4.1.5	<i>Análise elementar de ferro.</i> .....	49
4.2	<b>Curvas de calibração de LVF e IMD</b> .....	49
4.3	<b>Ensaio de degradação de LVF e IMD</b> .....	50
4.3.1	<b>Otimização das condições reacionais</b> .....	50
4.3.1.1	<i>Sistema LVF/PMS/carepa</i> .....	50
4.3.1.2	<i>Sistema LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa</i> .....	53
4.3.1.3	<i>Sistema IMD/PMS/carepa</i> .....	55
4.3.1.4	<i>Sistema IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa</i> .....	57
4.3.2	<b>Degradação de LVF e IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa otimizado</b> .....	59
4.3.3	<b>Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante a reação de degradação de LVF e IMD</b> .....	62
4.3.4	<b>Mineralização de LVF e IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa</b> .....	64
4.3.5	<b>Estudo da estabilidade da carepa frente à lixiviação de íons ferro</b> .....	65
4.3.5.1	<i>Lixiviação de ferro no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa após a degradação de LVF.</i> .....	65
4.3.5.2	<i>Lixiviação de ferro no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa após a degradação de IMD.</i> .....	66
4.3.6	<b>Contribuição das reações homogêneas na degradação de LVF e IMD</b> .....	67
4.3.7	<b>Identificação das espécies ativas nos processos de degradação de LVF e IMD</b> .....	70
4.3.7.1	<i>Identificação das espécies ativas no sistema LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa.</i> .....	71
4.3.7.2	<i>Identificação das espécies ativas no sistema IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa.</i> .....	73
4.3.7.3	<i>Identificação das espécies ativas no sistema IMD/PMS/carepa.</i> .....	74
4.3.8	<b>Reuso do resíduo</b> .....	76
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	78
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	79
	<b>APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FERRO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA</b> .....	103

<b>APÊNDICE B – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA–VISÍVEL DE LVFE IMD .....</b>	<b>104</b>
<b>APÊNDICE C – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA–VISÍVEL .....</b>	<b>105</b>
<b>APÊNDICE D – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FERRO POR ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA–VISÍVEL .....</b>	<b>106</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente estudados e utilizados no campo da remediação ambiental, especialmente no que diz respeito ao tratamento de ambientes aquáticos, como ferramentas eficazes na geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) para degradação de contaminantes orgânicos persistentes nesses ecossistemas (DONG *et al.*, 2022; GANIYU; SABLE; EL-DIN, 2022; MEHRJOUEI; MÜLLER; MÖLLER, 2015; SONG *et al.*, 2022; TITCHOU *et al.*, 2021; WEN *et al.*, 2022; XU; LIN; ZHANG, 2016; ZHANG *et al.*, 2022). Em virtude de muitos dos poluentes orgânicos serem caracterizados como não biodegradáveis e resistentes à degradação, os métodos convencionalmente utilizados são considerados ineficazes para mitigar o problema da contaminação dos ambientes aquáticos, uma vez que algumas dessas técnicas apenas transferem os poluentes de uma fase para outra (ARIFIN *et al.*, 2023; AYOUB *et al.*, 2010; MAHTAB; FAROOQI; KHURSHEED, 2021; PRIYADARSHINI *et al.*, 2022; XIE *et al.*, 2023).

Nessa perspectiva, os POAs constituem um conjunto de técnicas caracterizadas pela geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), e apresentam como uma de suas principais vantagens a elevada capacidade de oxidação por parte desses radicais, que possuem um potencial redox de 2,8 V (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; KAHOUSH *et al.*, 2022; LIU; ZHAO; WANG, 2021; MORADI *et al.*, 2020; WANG; XU, 2012). A Tabela 1 reúne alguns dos oxidantes mais comuns e seus respectivos potenciais redox, dentre os quais, pode-se observar que o potencial do radical  $\text{HO}^\bullet$  figura entre os maiores.

Tabela 1 – Potenciais redox de alguns dos oxidantes mais comuns.

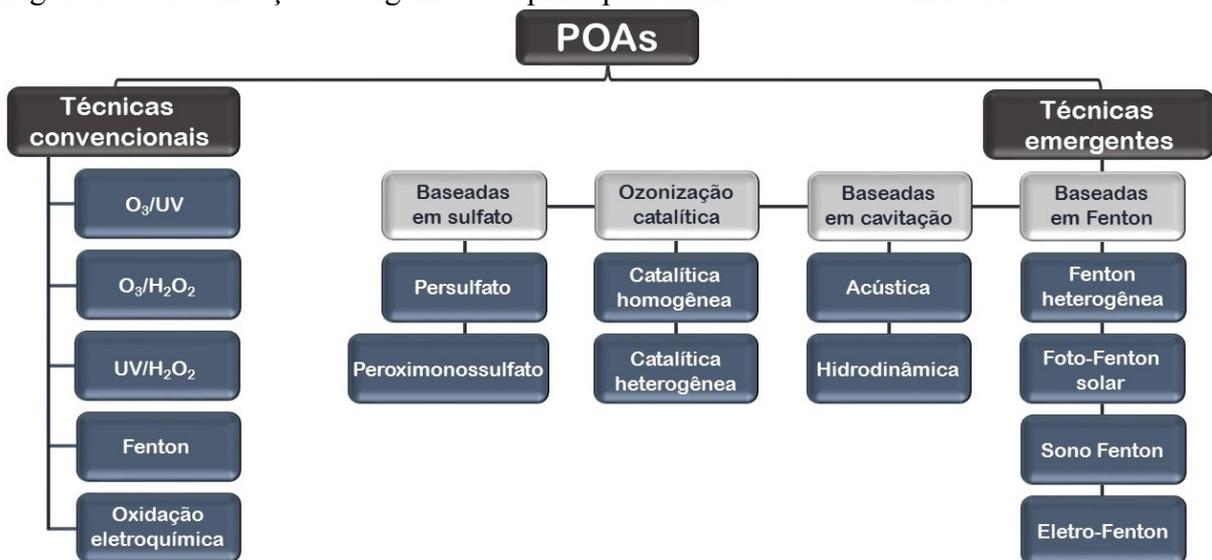
Oxidante	Fórmula química	Potencial redox (V)
Radical sulfato	$\text{SO}_4^-$	2,5–3,1
Flúor	$\text{F}_2$	3,0
Radical hidroxila	$\text{HO}^\bullet$	2,8
Ozônio	$\text{O}_3$	2,1
Persulfato	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,1
Peroximonossulfato	$\text{HSO}_5^-$	1,8
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2$	1,8
Permanganato	$\text{MnO}_4^-$	1,7
Cloro	$\text{Cl}_2$	1,4

Fonte: Adaptada de Peng *et al.* (2021).

Além de não seletivo (MAEZONO *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2015; ZHU *et al.*, 2018), o radical HO• ataca a maioria das moléculas orgânicas com elevadas taxas de reação, da ordem de  $10^6$ – $10^9$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, bem mais altas do que para o ozônio, por exemplo, cuja constante de reação é da ordem de  $10^3$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (ANDREOZZI *et al.*, 1999; HUANG; DONG; TANG, 1993; KIM; METCALFE, 2007). Além disso, o radical HO• é eficiente na degradação de contaminantes orgânicos em compostos inócuos, ácidos orgânicos de baixo peso molecular, sais inorgânicos e em alguns casos é capaz de promover a mineralização desses compostos, convertendo-os em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; DOS SANTOS *et al.*, 2016; MOTA *et al.*, 2008; NEYENS; BAEYENS, 2003; ZHANG; ZHOU, 2019).

Algumas das técnicas mais comuns dentre os POAs são apresentadas no organograma da Figura 1, de acordo com sua classificação dentro desses processos.

Figura 1 – Classificação de algumas das principais técnicas baseadas em POAs.



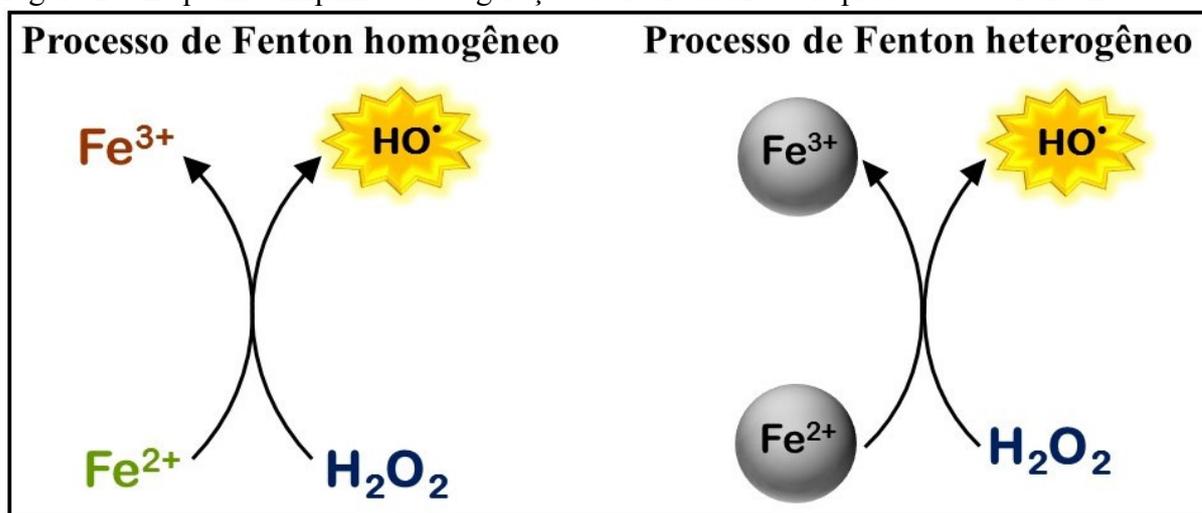
Fonte: adaptada de Priyadarshini *et al.* (2022).

### 1.1.1. Processos de Fenton

Os processos de Fenton baseiam-se na geração de radicais HO•, via ativação de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>). A reação que representa esses processos foi primeiramente introduzida em 1894 por H.J.H. Fenton, que observou e relatou a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença desses reagentes (CHENG *et al.*, 2018; DIHINGIA; TIWAR, 2022; FENTON, 1894; HABER; WEISS, 1934; HOU *et al.*, 2016; O'DOWD; PILLAI, 2020; ZHANG, M. *et al.*, 2019).

A Figura 2 apresenta um esquema simplificado da geração de radicais HO• por meio dos processos de Fenton homogêneo e heterogêneo, os quais serão discutidos adiante.

Figura 2 – Esquema simplificado da geração de radicais HO• via processos de Fenton.



Fonte: elaborada pelo autor.

Nessas reações, os radicais gerados *in situ* atacam as moléculas dos contaminantes orgânicos, degradando-os em compostos intermediários que, dependendo das condições de reação, podem ser convertidos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, de acordo com a reação simplificada, representada pela Eq. 1 (MASOMBOON; RATANATAMSKUL; LU, 2009; MOUSSET; OTURAN; OTURAN, 2018).



Dentre outros POAs, os processos de Fenton têm sido amplamente estudados e aplicados por apresentar vantagens, tais como alto desempenho, simplicidade de operação, condições brandas (temperatura ambiente e pressão atmosférica), rápida formação de radicais HO• e tempo de reação relativamente curto (HUANG *et al.*, 2017; MESQUITA *et al.*, 2012; MIRZAEI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2016; WU; SIDDIQUE; YU, 2021; ZAZO *et al.*, 2005).

Com o passar dos anos, outros metais, tais como Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Ag<sup>+</sup> passaram a ser estudados e utilizados como alternativa aos íons ferrosos do sistema de Fenton convencional, por meio de reações do tipo-Fenton, como ficaram sendo conhecidas. A reação que simplifica e representa o processo de Fenton convencional, bem como os processos do tipo-Fenton, é descrita de forma genérica na Eq. 2, sendo M = Fe<sup>2+</sup> (Fenton convencional) ou íons de outros metais de transição, tais como Co, Cu, Mn e Ag (tipo-Fenton), por exemplo (FU *et*

*al.*, 2022; LIU; WANG, 2023; OTURAN; ZHOU; OTURAN, 2010; RAMOS *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2019).



#### 1.1.1.1 Processo de Fenton Homogêneo

No processo de Fenton homogêneo (convencional), a geração de radicais HO<sup>•</sup> ocorre por meio da ativação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por íons ferrosos livres em solução, conforme ilustrado no esquema da Figura 2, sob condições ácidas (pH em torno de 3). Cabe destacar que, comparado aos processos heterogêneos, a ausência de limitações de transferência de massa no sistema homogêneo favorece uma degradação mais rápida (CHENG *et al.*, 2018; KAVITHA; PALANIVELU, 2004; MIRZAEI *et al.*, 2017; WANG; TANG, 2021b).

O sistema de Fenton homogêneo, entretanto, apresenta como algumas de suas limitações ou desvantagens a perda de catalisador, pela falta de opções viáveis para sua recuperação e reutilização em outros ciclos catalíticos, o excesso de lama de hidróxido férrico que é produzido durante o processo, devido ao acúmulo de íons férricos (Fe<sup>3+</sup>) gerados, além da desativação do catalisador por agentes complexantes de ferro possivelmente presentes no meio (LAI *et al.*, 2021; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020; SCARIA; GOPINATH; NIDHEESH, 2021; RUBEENA *et al.*, 2018; SOON; HAMEED, 2011; SOUFI *et al.*, 2021; WATWE; KULKARNI; KULKARNI, 2021; YAMAGUCHI *et al.*, 2018).

#### 1.1.1.2 Processos de Fenton Heterogêneos

Os processos de Fenton heterogêneos são fundamentados, basicamente, nos mesmos princípios do processo de Fenton convencional. No entanto, o íon ferroso nesses sistemas é substituído por um catalisador sólido contendo em sua estrutura as espécies cataliticamente ativas, como os próprios íons de ferro (Figura 2) ou, alternativamente, íons de outros metais, capazes de ativar o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que leva à ocorrência de reações do tipo-Fenton (AMMAR *et al.*, 2015; BRILLAS, 2022; CHENG *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2008; FARHADIAN *et al.*, 2021; JI *et al.*, 2011; KE *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2017a; TOLBA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2016; ZHANG, M. *et al.*, 2019).

Nos processos de Fenton heterogêneos, os radicais HO<sup>•</sup> podem ser gerados por dois diferentes mecanismos: via reação heterogênea, na qual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é ativado na superfície do

catalisador sólido contendo os íons metálicos, e por meio de reação homogênea, na qual  $H_2O_2$  reage com os íons metálicos lixiviados do material (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019; HE *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2019; LAI *et al.*, 2021; MIRZAEI *et al.*, 2017; THOMAS; DIONYSIOU; PILLAI, 2021).

Dentre as vantagens que os sistemas heterogêneos apresentam em relação ao processo convencional, pode-se destacar a taxa de produção de lama de hidróxidos férricos menor e controlável, proveniente da leve lixiviação dos íons metálicos do catalisador, a facilidade de separação e remoção do catalisador ao final do processo, bem como a possibilidade de reutilização desse material em outros ciclos de reação (ARZATE-SALGADO *et al.*, 2016; GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010; HASSAN; HAMEED, 2011; LU *et al.*, 2021; MORADI *et al.*, 2020; NIDHEESH, 2015; RIBEIRO; NUNES, 2021; TANG; WANG, 2018).

Diferentes materiais à base de ferro e de outros metais de transição foram e continuam sendo desenvolvidos, a fim de serem estudados e utilizados em sistemas do tipo-Fenton, dentre os quais pode-se destacar as zeólitas contendo ferro (CECHINEL *et al.*, 2022; CHEN; MA; SUN, 2008; GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010; PULGARIN *et al.*, 1995), catalisadores à base de aerogel de grafeno (HONG *et al.*, 2023; WANG; ZHANG; QIAN, 2021, ZHANG, Y. *et al.*, 2019), compósitos de sílica mesoporosa contendo ferro (FARHADIAN *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2018) e até mesmo óxidos de ferro de ocorrência natural, que podem ser encontrados em abundância na crosta terrestre.  $Fe_3O_4$  (magnetita),  $\alpha-Fe_2O_3$  (hematita),  $\gamma-Fe_2O_3$  (maghemita) e  $\alpha-FeOOH$  (goethita) são exemplos de óxidos de ferro bastante estudados e aproveitados como catalisadores do tipo Fenton (HUSSAIN; ANEGGI; GOI, 2021; JIAO *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014; RUAN *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2012; WANG; TANG, 2021a; XU; WANG, 2012).

#### 1.1.1.2.1. Resíduos da metalurgia como catalisadores do tipo Fenton

Resíduos sólidos da indústria metalúrgica, que apresentam alto teor de ferro, têm sido estudados como materiais alternativos para aplicação em sistemas heterogêneos do tipo-Fenton (ARZATE-SALGADO *et al.*, 2016; CHENG *et al.*, 2016; DE ANDRADE *et al.*, 2020; GARCÍA-ESTRADA *et al.*, 2020; LEE *et al.*, 2009; TSAI *et al.*, 2010; USMAN *et al.*, 2022).

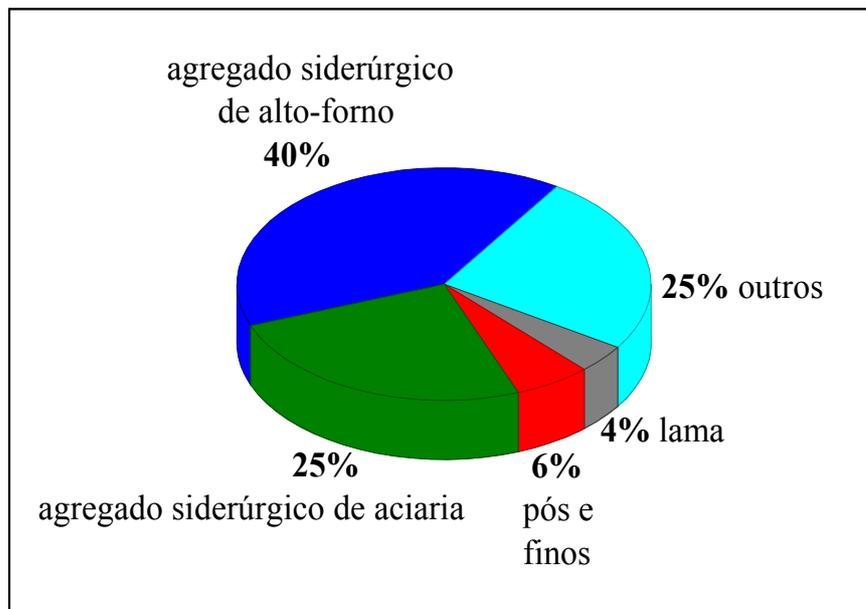
Além de serem produzidos em larga escala e apresentarem eficiência na geração de espécies reativas de oxigênio, o uso de resíduos oriundos da metalurgia apresenta pelo menos mais dois aspectos importantes. O primeiro pode ser destacado sob a perspectiva ambiental, no

que se refere ao destino e descarte que parte desse material teria após o processo industrial, passando a ser aproveitado em outro processo.

Segundo dados do Instituto Aço Brasil, no ano de 2020, por exemplo, mais de 90% de toda a geração de coprodutos e resíduos do setor siderúrgico brasileiro foi destinado ao reaproveitamento, enquanto 2% foi estocado, e outros 5% teve como destino a disposição final (BRASIL, 2021a). É fundamental destacar, no entanto, que embora o percentual destinado ao descarte seja considerado pequeno em relação ao reutilizado em outros segmentos, deve-se levar em consideração o montante que foi produzido. De acordo com o relatório do Aço Brasil, a produção total de aço no país foi em torno de 31 milhões de toneladas no referido ano. Desse total, 27 milhões de toneladas são correspondentes a empresas associadas, que resultou na geração de cerca de 17 milhões de toneladas de resíduos e coprodutos (BRASIL, 2021b). Nessa perspectiva, o pequeno percentual destinado ao descarte passa a ser considerado bastante significativo.

Na Figura 3 é mostrada a distribuição por tipo de coprodutos e resíduos resultantes do processo de produção de aço referente ao ano de 2020 no Brasil, por parte das empresas associadas ao Aço Brasil.

Figura 3 – Geração de coprodutos e resíduos por tipo no Brasil, referente ao ano de 2020.



Fonte: adaptada de Brasil (2021a).

Do ponto de vista econômico, é incontestável que o uso desses materiais como ativadores nas reações do tipo-Fenton agrega valor a um resíduo, uma vez que minimiza os

custos de produção de catalisadores (ALI; GAD-ALLAH; BADAWY, 2013; ARZATE-SALGADO *et al.*, 2016; NASUHA; HAMEED; OKOYE, 2021; NASUHA; ISMAIL; HAMEED, 2016).

Dentre os resíduos provenientes de processos siderúrgicos, pode-se destacar a carepa, que consiste em um resíduo sólido gerado na etapa de lingotamento contínuo da produção do aço. É relatado que os principais componentes desse resíduo são os óxidos de Fe wustita (FeO), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Ademais, traços de metais não ferrosos, compostos alcalinos e óleos também podem fazer parte da composição do resíduo (COSTA *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2014; GADE *et al.*, 2015). De acordo com o relatório do Aço Brasil, no ano de 2020, 2% do total de resíduos e coprodutos gerados foi correspondente à carepa, o que significa dizer que aproximadamente 622 kg desse resíduo foram gerados por tonelada de aço produzida no Brasil naquele ano (BRASIL, 2021a).

### **1.1.2 Processos baseados em radicais sulfato**

Com o passar dos anos, a evolução das pesquisas resultou no surgimento de uma subcategoria de POAs, os processos baseados em radicais sulfato (GIANNAKIS; LIN; GHANBARI, 2021; IKE *et al.*, 2018). A exemplo dos radicais HO<sup>•</sup>, essas espécies são altamente reativas, em virtude de seu elevado potencial redox de 2,5–3,1 V, conforme mostrado na Tabela 1. Em contrapartida, esses radicais apresentam maior seletividade e meia-vida mais longa que o radical hidroxila em certos casos (CUI *et al.*, 2020; OLMEZ-HANCI; ARSLAN-ALATON, 2013).

Os radicais sulfato (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) podem ser produzidos por meio da ativação de dois tipos de persulfato (PS): o peroximonossulfato (PMS, HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>) e o peroxidissulfato (PDS, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). A ativação de ambos ocorre por intermédio de diferentes métodos, tais como por ativação térmica, por radiação ultravioleta (UV), por ativação alcalina, via metais de transição, por materiais carbonáceos, entre outros (CUI *et al.*, 2020; GHAUCH *et al.*, 2017; IKE *et al.*, 2018; WALDEMER *et al.*, 2007; WANG; WANG, 2018).

Da mesma forma que os radicais HO<sup>•</sup> podem ser produzidos pela ativação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via reações do tipo-Fenton (Eq. 2), PS e PMS também podem ser ativados por metais de transição (Eqs. 3–4) para geração de radicais SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2004; GAO *et al.*, 2021; GIANNAKIS; LIN; GHANBARI, 2021; RODRÍGUEZ-CHUECA *et al.*, 2019; USHANI *et al.*, 2020):



Nessas reações, M representa qualquer dos diferentes metais de transição capazes de ativar persulfato.

Nos POAs baseados em radical  $SO_4^{\bullet-}$ , a ativação de PMS e PDS pode levar ainda à geração do radical  $HO^\bullet$  a partir de radicais  $SO_4^{\bullet-}$ , por meio de reações dependentes do pH do meio, como a reação representada pela Eq. 5, cuja constante é da ordem de  $7,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (HE *et al.*, 2014; LIU; WU; CHEN, 2018; OLMEZ-HANCI; ARSLAN-ALATON, 2013; WANG *et al.*, 2018):



## 1.2 Degradação de contaminantes orgânicos em águas

O desenvolvimento industrial, bem como o aumento populacional nos últimos anos têm imposto grandes desafios no tocante ao tratamento de águas residuais e à recuperação de recursos hídricos, visto que essa conjuntura tem levado à exploração insustentável e à contaminação descomedida das limitadas fontes de água, dentre estas, as águas superficiais e subterrâneas (DAS; ADAK, 2022; GUPTA *et al.*, 2022; PAUMO *et al.*, 2021; ROUTOULA; PATWARDHAN, 2020; SILVA; BALTRUSAITIS, 2021).

Muitos dos contaminantes orgânicos lançados nessas águas caracterizam-se pela persistência no ambiente, estabilidade química e baixa biodegradabilidade, e incluem várias classes de produtos, tais como produtos agrícolas, corantes, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, detergentes, subprodutos de desinfecção, aditivos industriais, entre outros (CHENG *et al.*, 2023; MAHMOUDI *et al.*, 2022; PARIDA *et al.*, 2021; SAIDULU *et al.*, 2021; SPOSITO *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018).

### 1.2.1 Fármacos

É indubitável a importância dos produtos farmacêuticos para a humanidade, tendo em vista os benefícios que estes compostos podem oferecer, bem como suas diferentes aplicações no tocante ao tratamento ou prevenção de inúmeras doenças. Em contrapartida, sua

ampla utilização tem causado um efeito adverso no que se refere ao aumento constante da presença desses produtos no meio ambiente, especialmente nos corpos hídricos. Uma vez que esses compostos não são completamente absorvidos pelos organismos humanos ou animais, porções significativas das substâncias originais são comumente excretadas de forma intacta ou como metabólitos, podendo chegar dessa forma às águas ambientais (KHETAN; COLLINS, 2007; YAN *et al.*, 2023).

Apesar de haver outras fontes associadas à presença de produtos farmacêuticos em nesses corpos hídricos, a principal delas se refere ao descarte inadequado de medicamentos não utilizados ou vencidos por parte de residências, fabricantes de produtos farmacêuticos, hospitais e farmácias, além de resíduos contendo medicamentos das instalações de fabricação, que também podem contribuir para a contaminação ambiental (FATTA-KASSINOS; MERIC; NIKOLAOU, 2011; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; KHETAN; COLLINS, 2007; LI *et al.*, 2023; ZIYLAN; INCE, 2011).

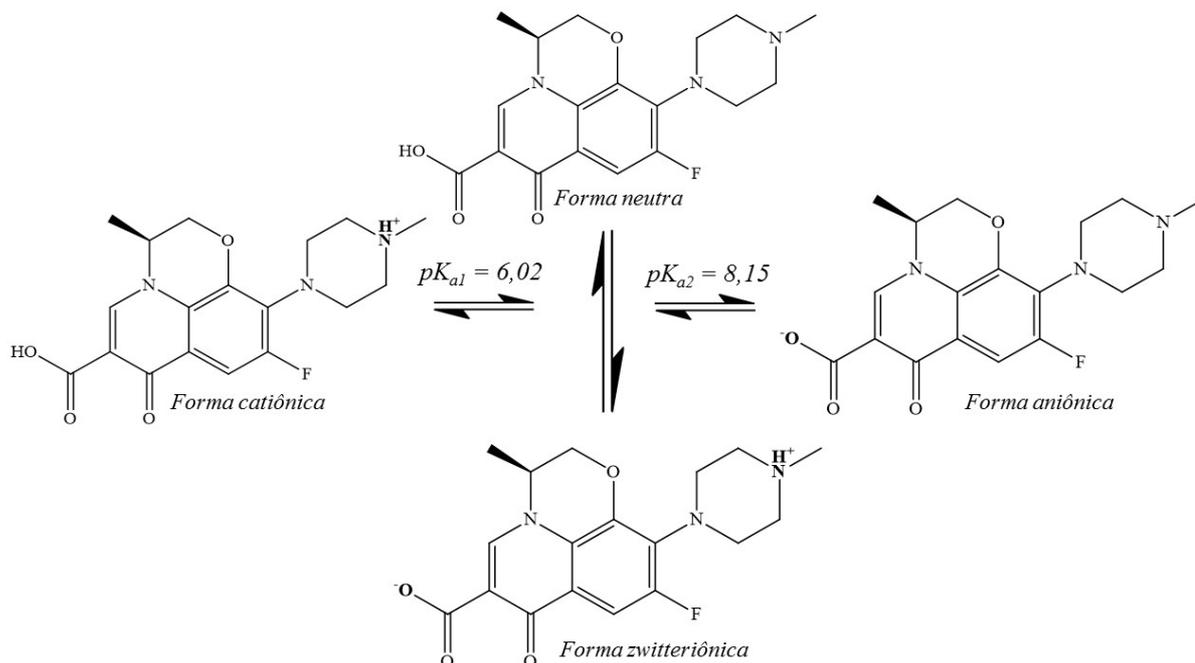
Há registros, por exemplo, da detecção de uma variedade de compostos pertencentes à classe dos produtos farmacêuticos em efluentes de estações de tratamento de águas residuais, em águas subterrâneas e superficiais (CABEZA *et al.*, 2012; HOSSAIN *et al.*, 2018; KUMAR *et al.*, 2019; MARTÍNEZ-COSTA *et al.*, 2018; ORIMOLADE *et al.*, 2021; QUESADA *et al.*, 2019; ROBERTS *et al.*, 2016).

#### 1.2.1.1 Levofloxacino

Os antibióticos constituem-se como os fármacos mais prescritos para o tratamento de doenças infecciosas em humanos e animais, sendo comumente usados para tratamento ou prevenção de infecções bacterianas, por exemplo (KUMAR *et al.*, 2019; MARTÍNEZ-COSTA *et al.*, 2018; QIAO *et al.*, 2018). Essa subcategoria de fármacos tem recebido atenção especial nos últimos anos em função da rápida expansão da resistência bacteriana a esses produtos e seu consumo total e ocorrência no meio ambiente (CARVALHO; SANTOS, 2016; MORRIS; MASTERTON, 2006; SARMAH *et al.*, 2006).

Um antibiótico amplamente utilizado tanto em humanos quanto na medicina veterinária, devido sua ampla atividade antibacteriana, é o levofloxacino (IUPAC: (2S)-7-fluoro-2-metil-6-(4-metilpiperazin-1-il)-10-oxo-4-oxa-1-azatriciclo[7.3.1.0<sup>5,13</sup>]trideca-5(13),6-ácido,8,11-tetraeno-11-carboxílico, o qual possui fórmula molecular C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e cuja estrutura química assume diferentes formas, dependendo do pH do meio, conforme é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Estruturas químicas do levofloxacinó em suas formas neutra, catiônica, aniônica e zwitteriônica, de acordo com as condições de pH.



Fonte: adaptado de Saya *et al.* (2022).

O levofloxacinó (LVF) consiste em um antibiótico antibacteriano, pertencente ao grupo das fluoroquinolonas, que possui potencial para tratar infecções bacterianas graves, sendo amplamente administrado em humanos e animais (FARD; HAGHIGHI; SHABANI, 2019; HE *et al.*, 2021; LYU *et al.*, 2020; SAYA *et al.*, 2021). No entanto, apenas cerca de 15 a 20% desse fármaco é completamente metabolizado em humanos ou em animais, sendo o restante, portanto, liberado como formas farmacologicamente ativas no meio ambiente por meio de fezes e urina humana e animal, podendo alcançar os corpos hídricos (GULEN; DEMIRCIWI; SIMSEK, 2021; PRABAVATHI *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2020; WEN *et al.*, 2018; WONG; JUZWIN; FLOR, 1997; XU *et al.*, 2023).

É relatado que a presença de LVF na água, mesmo em níveis residuais, é potencialmente prejudicial tanto à saúde humana quanto aos ecossistemas aquáticos, e que, em virtude de sua persistência no ambiente, as estações de tratamento de águas residuais tradicionais não são capazes de eliminá-lo de forma eficaz. Daí a importância de se buscar um método eficiente para remover LVF da água, e nesse sentido, os POAs constituem-se como um dos métodos mais eficientes para tal fim (GAO; ZOU *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2017b; LIU *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2019; WEN *et al.*, 2018).

### 1.2.2 Inseticidas

Outra classe de produtos amplamente utilizada, sobretudo nos últimos anos, diz respeito aos inseticidas (AHMAD, *et al.*, 2022; AHMED, S. *et al.*, 2021; JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE *et al.*, 2018; LIU; ZHAO; WANG, 2021), que consistem em compostos químicos sintéticos utilizados em áreas agrícolas, industriais e domésticas com o objetivo de proteger plantas e seres humanos de pragas, carrapatos e insetos. Além disso, esses compostos tornaram-se indispensáveis para a produção agrícola, uma vez que são usados para proteger as culturas de pragas nocivas e proporcionar um aumento no rendimento dessas culturas, de modo a atender às demandas globais de alimentos (BANO; KAUSHAL; SINGH, 2021; LI; JENNING, 2017; PAUMO *et al.*, 2021).

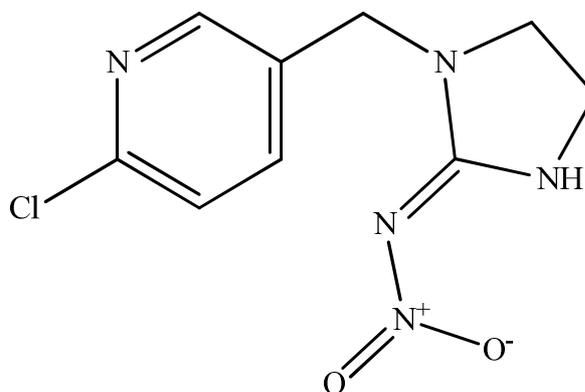
Por outro lado, os pesticidas entram no ecossistema por intermédio da água e do ar e concentram-se ao longo da cadeia alimentar, podendo causar séria ameaça à biodiversidade, bem como levar a efeitos crônicos e agudos em seres não-alvo e em humanos (LOURTHURAJ; HATSHAN; HUSSEIN, 2022; RUOMENG *et al.*, 2023).

#### 1.2.2.1 Imidacloprido

O imidacloprido, cuja nomenclatura de acordo com a IUPAC é 1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenoamina, é um pesticida pertencente à classe dos neonicotinoides (grupo de inseticidas derivados da nicotina) e geralmente utilizado no controle de insetos sugadores, como alternativa aos inseticidas organoclorados carcinogênicos.

A estrutura química do imidacloprido (IMD) é mostrada na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura química do imidacloprido.



Fonte: elaborada pelo autor.

Lançado em 1991, o IMD é um dos principais neonicotinoides utilizados para atividades agrícolas tanto em áreas urbanas quanto rurais, e tem sido registrado em mais de 120 países (KUMAR *et al.*, 2023; PHILIPPIDIS *et al.*, 2009; STARNER; GOH, 2012). Sua toxicidade, alta solubilidade (0,58 g L<sup>-1</sup>), estabilidade em água, mobilidade no solo e persistência no meio ambiente são fatores que contribuem para os riscos de contaminação (LACSON *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2022; PATIL; BOTE; GOGATE, 2014; SEDAGHAT *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017).

Estudos de toxicidade e epidemiológicos relacionaram a exposição de inseticidas neonicotinoides à toxicidade aguda ou crônica em organismos aquáticos, bem como potenciais riscos ecológicos para o ecossistema aquático e para os seres humanos. De acordo com estudos, o uso extensivo dos neonicotinoides pode causar possíveis danos a organismos não alvo, como as abelhas, por exemplo. Aliás, é reportado que foi a partir de 1996, quando apicultores franceses associaram o uso de imidacloprido com a morte de colmeias de abelhas, que essa relação vem sendo estudada, de forma que essa tem se tornado uma das principais preocupações no que se refere ao uso de neonicotinoides (CHEN *et al.*, 2019; DIAZ *et al.*, 2017; HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018; JIANG *et al.*, 2019; MOSCHET *et al.*, 2014; RAUT-JADHAV *et al.*, 2013a).

O IMD possui estabilidade quanto à hidrólise, e meia-vida de fotólise de 0,2 a 39 dias em água (STARNER; GOH, 2012; USEPA, 2008). É reportado, entretanto, que os inseticidas sofrem reações fotoquímicas e térmicas no meio ambiente, que podem levar à formação de produtos cuja toxicidade pode ser diferente daquela do composto original (AREGAHEGN *et al.*, 2017).

Assim, como qualquer outro contaminante persistente que se acumula facilmente nos sedimentos e na água, a descontaminação desses ambientes contendo IMD requer métodos que sejam mais eficientes do que os tratamentos convencionais para sua remoção ou decomposição. Nesse sentido, a degradação de IMD em águas por POAs tem sido reportada na literatura, em função de sua alta eficiência, conforme mencionado anteriormente (MA *et al.*, 2022; RAUT-JADHAV *et al.*, 2013b; YARI *et al.*, 2019).

Nessa perspectiva, duas vertentes são levadas em consideração a fim de dar suporte ao desenvolvimento desse trabalho. A primeira, diz respeito à relevância da busca por métodos de descontaminação de águas contendo contaminantes, tais como os pertencentes às duas classes de poluentes acima reportadas.

A segunda vertente tem como fundamento as vantagens já mencionadas, de se utilizar um resíduo da indústria siderúrgica como catalisador em um processo semelhante ao de

Fenton, o que faz com que os custos do processo sejam consideravelmente minimizados ao tornar dispensáveis as despesas com síntese de catalisadores.

Dessa forma, neste trabalho propôs-se estudar a aplicação da carepa de aço na geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) para degradação do antibiótico levofloxacino e do inseticida imidacloprido em água por meio de reações do tipo-Fenton, sem o uso de quaisquer fontes de radiação externa (como luz e radiação ultrassom); somente pela ativação de oxidantes por íons ferro contido no material.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

- Utilizar a carepa como ativador para geração de espécies reativas de oxigênio em reações do tipo-Fenton, visando a degradação de levofloxacino e imidacloprido em solução aquosa.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar o resíduo estudado quanto à sua morfologia e composição química;
- Fazer uso do planejamento fatorial a fim de otimizar as condições reacionais e selecionar o sistema catalítico mais eficiente para a degradação;
- Identificar as espécies reativas responsáveis pelas reações de degradação de levofloxacino e imidacloprido no sistema estudado;
- Determinar os índices de mineralização de ambos os compostos;
- Verificar a estabilidade do material frente à lixiviação, por meio da terminação do conteúdo de ferro dissolvido durante a reação;
- Verificar a capacidade de reuso do resíduo em diferentes ciclos de reações.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados diretamente nas reações, bem como no preparo das soluções de todos os experimentos, estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados nos experimentos.

Reagente	Fórmula química	Grau de pureza (%)	Marca
Acetato de etila	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99,5	Synth
Acetato de sódio	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	99,0	Vetec
Ácido clorídrico	HCl	36,5-38,0	Synth
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95,0	Synth
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	95,0	Synth
Álcool <i>terc</i> -butílico	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	99,0	Neon
Cloridrato de hidroxilamina	NH <sub>2</sub> OH·HCl	99%	Vetec
1,10-Fenantrolina	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	99,5	Vetec
Hidróxido de sódio	NaOH	98,0	Synth
Imidacloprido (padrão analítico)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	99,9	Sigma-Aldrich
Molibdato de amônio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·H <sub>2</sub> O	99,0	Merck
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	29,0	Synth
Peroximonossulfato de potássio	KHSO <sub>5</sub>	–	Sigma-Aldrich
Superóxido dismutase	–	≥ 90,0	Sigma-Aldrich

Fonte: elaborada pelo autor.

O fármaco levofloxacino (LVF) foi adquirido na sua forma comercializada (hemi-hidratada), 750 mg. Em virtude de o medicamento apresentar uma pureza em torno de 97,6% (cada 768,67 mg de um comprimido corresponde a 750,0 mg de levofloxacino base), não foi realizado nenhum procedimento de extração ou purificação do composto para seu uso nos ensaios. Os comprimidos foram macerados manualmente, e do pó obtido foi preparada uma solução aquosa estoque de concentração 140 μmol L<sup>-1</sup>, a partir da qual foram preparadas as soluções de trabalho, de concentração 50 μmol L<sup>-1</sup>.

O inseticida imidacloprido (IMD) foi obtido a partir do seu produto comercial, CIGARAL<sup>®</sup> (70% m/m de IMD). Para tanto, 400 mg desse composto foram dissolvidos em certa quantidade de água ultrapura e, em seguida, realizou-se uma extração líquido-líquido utilizando acetato de etila, na proporção 1:1, como solvente extrator. O mesmo procedimento foi realizado por 3 vezes seguidas. Dos cristais obtidos após a secagem, foi preparada uma

solução aquosa estoque de concentração  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  do composto, a partir da qual as soluções de trabalho, de concentração  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , foram preparadas. As soluções de IMD utilizadas para a obtenção das curvas de calibração, entretanto, foram preparadas a partir de um reagente padrão do composto, de grau analítico.

A carepa, resíduo utilizado neste estudo, foi cedida por uma indústria siderúrgica localizada no estado do Ceará, e armazenada na ausência de umidade. Com exceção de um processo de granulometria ao qual foi submetido, a partir do qual o resíduo foi classificado por diferentes faixas de diâmetros de suas partículas, o material foi utilizado sem qualquer tratamento prévio. Neste trabalho, utilizou-se o resíduo com tamanhos de partículas variando entre 0,25 e 0,84 mm de diâmetro.

### 3.2 Instrumentação

As medidas de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas por um espectrofotômetro UV-Vis (Cary 60, Agilent Technologies), utilizando cubetas de quartzo.

As análises elementares de ferro foram realizadas com o auxílio de um espectrômetro de absorção atômica em chama, Varian SpectrAA 220FS, localizado no Laboratório de Análises de Traços (LAT) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará (DQAFQ/UFC). O comprimento de onda utilizado nas análises foi de 248,3 nm, na faixa linear de 0,5 a  $9,0 \text{ mg L}^{-1}$ . A curva de calibração utilizada para determinação da concentração de ferro é mostrada no Apêndice A.

As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas por um analisador COT-L (Shimadzu), controlado pelo software TOC Control-V Shimadzu<sup>®</sup>, utilizando oxigênio ( $\text{O}_2$ ) com grau de pureza analítica ( $> 99,5\%$ ) (White Martins) como gás de arraste, e os dados foram processados através do software TOC Control-V Shimadzu. O equipamento pertence ao Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA) do DQAFQ/UFC

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas em pastilha de KBr, utilizando um espectrofotômetro modelo IRTracer-100 (Shimadzu), na faixa de  $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Para as análises de difração de raios-X (DRX) foi utilizado um difratômetro modelo DMAXB – Rigaku, gerador de raios-X de 2kW, utilizando irradiação  $\text{CoK } \alpha$  ( $k = 1,789 \text{ \AA}$ ) e o tubo operado a 40 kV e 25 mA, com ângulo de  $2\theta$  na faixa de  $10$  a  $80^\circ$  e taxa de varredura de

0,5 ° min<sup>-1</sup>. O equipamento encontra-se no Laboratório de Raios-X (LRX), do Departamento de Física/UFC.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por intermédio de um microscópio modelo Quanta 450 FEG – FEI integrado com EDX, localizado na Central Analítica da UFC.

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente por meio de um espectrômetro SEE Co modelo W302, pertencente ao Laboratório de Materiais Avançados do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC, usando a geometria de transmissão. Para tanto, utilizou-se uma fonte radioativa Rh(<sup>57</sup>Co). Os parâmetros de Mössbauer foram obtidos por meio do ajuste dos dados experimentais com o pacote de software NORMOS. Todos os espectros foram calibrados em relação aos deslocamentos isoméricos ( $\delta$ ) relativos a  $\alpha$ -Fe.

Todas as pesagens foram realizadas em uma balança analítica modelo ATX224 (SHIMADZU) com precisão de  $\pm 0,1$  mg.

As medidas de pH foram realizadas por um pHmetro modelo FiveEasy F20 (Mettler Toledo), com um eletrodo de vidro combinado (sensor LE).

Todos os experimentos foram realizados utilizando água deionizada purificada em sistema Milli-Q (Millipore).

### **3.3 Caracterização do resíduo**

O resíduo da siderúrgica utilizado no presente trabalho foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Mössbauer e análise elementar por espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS).

Quanto ao preparo das amostras de carepa para análise elementar, realizou-se a abertura das amostras a fim de dissolver o resíduo e analisar a solução contendo os íons metálicos. Assim, 10,0 mg de carepa foram dissolvidas em solução de água régia (HCl + HNO<sub>3</sub> na proporção 3:1) e, após evaporação quase total da mistura, realizada em chapa aquecedora, o conteúdo remanescente de cada amostra foi diluído com água ultrapura até 50 mL em balão volumétrico. Para as análises, uma nova diluição foi realizada, tendo em vista a expectativa por altas concentrações de ferro nessas amostras. Para a nova diluição, foram tiradas alíquotas de 500  $\mu$ L dessas soluções, previamente filtradas com filtros de PTFE de 0,22  $\mu$ m, e transferidas para tubos Falcon, sendo diluídas com água ultrapura até 15 mL. As amostras foram acidificadas

com  $\text{HNO}_3$  até pH em torno de 4,0 e armazenadas sob refrigeração para posterior análise por espectroscopia de absorção atômica em chama. Todo o procedimento, das pesagens às análises, foi realizado em triplicata.

As soluções da curva de calibração para quantificação do conteúdo de ferro na carepa (Apêndice A) foram preparadas a partir de uma solução padrão  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  do metal, por diluição em  $\text{HNO}_3$  1%, nos seguintes níveis de concentração: 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 e  $9,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

### **3.4 Ensaios de degradação de LVF e IMD**

#### ***3.4.1 Metodologia***

Todos os experimentos foram realizados em frascos cônicos de 125 mL, cada recipiente contendo 25 mL de solução  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  do fármaco ou do pesticida, além da requerida massa do resíduo. Após o ajuste do pH para o valor desejado (se necessário, a depender do sistema), à cada solução adicionou-se uma alíquota de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou PMS previamente preparada, de forma a obter a concentração desejada em cada sistema. Esse foi considerado o tempo inicial da reação ( $t_0$ ).

Para o ajuste do pH inicial das soluções, quando necessário, utilizou-se  $\text{HCl}$   $0,01\text{-}0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaOH}$   $0,01\text{-}0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os sistemas foram mantidos sob agitação a cerca de 130 rpm por 2 horas, exceto o sistema LVF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa, cujo tempo foi de 1 hora. Para isso, fez-se uso de um agitador orbital (Banho Dubnoff, Nova Ética), de temperatura controlável. Em intervalos de tempo predeterminados, alíquotas das soluções foram retiradas de cada sistema e imediatamente analisadas por UV-Vis.

As concentrações de LVF e IMD antes, durante e após as reações foram calculadas a partir dos seus respectivos valores de absorbância máxima, por meio das curvas de calibração construídas a partir de soluções aquosas em diferentes níveis de concentração de ambos os compostos. A partir da duplicata de cada experimento foram calculados a média aritmética e o desvio padrão dos valores de concentração. Para LVF, as absorbâncias máximas foram coletadas na faixa de comprimento de onda entre 287 e 294 nm, de acordo com o pH da solução, uma vez que sua absorbância máxima apresenta diferentes valores, bem como deslocamento de seus comprimentos de onda de máxima absorbância ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de acordo com o pH do meio. Já para o IMD, todos os valores de absorbância máxima foram coletados em 270 nm. Os espectros de

absorção na região do UV-Vis para ambos os compostos em solução aquosa são mostrados no Apêndice B.

Todos os experimentos foram realizados, no mínimo em duplicata, a  $25,0 \pm 1,0$  °C.

O decaimento da concentração de LVF e IMD ( $C/C_0$ ) durante e após as reações foi calculado por meio da razão entre a concentração de cada composto em determinado tempo de reação ( $C$ ) e a concentração inicial ( $C_0$ ) desse composto.

### ***3.4.2 Curvas de calibração de LVF e IMD***

As concentrações do fármaco e do pesticida foram determinadas por meio de curvas de calibração, construídas a partir de soluções aquosas padrão de ambos os compostos. Para o LVF, foram construídas 3 curvas: em pH 3,0; 5,0 e 7,0, uma vez que uma mesma concentração do fármaco apresentou diferença nos valores de absorvância, a depender do pH do meio, bem como um pequeno deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção. As soluções para as curvas foram preparadas a partir do próprio comprimido macerado, levando em consideração o grau de pureza estimado em torno de 97,6%, calculado a partir das informações contidas na bula do medicamento. As soluções de LVF preparadas foram nas seguintes concentrações: 0,28; 2,8; 13,8; 27,7; 55,3 e 83,0  $\mu\text{M}$ .

Para o IMD, as soluções aquosas foram preparadas a partir de um reagente padrão com grau de pureza de 99,9%. As concentrações das soluções preparadas foram: 2,0; 3,9; 11,7; 19,6; 27,4; 39,0; 50,8; 66,5 e 97,8  $\mu\text{M}$ .

### ***3.4.3 Otimização das condições reacionais***

A fim de otimizar as condições reacionais para degradação de LVF e IMD nos sistemas estudados, visando aliar alta eficiência e menor consumo possível dos reagentes, foram realizados planejamentos fatoriais para a degradação tanto do fármaco quanto do inseticida em cada um dos sistemas: PMS/carepa e  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa.

Para a otimização de todos os sistemas foi utilizado o planejamento fatorial Composto Central, por meio do qual foram avaliados, simultaneamente, os efeitos de dois fatores: concentração do oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$  ou PMS) e massa do resíduo. Para esse fim, foi utilizado o software STATISTICA<sup>®</sup> (StatSoft).

Cada planejamento foi composto de 9 experimentos, realizados em duplicata e em conformidade com o procedimento descrito na ***Seção 3.4.1***.

### 3.4.3.1 Sistema LVF/PMS/carepa

No planejamento para otimização da degradação de LVF no sistema PMS/carepa foram avaliados os efeitos dos fatores concentração de PMS e da massa de carepa utilizada. O pH inicial do sistema não foi ajustado em nenhum desses experimentos, visto que, em virtude de suas propriedades ácidas, o PMS adicionado ao sistema provocou uma diminuição no pH do meio para valores em torno de 3,0. Assim, todas as reações nesse sistema se processaram em pH  $3,0 \pm 0,5$ .

A Tabela 3 apresenta as condições reacionais de cada experimento, com os respectivos níveis dos dois fatores estudados. Para todos os experimentos desse sistema, o tempo total de reação foi de 2 horas.

Tabela 3 – Níveis das variáveis em cada experimento do planejamento fatorial Composto Central para o sistema LVF/PMS/carepa.

<b>Experimento</b>	<b>[PMS], mmol L<sup>-1</sup></b>	<b>Massa do „ mg</b>
1	0,7	50,0
2	0,7	250,0
3	3,3	50,0
4	3,3	250,0
5	2,0	150,0
6	0,2	150,0
7	3,8	150,0
8	2,0	8,6
9	2,0	291,4

Fonte: elaborada pelo autor.

Realizados todos os experimentos sugeridos, determinou-se a porcentagem de degradação do fármaco em cada um deles, sendo considerada como resposta de cada experimento (variável dependente) a média aritmética calculada a partir dos percentuais de degradação de cada duplicata, calculado de acordo com a Eq. 6,

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{C - C_0}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

onde  $C$  se refere à concentração do composto em determinado tempo, e  $C_0$  representa sua concentração inicial, antes de qualquer reação.

Esse mesmo procedimento, do tratamento dos dados à obtenção das informações pretendidas, foi seguido para todos os planejamentos subsequentes realizados nesse estudo.

#### 3.4.3.2 Sistema LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa

No planejamento experimental para otimização da degradação de LVF no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa foram avaliados os efeitos dos fatores concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e massa do resíduo. A Tabela 4 apresenta os diferentes níveis de ambas as variáveis independentes em cada um dos 9 experimentos do planejamento.

Tabela 4 – Níveis das variáveis de cada experimento do planejamento fatorial Composto Central para o sistema LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa.

<b>Experimento</b>	<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], mmol L<sup>-1</sup></b>	<b>Massa do resíduo, mg</b>
1	0,4	20,0
2	0,4	100,0
3	1,8	20,0
4	1,8	100,0
5	0,1	60,0
6	2,1	60,0
7	1,1	3,4
8	1,1	116,6
9	1,1	60,0

Fonte: elaborada pelo autor.

De forma a manter o pH da reação próximo ao pH do sistema PMS/carepa (~3,0), em todos esses experimentos realizados com o sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa o pH inicial precisou ser ajustado para esse valor. Dessa forma, assim como nos sistemas com PMS, todas as reações com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se processaram em pH em torno de 3,0.

Em virtude do desempenho desse sistema, diferentemente de todos os demais, o tempo total de reação dos experimentos foi de 1 hora.

#### 3.4.3.3 Sistema IMD/PMS/carepa

O mesmo procedimento descrito na *Seção 3.4.1.1* foi seguido ao otimizar o sistema PMS/carepa para a degradação de IMD, entretanto, em níveis diferentes daqueles usados no

sistema contendo o fármaco. O tempo total de reação dos experimentos foi de 2 horas. As principais informações dos experimentos são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Níveis das variáveis de cada experimento do planejamento fatorial Composto Central para o sistema IMD/PMS/carepa.

<b>Experimento</b>	<b>[PMS], mmol L<sup>-1</sup></b>	<b>Massa do resíduo, mg</b>
1	0,8	50,0
2	0,8	250,0
3	4,0	50,0
4	4,0	250,0
5	2,4	150,0
6	0,1	150,0
7	4,7	150,0
8	2,4	8,6
9	2,4	291,4

Fonte: elaborada pelo autor.

#### 3.4.3.4 Sistema IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa

Todos os passos descritos na otimização do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa para a degradação de LVF, na seção quaternária anterior, foram seguidos na otimização para o IMD nesse sistema, exceto quanto ao tempo de reação de cada experimento, que foi de 2 horas, e aos níveis das variáveis estudadas, cujos valores são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Níveis das variáveis de cada experimento do planejamento fatorial Composto Central para o sistema IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa.

<b>Experimento</b>	<b>[PMS], mmol L<sup>-1</sup></b>	<b>Massa do resíduo, mg</b>
1	2,0	50,0
2	2,0	250,0
3	10,0	50,0
4	10,0	250,0
5	0,3	150,0
6	11,7	150,0
7	6,0	8,6
8	6,0	291,4
9	6,0	150,0

Fonte: elaborada pelo autor.

Após o tratamento dos dados experimentais de todos os planejamentos realizados, mediante interpretação e análise dos resultados, procedeu-se à escolha do sistema que se mostrou mais eficiente à degradação de LVF e IMD.

#### ***3.4.4 Degradação de LVF e IMD nos sistemas otimizados***

Determinados os sistemas que apresentaram melhor desempenho para degradação de LVF e de IMD, bem como as condições reacionais de cada um deles, os valores selecionados de ambas as variáveis foram submetidos ao software, a fim de se obter uma previsão de resposta para a condição otimizada de cada sistema, por meio da equação do modelo. Após isso, realizou-se os experimentos nas condições selecionadas.

Além dos experimentos com LVF e IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa otimizado, o qual foi selecionado para sequência do estudo, foram realizados ainda ensaios na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou carepa (sistemas LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, LVF/carepa, IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e IMD/carepa), a fim de verificar se há atividade de algum componente do sistema de forma isolada ou se apenas um efeito sinérgico entre ambos é capaz de promover a degradação de LVF e IMD.

#### ***3.4.5 Contribuição da catálise homogênea na degradação de LVF e IMD***

Com o intuito de verificar a contribuição das reações homogêneas na degradação de LVF e IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, foram realizados experimentos sem a presença do resíduo, apenas com a solução remanescente da reação, contendo as espécies de ferro possivelmente lixiviadas e adicionando a mesma quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada nos sistemas heterogêneos. Para tanto, após a reação no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, a solução remanescente foi separada do material, filtrada com filtros PTFE de 0,22 µm e transferida para outro frasco reacional devidamente limpo. O pH de cada solução foi verificado e ajustado para aproximadamente 3,0 se necessário, a fim de manter as condições reacionais idênticas às dos sistemas originais (LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa e IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa). Em seguida, a esses sistemas adicionou-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dando-se início às reações. Todo o procedimento restante foi realizado conforme os demais experimentos.

Ademais, foram realizados experimentos em sistemas de Fenton convencional, nos quais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é ativado por íons Fe<sup>2+</sup> provenientes de um sal de Fe(II), por meio de reações homogêneas. Nesses sistemas, adicionou-se Fe<sup>2+</sup>, a partir de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, nas concentrações em que as espécies de Fe foram lixiviadas em cada um dos sistemas, LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa e

IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa. Esses ensaios foram realizados com o objetivo de verificar, junto aos experimentos com o filtrado, se as espécies de Fe livres em solução nessas concentrações são capazes de promover a geração de EROs e a consequente degradação de LVF e IMD como nos sistemas heterogêneos.

### 3.5 Determinação do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante a reação

O consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi acompanhado durante as reações de degradação de LVF e IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa.

A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi determinada indiretamente por intermédio de sua reação com o íon molibdato (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) em meio ácido, o qual forma o complexo peroxomolibdato, passível de ser determinado espectrofotometricamente (CHAI *et al.*, 2004). Dessa forma, em intervalos de tempo predeterminados, pequenas alíquotas foram retiradas do sistema reacional e adicionadas a frascos contendo 1 mL de solução de molibdato de amônio 2,4 mmol L<sup>-1</sup>, preparada previamente em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Após vigorosa agitação manual, as soluções foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis.

Para o cálculo da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos diferentes tempos de reação foi utilizada uma curva de calibração (Apêndice C), obtida a partir de soluções aquosas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de diferentes concentrações (0,36; 0,72; 1,42; 2,12; 2,82 e 3,50 mmol L<sup>-1</sup>), seguindo o mesmo procedimento acima mencionado.

Tanto para a curva quanto para a quantificação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante a reação, foram utilizados os valores de absorbância no comprimento de onda de 350 nm.

### 3.6 Mineralização de LVF e IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa

A fim de determinar os índices de mineralização de LVF e IMD, análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas antes e após a reação de degradação desses compostos no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa.

Para a determinação do teor de carbono orgânico final, alíquotas foram retiradas dos sistemas após a reação, filtradas com filtros PTFE de 0,45 µm, transferidas para tubos Falcon e devidamente diluídas em água ultrapura para posterior análise. Já para a determinação do teor de carbono inicial, foram retiradas alíquotas das soluções iniciais de ambos os

compostos, seguindo à diluição e às análises. Os índices de mineralização de LVF e IMD foram então calculados por meio da Eq. 7,

$$\text{Mineralização (\%)} = \frac{\text{COT}_f - \text{COT}_i}{\text{COT}_f} \times 100 \quad (7)$$

em que  $\text{COT}_f$  representa a concentração de carbono orgânico total ao final da reação, enquanto  $\text{COT}_i$  corresponde à concentração de carbono orgânico na solução inicial, antes do início de qualquer reação.

### 3.7 Estudo da estabilidade do resíduo frente à lixiviação de íons ferro

Para determinação da concentração de ferro dissolvido no sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa durante e após as reações de degradação de LVF e IMD, seguiu-se o método da fenantrolina, descrito no “*standard methods for the examination of water and wastewater*” (APHA, 1998). O método baseia-se na formação de complexos estáveis entre a 1,10-fenantrolina e íons  $\text{Fe(II)}$ , apresentando absorção máxima no comprimento de onda de 510 nm. Para esse fim, em intervalos de tempo predeterminados, alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  foram retiradas dos sistemas reacionais e transferidas para tubos eppendorfs contendo 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de hidroxilamina a 5% (v/v), 40  $\mu\text{L}$  de uma solução 0,1% de 1,10-fenantrolina e 20  $\mu\text{L}$  de uma solução de acetato de sódio de concentração 2,0  $\text{mol L}^{-1}$ . A mistura foi vigorosamente agitada e aferida com água ultrapura para o volume total de 1 mL, e analisadas em seguida por espectrofotometria UV-Vis.

As concentrações de ferro foram calculadas por meio da equação da reta da curva de calibração (Apêndice D) obtida a partir de soluções do metal nas concentrações 0,10; 0,15; 0,25; 0,51; 1,01; 1,52; 2,02; 2,53 e 3,04  $\text{mg L}^{-1}$ .

### 3.8 Estudo do potencial de reuso do resíduo

A capacidade de reutilização do resíduo foi avaliada mediante a eficiência de sua atividade em outros ciclos de reação no sistema LVF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa.

Para tanto, ao final do primeiro ciclo de reação, o resíduo foi separado da solução do sistema, lavado 3 vezes com água destilada e transferido para outro frasco reacional, enquanto a solução foi devidamente descartada. Ao frasco contendo o material usado,

adicionou-se 25 mL de uma nova solução de concentração  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  do fármaco e procedeu-se ao ajuste do pH inicial da solução e à adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tal como para o primeiro ciclo reacional, conforme descrito na ***Seção 3.4.1***.

Esse procedimento foi realizado por 4 vezes, de tal forma que o mesmo material foi reutilizado em outros 4 ciclos reacionais após o primeiro.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

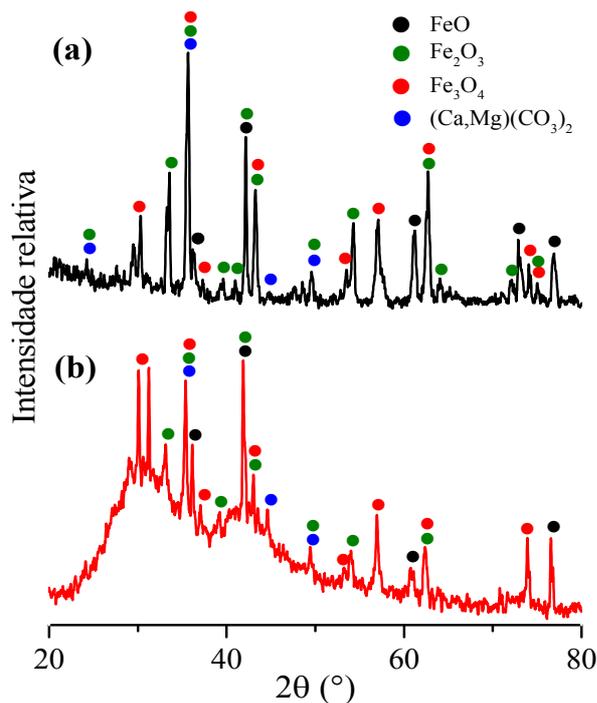
### 4.1 Caracterização do resíduo

A composição química da carepa foi avaliada por meio das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia na região do infravermelho e via caracterização química. Já sua morfologia foi estudada por microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.1.1 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X (DRX) da carepa antes da reação, mostrado na Figura 6, indicou a presença de uma estrutura cúbica de espinelio, atribuída à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ICSD 36314), bem como um padrão de difração característico da estrutura cristalina cúbica atribuída à fase wustita ( $\text{FeO}$ , ICSD 60683), e uma estrutura cristalina hexagonal referida como hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ICSD 22505). Essas fases são relatadas como constituintes básicos desse tipo de resíduo (BAGATINI *et al.*, 2011; CUNHA *et al.*, 2006; PEREIRA; DE VERNEY; LENZ, 2011). Além desses óxidos à base de ferro, foram observados ainda picos característicos de uma estrutura cristalina hexagonal, que foi atribuída à dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

Figura 6 – Difratogramas de raios-X da carepa (a) antes e (b) após a reação.



Fonte: elaborada pelo autor.

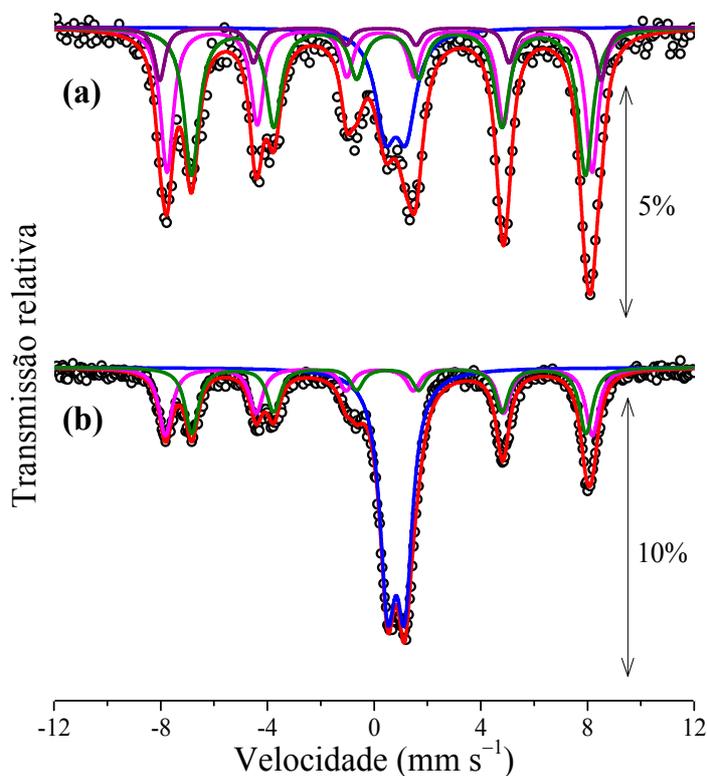
No padrão de difração adquirido após a reação de degradação de IMD (Figura 6b), podem ser identificados os picos característicos das fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ . Já a intensidade dos picos referentes à hematita diminuiu de forma significativa, o que indica que essa fase pode ter sido dissolvida durante a reação, como consequência da lixiviação de íons ferro a partir dela. Além disso, o alargamento de fundo do padrão DRX sugere a amorfização parcial da superfície do resíduo após a reação.

#### 4.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Visando compreender o comportamento da superfície do resíduo durante o processo de catálise, análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no material antes e após a reação de degradação do IMD.

Além dos espectros de Mössbauer do material (Figura 7a-b), são apresentados na Tabela 7 os valores dos parâmetros de interação hiperfina; deslocamento isomérico ( $\delta$ ), deslocamento quadrupolar ( $\Delta$ ) e campo magnético hiperfino ( $B_{\text{HT}}$ ), obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais.

Figura 7 – Espectros Mössbauer da carepa (a) antes e (b) após a reação.



Fonte: elaborada pelo autor.

Conforme pode ser observado na Figura 7a, o espectro Mössbauer da carepa antes da reação de degradação de IMD apresenta um dublete (linha azul), que associado aos valores de deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e quadrupolar ( $\Delta$ ) descritos na Tabela 7 sugere a presença de FeO não estequiométrico com uma estrutura cristalina cúbica, ou seja, a fase wustita (DYAR *et al.*, 2006).

Tabela 7 – Parâmetros Mössbauer da carepa antes e após a reação, obtidos a partir de ajustes hiperfinos.

<b>Antes</b>		<b>Parâmetro Mössbauer</b>			
	<b>Ajustes</b>	<b>B<sub>HT</sub> (T)</b>	<b><math>\delta</math> (mm s<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta</math> (mm s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Area (%)</b>
FeO	Dublete (linha azul)	–	0,921	0,764	17,088
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sexteto (linha rosa)	49,423	0,331	-0,033	33,229
	Sexteto (linha verde)	45,785	0,637	0,024	39,567
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sexteto (linha roxa)	51,302	0,362	-0,030	10,116
<b>Após</b>		<b>Parâmetro Mössbauer</b>			
	<b>Ajustes</b>	<b>B<sub>HT</sub> (T)</b>	<b><math>\delta</math> (mm s<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta</math> (mm s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Area (%)</b>
FeO	Dublete (linha azul)	–	0,935	0,6641	47,701
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sexteto (linha rosa)	49,620	0,307	-0,032	26,497
	Sexteto (linha verde)	45,840	0,646	0,045	25,802

Fonte: elaborada pelo autor.

Além disso, é possível observar que o espectro Mössbauer (Figura 7a) foi ajustado com dois sextetos ferromagnéticos (linhas rosa e verde), que apresentam valores máximos de B<sub>HT</sub> centrados em 49,4 e 45,7 T, correspondentes a íons Fe<sup>2+</sup> em sítios octaédricos e íons Fe<sup>3+</sup> em ambientes tetraédricos e octaédricos, característicos da fase magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (DYAR *et al.*, 2006). O espectro apresenta ainda outro sexteto ferromagnético (linha roxa), com valores de B<sub>HT</sub> e  $\delta$  de 51,3 T e 0,36 mm s<sup>-1</sup>, respectivamente, por meio dos quais é possível atribuir esse espectro à fase hematita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DYAR *et al.*, 2006).

Após a reação, o espectro Mössbauer é ligeiramente diferente, como visto na Figura 7b, por meio do qual é possível observar um dublete bem definido (linha azul), com valores de  $\delta$  e  $\Delta$  característicos de FeO. Além da fase wustita, é possível observar no espectro a presença de dois sextetos ferromagnéticos (linhas rosa e verde) com valores de parâmetros hiperfinos coerentes com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. No entanto, a intensidade da linha de absorção diminuiu ligeiramente.

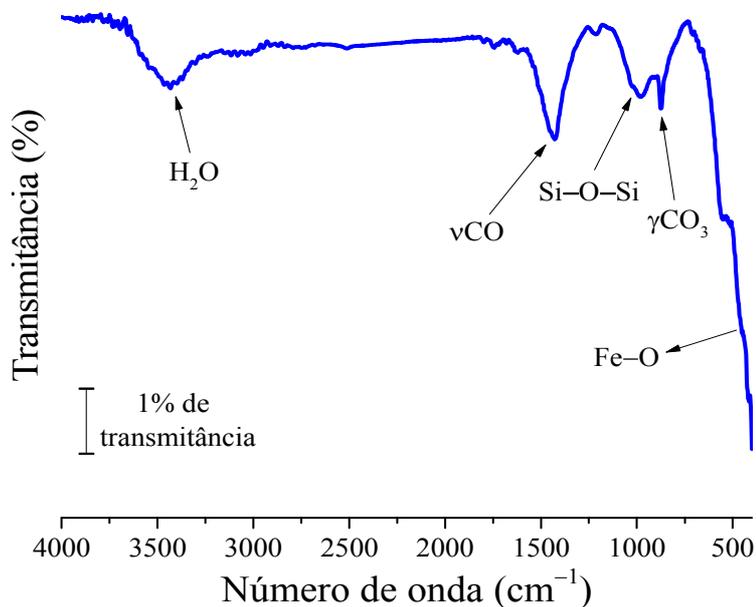
Assim, diante dessas observações, é procedente sugerir que durante a reação a fase hematita foi dissolvida de sobre a superfície do resíduo, liberando Fe<sup>3+</sup> para a solução, corroborando assim com os dados obtidos por raios-X, seguida da dissolução ligeiramente parcial da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

### 4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro de infravermelho da carepa é mostrado na Figura 8. As bandas de absorção na faixa de 400 a 600  $\text{cm}^{-1}$  referem-se a vibrações de alongamento Fe–O, corroborando com os resultados obtidos por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer, que indicaram a presença de óxidos de ferro no resíduo (AHMED, A. *et al.*, 2021; VINAYAGAM *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2014a).

Já as bandas observadas em torno de 870 e 1430  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas às vibrações  $\nu\text{CO}_3$  e  $\nu\text{CO}$ , respectivamente, esperadas para o carbonato, confirmando assim a presença do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  da possível dolomita (BESSLER; RODRIGUES, 2008). Além disso, a banda observada na faixa em torno de 980  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de ligações Si–O–Si (LIAN *et al.*, 2019), enquanto que a observada na faixa próxima a 3400  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada à presença de moléculas de água (ARAÚJO *et al.*, 2013; CUNHA *et al.*, 2018).

Figura 8 – Espectro de infravermelho da carepa em pastilha de KBr.



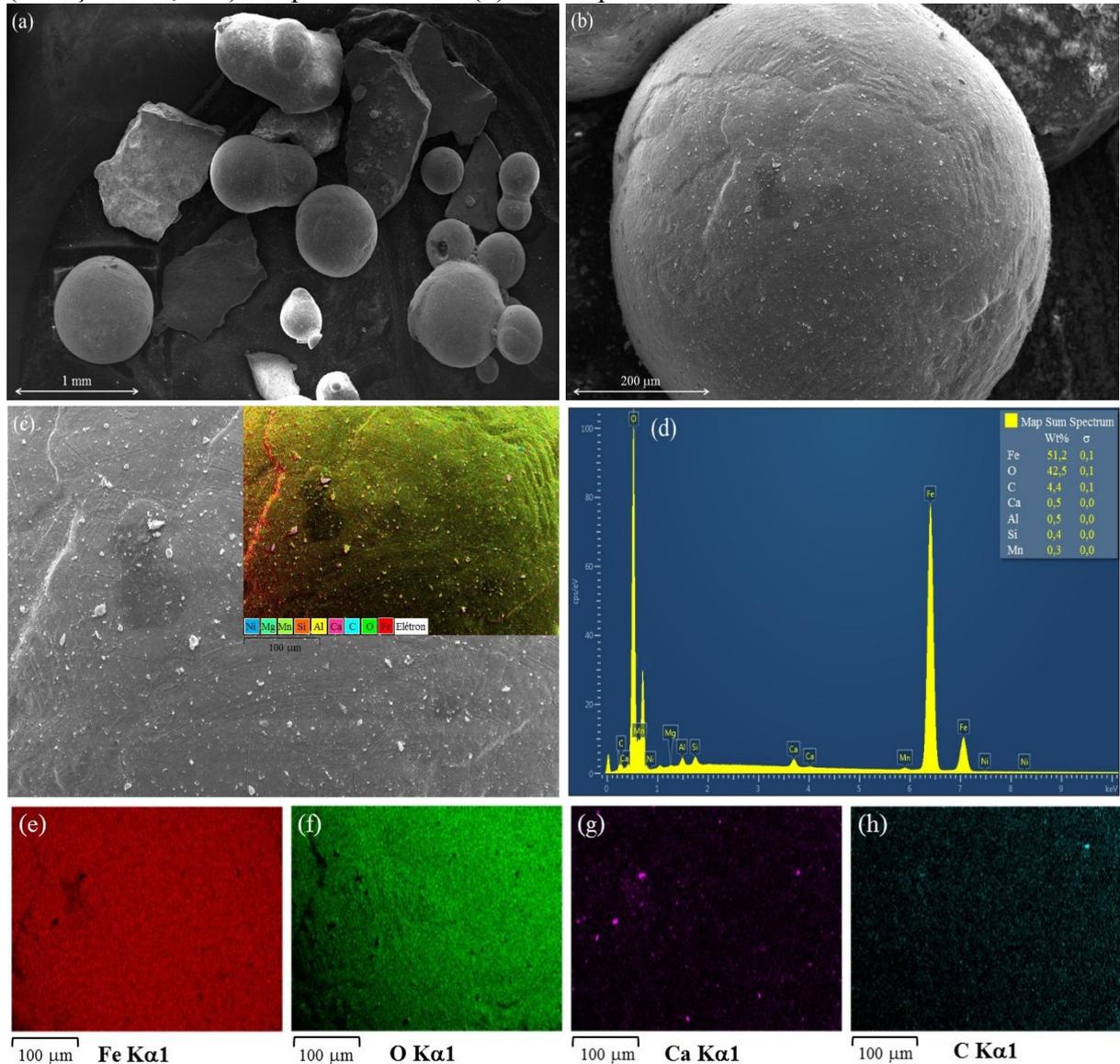
Fonte: elaborada pelo autor.

### 4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) foram realizadas a fim de avaliar a morfologia e obter a caracterização química do resíduo, respectivamente.

As imagens obtidas por MEV (Figura 9a–c) revelaram a presença de partículas de diferentes formatos, como placas e esferas de tamanhos distintos.

Figura 9 – Micrografia obtida por MEV (a–c), mapas de distribuição dos constituintes químicos (inserção de c, e–h) e espectro de EDS (d) da carepa.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 9 apresenta ainda as imagens obtidas por EDS, por meio das quais é possível se obter um mapeamento dos principais constituintes químicos do resíduo (inserção da Figura 9c) e seu respectivo espectro, que destaca a abundância desses constituintes (Figura 9d). A distribuição dos componentes mais abundantes sobre a superfície do material é mostrada na Figura 9e–h. É possível observar uma dispersão maior de ferro e oxigênio, tendo em vista sua maior abundância frente aos demais, pela presença majoritária de óxidos de ferro.

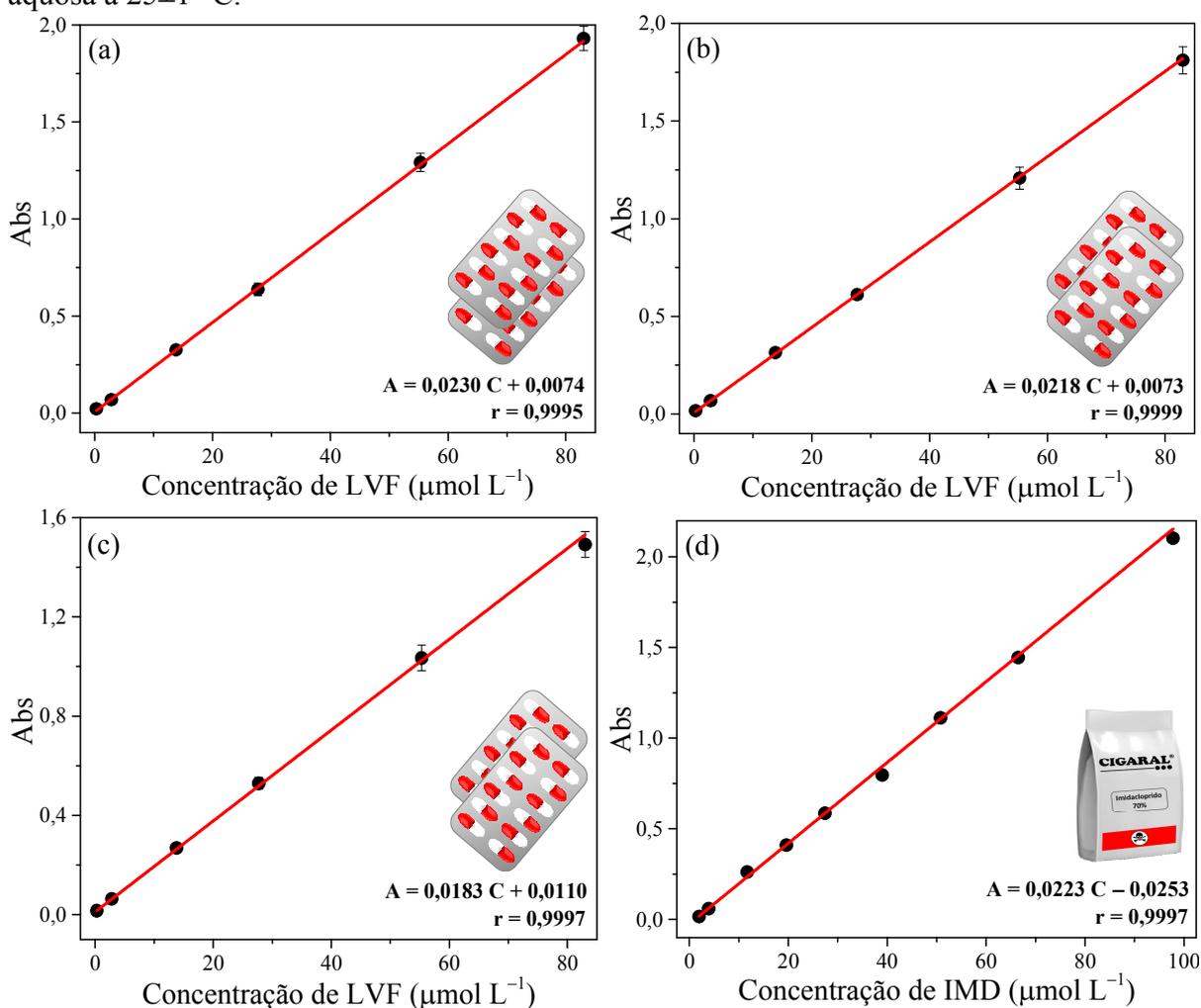
#### 4.1.5 Análise elementar de ferro

Por espectroscopia de absorção atômica, foi possível determinar a quantidade aproximada de ferro na carepa em estudo. Em amostras de 10,0 mg do resíduo, o conteúdo de ferro detectado foi de  $4,20 \pm 0,12$  mg, o que representa cerca de 42% da massa total do resíduo.

#### 4.2 Curvas de calibração de LVF e IMD

As curvas de calibração do fármaco e do pesticida em soluções aquosas (Figura 10) foram construídas a fim de viabilizar a quantificação da concentração desses compostos antes, durante e após as reações e, por conseguinte, permitir o acompanhamento da taxa de decaimento de suas concentrações em função do tempo de reação.

Figura 10 – Curvas de calibração de LVF a pH 3,0 (a); 5,0 (b); 7,0 (c) e de IMD (d) em solução aquosa a  $25 \pm 1$  °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 10, e conforme já discutido anteriormente, soluções de LVF de mesma concentração apresentaram valores de absorvância distintos na faixa de pH de 7,0 a 3,0. Por esse motivo, a fim de minimizar os erros nos cálculos das concentrações antes, durante e após as reações, visto que o pH do sistema reacional pode variar durante a reação, foram construídas curvas a partir de soluções do fármaco em pH 3,0; 5,0 e 7,0.

O mesmo comportamento não foi observado para o IMD, o qual manteve a mesma absorvância para uma mesma concentração em toda essa faixa de pH, tampouco houve deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção.

### 4.3 Ensaios de degradação de LVF e IMD

#### 4.3.1 Otimização das condições reacionais

A otimização das condições reacionais de cada sistema foi realizada por meio do planejamento experimental, o que tornou possível comparar a eficiência dos diferentes sistemas em suas condições ótimas. A partir disso, foi possível selecionar o sistema mais conveniente para a degradação de LVF e IMD, tendo como critério a máxima eficiência aliada ao menor consumo possível dos reagentes.

Os índices de degradação de LVF e IMD foram utilizados como resposta dos experimentos e, dessa forma, considerados como as variáveis dependentes no planejamento. A partir desses valores foi possível obter os gráficos de superfície de resposta, como resultado do efeito das interações entre as variáveis independentes sobre a variável dependente, bem como outras informações relevantes, como a equação que descreve o modelo para cada sistema.

##### 4.3.1.1 Sistema LVF/PMS/carepa

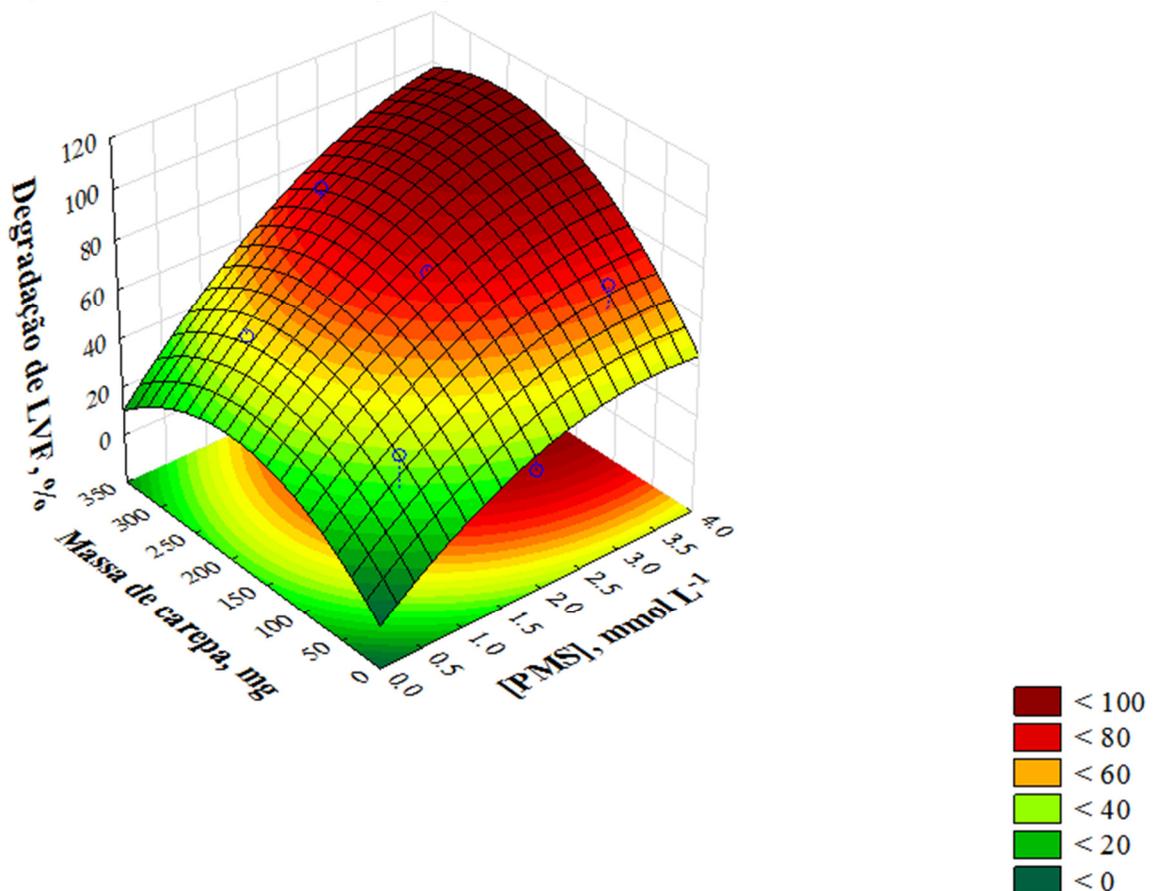
É relatado que o PMS adquire maior capacidade oxidante devido à formação de radicais sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), quando associado a metais de transição (MAZIVILA *et al.*, 2019), como o ferro presente na carepa. A reação de ativação de PMS por íons ferrosos é representada pela Eq. (8), e apresenta uma constante de reação da ordem de  $3,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (BRANDT; ELDIK, 1995; RAO *et al.*, 2016; ZOU *et al.*, 2013).



Nesse sistema, a concentração de PMS utilizada nos experimentos variou entre 0,2 e 3,8 mmol L<sup>-1</sup>, enquanto a massa do resíduo variou de 8,6 a 291,4 mg.

A Figura 11 apresenta a superfície de resposta obtida como resultado dos efeitos da concentração de PMS e da massa de carepa sobre a degradação de LVF. Conforme pode ser observado no gráfico, para determinada massa do resíduo, a degradação do fármaco aumentou de forma proporcional ao aumento da concentração de PMS. Isso indica que quanto mais PMS foi adicionado, mais espécies reativas podem ter sido geradas, capazes de atacar e degradar as moléculas do fármaco em solução (CUI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2018; MATEUS *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2017).

Figura 11 – Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos por meio do planejamento fatorial Composto Central para degradação de LVF 50 μmol L<sup>-1</sup> em solução aquosa no sistema PMS/carepa, a pH inicial 3,0±0,5 e 25±1 °C.



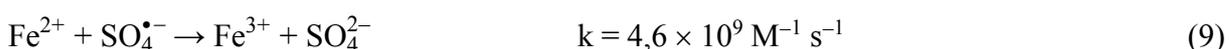
Fonte: elaborada pelo autor.

Comportamento semelhante pode ser observado no gráfico à medida que se aumentou a massa do resíduo a partir da faixa compreendida entre 200 e 250 mg (Figura 11). É relatado que o aumento da massa de catalisador proporciona um aumento na eficiência do

sistema, uma vez que mais sítios ativos são disponíveis para a ativação de PMS e, consequentemente, mais espécies reativas são geradas, além do provável aumento da liberação de íons metálicos, ativadores de PMS, o que favorece a ocorrência de reações homogêneas (CAI *et al.*, 2020; CUI *et al.*, 2020; DUAN *et al.*, 2015; LEI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019; LUO *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2021).

No entanto, para valores superiores a 200 mg de carepa pode ser observado um decréscimo na eficiência de degradação, o que pode estar relacionado à aglomeração do material, quando em excesso, o que diminui a superfície de contato do material com a solução (GHANBARI; MARTÍNEZ-HUITLE, 2019; WANG, HUANG; SUN, 2020).

Além disso, havendo liberação de íons metálicos para a solução, o excesso destes íons pode provocar a eliminação de radicais por meio da ocorrência de reações paralelas, de acordo com a Eq. 9 (KUSIC *et al.*, 2011; LIANG; GUO, 2010; LIU; PENG; SHI, 2022; TAN *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2014).



Com base no gráfico de superfície de resposta obtido no planejamento e com o auxílio da ferramenta de previsão disponível no software, foi possível prever a resposta para diferentes combinações de ambos os fatores, dentro da faixa de máxima eficiência e, assim, selecionar aquela que satisfaz os critérios preestabelecidos. A resposta é calculada com base na equação que descreve o modelo, obtida também por meio do software. O mesmo procedimento foi realizado na otimização dos demais sistemas estudados.

A equação que descreve o modelo é descrita abaixo (Eq. 10), na qual  $x$  corresponde à concentração de PMS,  $y$  diz respeito à massa do resíduo e  $z$  representa a taxa de degradação do fármaco, em porcentagem:

$$z = -2,490 + 27,700x - 3,994x^2 + 0,351y - 0,001y^2 + 0,029xy \quad (10)$$

Nessas equações que descrevem modelos obtidos a partir do planejamento fatorial, os termos que antecedem as variáveis do sistema estão relacionados às interações entre elas, sendo positivos os correspondentes a interações que interferem positivamente na resposta dos experimentos, e negativos aqueles cujas interações produzem um efeito negativo (NETO, 2001).

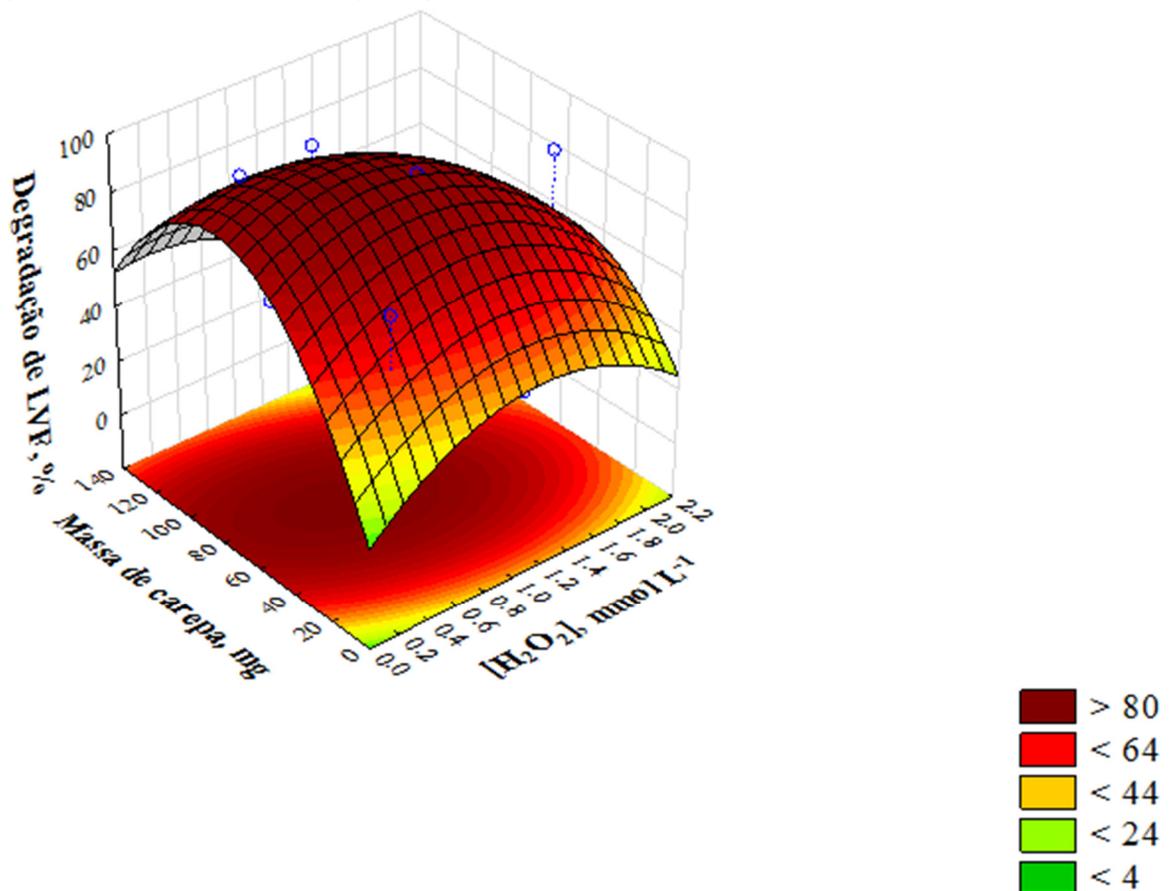
Os valores críticos de concentração de PMS e massa de carepa preditos pelo modelo foram  $4,4 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $266 \text{ mg}$  ( $10,6 \text{ g L}^{-1}$ ), respectivamente, com previsão de resposta em torno

de 100%. No entanto, utilizando a mesma ferramenta de predição foi possível prever uma eficiência de cerca de 96% ao utilizar  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de PMS e  $200 \text{ mg}$  ( $8,0 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa.

#### 4.3.1.2 Sistema LVF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa

Nos experimentos realizados nesse sistema, em vez de PMS utilizou-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  como gerador de espécies reativas, em concentrações variando entre  $0,1$  e  $2,1 \text{ mmol L}^{-1}$ , enquanto a massa de resíduo utilizada variou entre  $3,4$  e  $116,6 \text{ mg}$ . Os resultados são apresentados em forma superfície de resposta na Figura 12.

Figura 12 – Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos por meio do planejamento fatorial Composto Central para degradação de LVF  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução aquosa no sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa, a pH inicial  $3,0 \pm 0,05$  e  $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

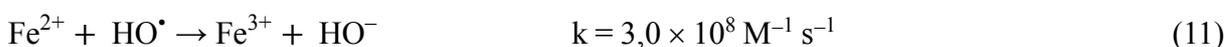


Fonte: elaborada pelo autor.

Conforme pode ser observado na Figura 12, para uma dada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a degradação de LVF aumentou proporcionalmente à massa do resíduo até cerca de  $80 \text{ mg}$ , aproximadamente, o que pode estar relacionado ao aumento dos sítios ativos para a

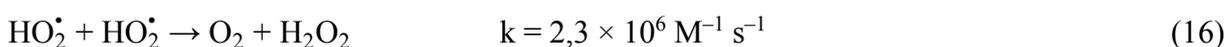
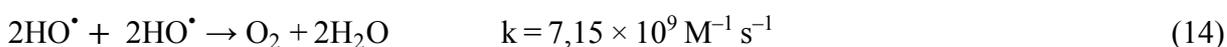
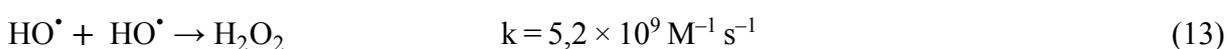
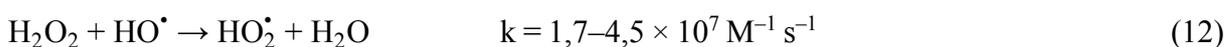
decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a conseqüente produção de mais espécies reativas, como  $\text{HO}^\bullet$ , além do provável aumento da concentração de ferro lixiviado (DAUD; HAMEED, 2010; LIU *et al.*, 2016; NASSEH *et al.*, 2019; TIAN *et al.*, 2013; VELICHKOVA *et al.*, 2013).

O aumento da massa de carepa para valores acima de 80 mg, no entanto, proporcionou um decréscimo da eficiência do sistema. Conforme já comentado, é relatado que, quando em excesso, os materiais que atuam como catalisadores nessas reações podem apresentar um efeito negativo, devido à sua aglomeração e à eliminação de radicais por meio de reações indesejáveis, conforme as Eq. 11 (DU; ZHOU; LEI, 2007; KANG; HUA, 2005; LIAO; SUN; GAO, 2009; LIU *et al.*, 2016; RAO *et al.*, 2016; STUGLIK; ZAGÓRSKI, 1981; WALLING, 1975; WANG *et al.*, 2016; XU; WANG, 2011; YUAN *et al.*, 2013).



Comportamento similar foi observado ao variar a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para determinada massa do resíduo, a degradação de LVF foi tão significativa quanto maior foi a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada, até um determinado valor de concentração, a partir do qual passou-se a verificar uma diminuição na eficiência do sistema.

O aumento da eficiência do sistema com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  deve estar relacionado com a geração de uma maior quantidade de EROs, à medida que mais  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado. No entanto, assim como ocorre com os catalisadores, o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nessas reações provoca um efeito adverso na eficiência do sistema, passando a atuar como um eliminador de radicais, conforme (Eq. 12). Além disso, o excesso de radicais gerados, pelo aumento excessivo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pode promover reações de recombinação entre essas espécies, de acordo com as Eqs. 13-16. Dessa forma, a ocorrência dessas reações paralelas pode ser a causa da diminuição da eficiência do sistema (DE LAAT; LE, 2006; FANG *et al.*, 2019; GIANNAKIS *et al.*, 2016; HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010; MUNOZ *et al.*, 2015; VORONTSOV, 2019; ZHU *et al.*, 2019).



A equação obtida, que descreve o modelo para esse planejamento é descrita abaixo (Eq. 17), na qual  $x$  refere-se à concentração de  $H_2O_2$ ,  $y$  diz respeito à massa do resíduo, enquanto  $z$  remete à eficiência do sistema, mensurada em termos de porcentagem de degradação de LVF:

$$z = 15,868 + 49,132x - 20,536x^2 + 1,795y - 0,011y^2 - 0,277xy \quad (17)$$

Os valores críticos de concentração de  $H_2O_2$  e de massa do resíduo obtidos para esse sistema foram, respectivamente,  $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $73 \text{ mg}$ , com uma previsão de resposta para cerca de 98% de eficiência. Entretanto, optou-se por adotar  $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $H_2O_2$  e  $60 \text{ mg}$  de carepa ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ) como condição ótima, uma vez que, mesmo com a relevante redução da massa do resíduo, o índice de eficiência de degradação de LVF previsto permaneceu praticamente inalterado, em torno de 97%.

#### 4.3.1.3 Sistema IMD/PMS/carepa

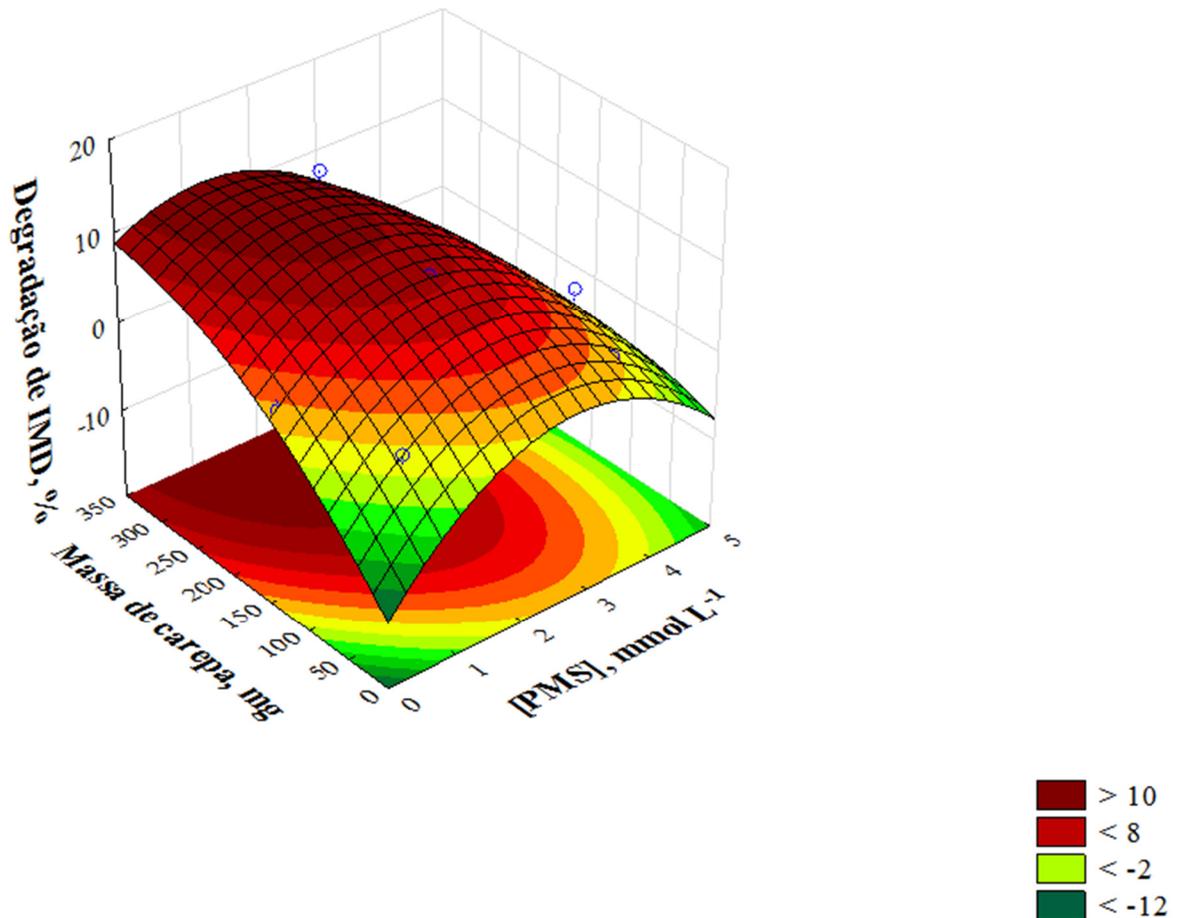
Quanto à otimização do sistema PMS/carepa para degradação de IMD, os experimentos foram realizados variando-se a concentração de PMS entre  $0,1$  e  $4,7 \text{ mmol L}^{-1}$ , e utilizando diferentes massas do resíduo, entre  $8,6$  e  $291,4 \text{ mg}$ .

O gráfico de superfície de resposta gerado a partir dos efeitos da concentração de PMS e da massa de carepa sobre a degradação de IMD é mostrado na Figura 13.

É possível observar no gráfico que, para qualquer massa de carepa utilizada, a eficiência de degradação de IMD aumentou conforme o aumento da dosagem de PMS até uma concentração tal, a partir da qual seu aumento passou a ser desfavorável à decomposição de IMD. O aumento da eficiência, no entanto, não foi tão significativo como nos demais sistemas estudados, uma vez que, mesmo as melhores condições proporcionaram índices de degradação pouco maiores que 10%.

No gráfico da Figura 13 ainda é possível observar que, apesar de atingir valores pouco significativos, a tendência de aumento da eficiência de degradação de IMD foi proporcional ao aumento da massa de carepa, o que deve estar relacionado ao aumento do número de sítios ativos para decomposição de PMS, além do possível aumento de íons Fe no meio reacional, conforme já comentado na otimização dos sistemas LVF/PMS/carepa e LVF/ $H_2O_2$ /carepa.

Figura 13 – Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos por meio do planejamento fatorial Composto Central para degradação de IMD 50  $\mu\text{M}$  em solução aquosa no sistema PMS/carepa, a pH inicial  $3,0 \pm 0,5$  e  $25 \pm 1$  °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

A equação que descreve o modelo desse planejamento (Eq. 18) é apresentada abaixo, sendo  $x$  a concentração de PMS,  $y$  a massa do resíduo e  $z$  a eficiência do sistema, em porcentagem de degradação do inseticida:

$$z = -12,481 + 9,332x - 1,672x^2 + 0,112y - 0,014xy \quad (18)$$

Os valores críticos de concentração de PMS e de massa do resíduo obtidos como resultado do planejamento foram  $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $312 \text{ mg}$ , respectivamente. Entretanto, como observado no gráfico de superfície de resposta (Figura 13) e já comentado acerca dos índices de eficiência pouco relevantes do sistema, o valor de eficiência predito para essa condição foi cerca de 12%, apenas. Dessa forma, a utilização do sistema PMS/carepa para a degradação de IMD tornou-se praticamente inviável.

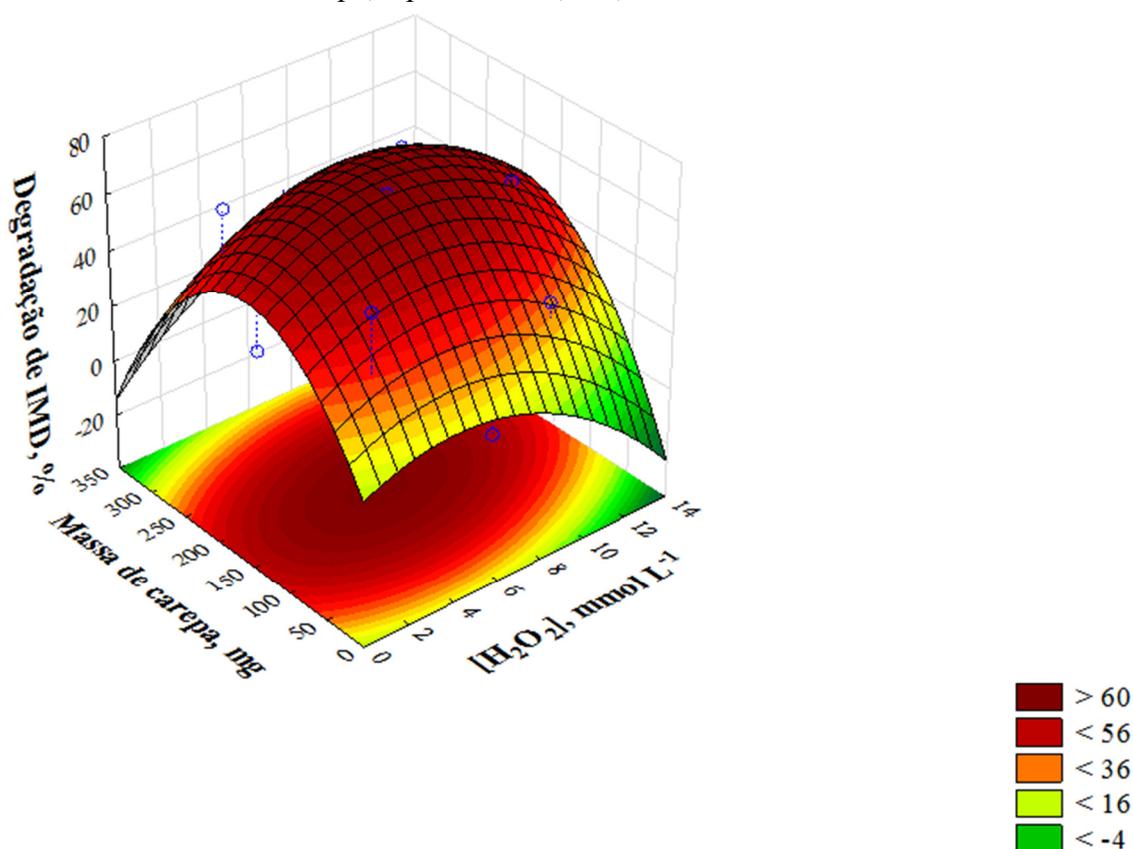
Uma tentativa de elucidação da baixa eficiência desse sistema na degradação de IMD é apresentada na *Seção 4.3.7.3*, que discorre sobre a identificação das espécies ativas no sistema IMD/PMS/carepa.

#### 4.3.1.4 Sistema IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa

Nos experimentos para otimização desse sistema, utilizou-se concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 0,3 e 11,7 mmol L<sup>-1</sup> e massa do resíduo entre 8,6 e 291,4 mg.

Assim como nos demais sistemas estudados até aqui, a eficiência de degradação de IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa se mostrou fortemente dependente de quantidades precisas tanto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quanto da massa de carepa, uma vez que nem sempre o aumento da dosagem destes componentes resulta no aumento da eficiência do sistema. Casos como esses evidenciam a importância do planejamento experimental para a otimização de um sistema catalítico. É o que mostra o gráfico de superfície de resposta da Figura 14.

Figura 14 – Superfície de resposta dos resultados experimentais obtidos por meio do planejamento fatorial Composto Central para degradação de IMD 50μM em solução aquosa no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, a pH inicial 3,0±0,05 e 25±1 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

De acordo com o gráfico, é possível observar que, para determinada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a eficiência da degradação de IMD aumentou à medida que foi aumentada a massa do resíduo utilizada.

Ao utilizar massas de carepa acima de 160 mg, aproximadamente, é possível constatar um decréscimo na eficiência de degradação de IMD nesse sistema. Como provável justificativa para esse efeito, os argumentos apresentados nos demais sistemas estudados podem ser considerados válidos também para este, tendo em vista que o aumento da massa do resíduo deve provocar um aumento do número de sítios ativos para ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a consequente geração de mais EROs, considerando a ocorrência de reações heterogêneas. Além disso, o provável aumento de íons ferro no meio reacional, lixiviados do resíduo, pode favorecer às reações homogêneas.

Entretanto, da mesma forma que nos demais sistemas estudados, o excesso do resíduo torna-se desfavorável à eficiência de degradação do inseticida em função da aglomeração do material no meio, bem como de prováveis reações de eliminação de radicais por íons ferro (Eqs. 9 e 11).

Por meio da Figura 14 pode-se também observar que o aumento da degradação de IMD acompanhou o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  até cerca de  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ , a partir de onde é possível observar um decréscimo da eficiência do sistema, tal como ocorreu com a eficiência de degradação do fármaco no sistema LVF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (*Seção 4.3.1.2*). A geração de mais EROs em função do aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nesse sistema também deve ser considerada a principal razão para o aumento da eficiência do sistema, enquanto a diminuição dessa eficiência também deve ser atribuída ao excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pela ocorrência de reações paralelas, conforme já sugerido (Eqs. 12–16).

A equação que descreve o modelo é descrita abaixo (Eq. 19), onde  $x$  representa a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $y$  a massa de carepa e  $z$  a eficiência do sistema, em termos de porcentagem de degradação de IMD:

$$z = 12,461 + 3,991x - 0,484x^2 + 0,545y - 0,002y^2 + 0,0125xy \quad (19)$$

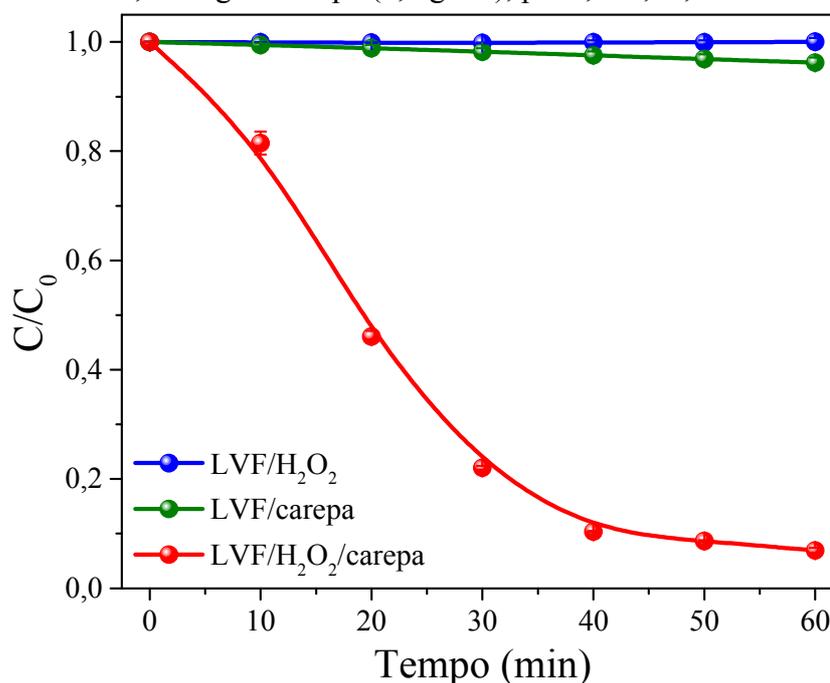
Para esse sistema, os valores críticos de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de massa do resíduo foram  $6,4 \text{ mmol L}^{-1}$  e 176 mg, respectivamente, com índice de eficiência previsto para cerca de 73%. Segundo essas previsões, em termos práticos, esse índice permanece no mesmo patamar, em torno de 72%, ao utilizar-se  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 160 mg de carepa. Dessa forma, essa foi considerada a condição ótima para o sistema.

### 4.3.2 Degradação de LVF e IMD no sistema $H_2O_2$ /carepa otimizado

Por meio do modelo obtido a partir do planejamento fatorial foi possível prever uma eficiência de degradação de LVF em torno de 97% ao utilizar  $H_2O_2$  na concentração  $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $60 \text{ mg}$  de carepa ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ) em  $25 \text{ mL}$  de uma solução de LVF  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , após 1 hora de reação.

A Figura 15 apresenta o decaimento da concentração de LVF em função do tempo de reação para o sistema  $H_2O_2$ /carepa otimizado sob as condições supracitadas, além do mesmo sistema na ausência de  $H_2O_2$  ou de carepa. Conforme pode ser observado, na presença apenas de carepa (sistema LVF/carepa), houve um leve decaimento de aproximadamente 4% da concentração de LVF após 1 hora de reação, o que pode ser atribuído a uma discreta adsorção do fármaco na superfície do material.

Figura 15 – Decaimento da concentração de LVF em diferentes sistemas. Condições iniciais:  $[LVF] = 50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $60 \text{ mg}$  de carepa ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{pH } 3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

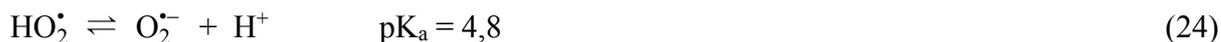
Já na ausência de carepa (sistema LVF/ $H_2O_2$ ), não se observou decréscimo da concentração do fármaco em 1 hora de reação, o que pode ser justificado pelo fato do  $H_2O_2$  apresentar um potencial de redução relativamente baixo ( $\sim 1,8 \text{ V}$ ) frente ao radical  $HO^\bullet$  ( $2,8 \text{ V}$ ) e, dessa forma, ser pouco eficiente quando utilizado na ausência de ativadores (CASBEER;

SHARMA; LI, 2012; DA POZZO *et al.*, 2005; MANDAL *et al.*, 2004; NEYENS; BAEYENS, 2003; PENG *et al.*, 2021).

Cerca de 93% de LVF, no entanto, foi degradado na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e carepa (sistema LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa), após 1 hora de reação, um índice próximo à resposta predita pelo modelo (97%). O elevado índice de eficiência desse sistema é explicado pela geração de EROs que se dá por meio da ativação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por pelo menos duas formas possíveis. Em uma dessas vias, as reações de ativação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podem ocorrer na superfície do material (Eqs. 20–21), o que configura numa reação heterogênea (GUO; WANG; XU, 2019; LIN; GUROL, 1998; WANG *et al.*, 2014b). Por outro lado, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser ativado por íons ferro em solução (Eqs. 22–23), lixiviados a partir do resíduo, caracterizando uma reação homogênea (XU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2014; ZHANG; ZHOU, 2019).



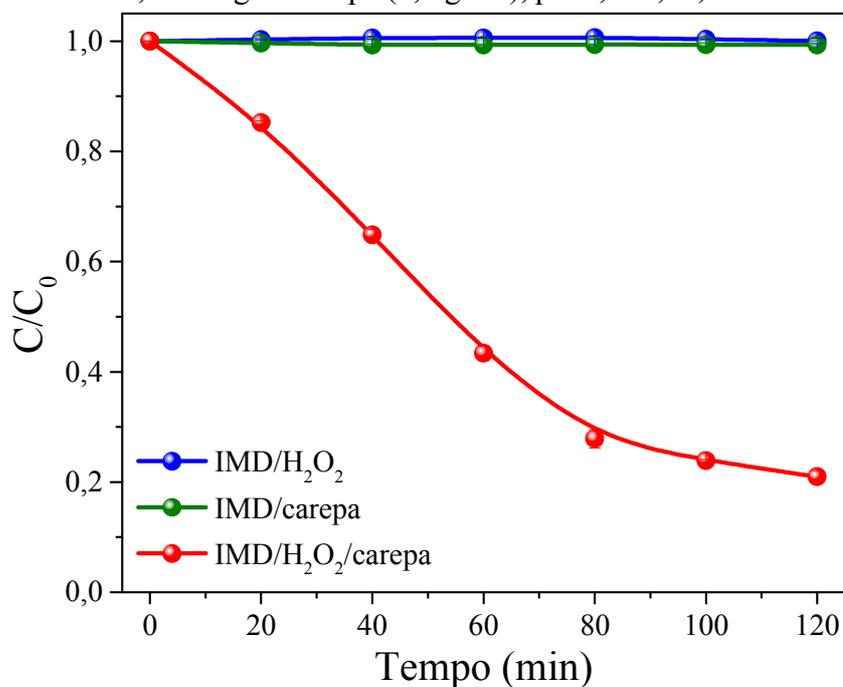
Em virtude de a carepa apresentar tanto Fe<sup>2+</sup> como Fe<sup>3+</sup> em sua composição, por meio de seus óxidos constituintes, é plausível concluir que ambas as reações representadas pelas Eqs. 20–21 são suficientemente factíveis, bem como as descritas pelas Eqs. 22–23, em caso de lixiviação de ambos os íons. No entanto, deve-se considerar que as Eqs. 20 e 22 tenham maior relevância no sistema catalítico, tendo em vista que a ativação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por íons Fe<sup>2+</sup>, tanto em solução quanto na superfície de um material, leva à formação de radicais HO<sup>•</sup>, enquanto a ativação por Fe<sup>3+</sup> promove a formação de outra espécie radicalar, o radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>), bem menos reativo que o radical hidroxila. O potencial redox de 1,5 V explica por que o radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> é considerado um oxidante relativamente mais fraco (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008; ZHANG; ZHOU, 2019; ZHU *et al.*, 2019). Vale ressaltar que o radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> coexiste em equilíbrio com sua base conjugada, o radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), dependendo do pH da solução, de acordo com a Eq. 24 (BIELSKI; CABELLI, 1991; CLARIZIA *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2016; TEEL; WATTS, 2002; ZHANG; ZHOU, 2019). Independente da forma em que se encontre na solução, no entanto, os radicais HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> são menos reativos, comparados ao radical HO<sup>•</sup> (HE *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2021).



Por conseguinte, a reação de ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por  $\text{Fe(III)}$ , por meio da qual o íon férrico também atua como fonte de  $\text{Fe(II)}$ , é geralmente minimizada na maioria dos processos do tipo Fenton baseados em  $\text{Fe}$ , devido à sua taxa de reação relativamente baixa (LI *et al.*, 2023).

No gráfico da Figura 16 é possível observar que, assim como verificou-se com o fármaco, a degradação de IMD só ocorreu de forma altamente significativa na presença simultânea de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e da carepa.

Figura 16 – Decaimento da concentração de IMD em diferentes sistemas. Condições iniciais:  $[\text{IMD}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 160 mg de carepa ( $6,4 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{pH } 3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

Pelos mesmos pressupostos já apresentados e discutidos, a degradação do composto envolve a geração de EROs pela ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por íons ferro presentes na superfície do material ou lixiviados a partir deste. Isso pôde ser confirmado pelos dois outros sistemas mostrados na Figura 16, nos quais não houve decaimento da concentração do inseticida durante as duas horas de reação, quando na ausência de carepa (sistema  $\text{IMD}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (sistema  $\text{IMD}/\text{carepa}$ ). Nesse último, é importante salientar que o fato de a concentração da solução de IMD permanecer praticamente inalterada no decorrer desse tempo, implica que sequer houve adsorção considerável do composto na superfície do material.

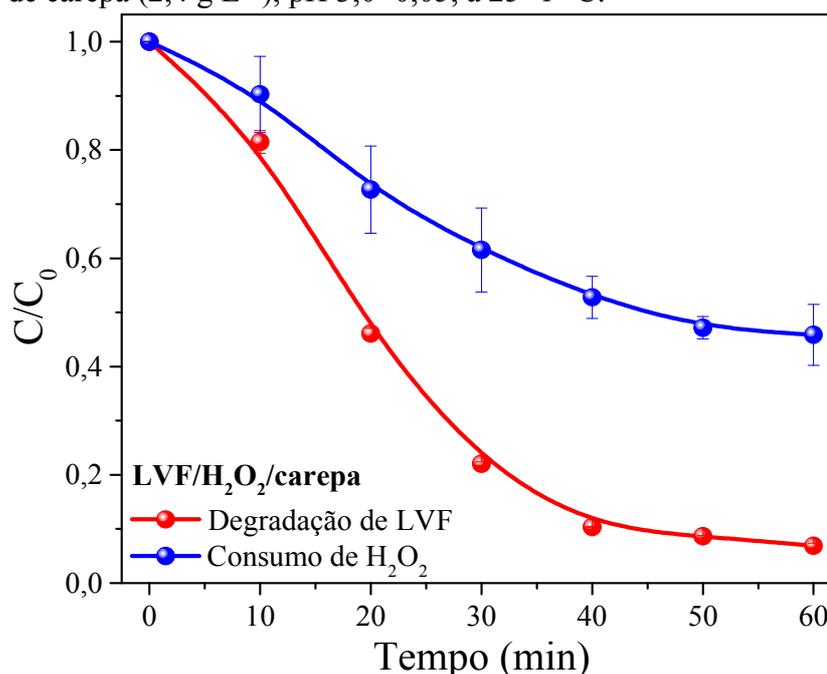
Dessa forma, é indiscutível que se faz necessária a ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a geração de espécies mais reativas e, conseqüentemente, a obtenção de índices de eficiência de degradação satisfatórios para ambos os sistemas.

#### 4.3.3 Consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$ durante a reação de degradação de LVF e IMD

A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no decorrer do tempo de reação foi determinada, a fim de acompanhar o seu consumo associado à degradação de LVF e IMD no sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa.

O gráfico da Figura 17 apresenta o decaimento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante a reação de degradação de LVF. Por intermédio dele, é possível verificar um consumo de aproximadamente 10% nos primeiros 10 minutos de reação, o que sugere a formação de espécies reativas logo após a adição do reagente, e que ambos os perfis apresentam um aspecto linear na primeira metade da reação. Já a partir dos 40 minutos, o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se aproxima do perfil de degradação do fármaco, o qual apresenta uma taxa de decaimento mais branda nos minutos finais. Além disso, é possível perceber que, após o término da reação com cerca de 93% de degradação do fármaco, foi consumida pouco mais da metade de toda a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada.

Figura 17 – Decaimento da concentração de LVF (-●-) e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante a reação no sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (-●-). Condições iniciais: LVF  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ , 60 mg de carepa ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ), pH  $3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

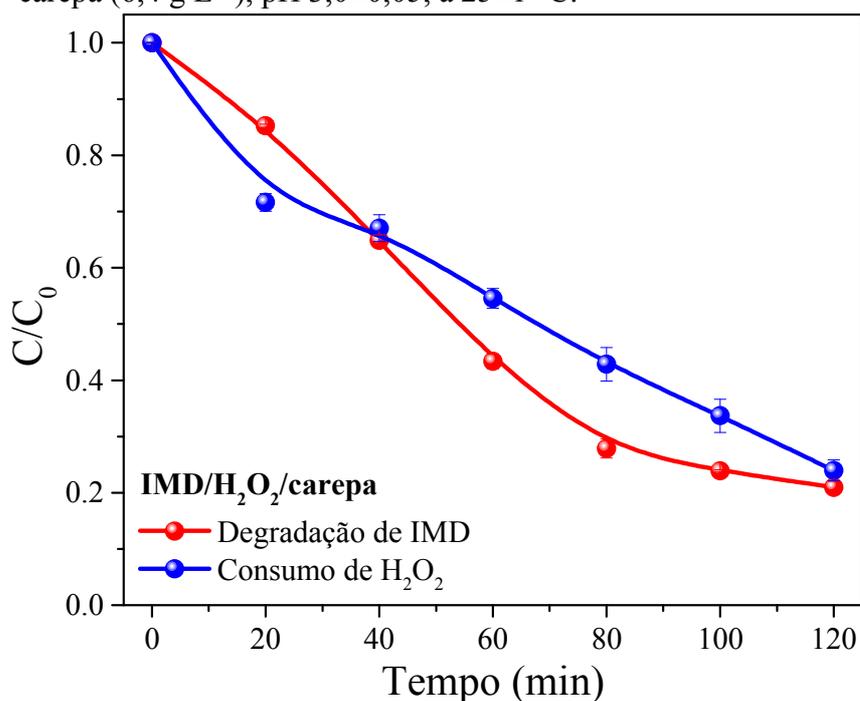


Fonte: elaborada pelo autor.

No que diz respeito ao sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa aplicado à degradação de IMD, o gráfico da Figura 18 aponta para um consumo de aproximadamente 30% da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  já nos primeiros vinte minutos de reação, o que deve estar relacionado a um alto índice de espécies reativas formadas, especialmente radicais  $\text{HO}^\bullet$ .

Para ambos os sistemas estudados, entretanto, vale ressaltar que as espécies reativas geradas a partir da ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  não são destinadas exclusivamente às reações de degradação dos poluentes, mas também às reações paralelas já mencionadas, que podem ocorrer entre diferentes radicais, entre radicais e o próprio  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou ainda as de recombinação de radicais, conforme as Eqs. 12–16.

Figura 18 – Decaimento da concentração de IMD (-●-) e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante a reação no sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (-●-). Condições iniciais:  $[\text{IMD}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 160 mg de carepa ( $6,4 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{pH } 3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

Como resultado líquido de todas essas reações, tanto de consumo (Eqs. 12 e 20–23) como de geração *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir das espécies formadas (Eqs. 13 e 16), é observado que durante o restante do tempo a concentração remanescente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  decai de forma praticamente linear, restando próximo de 20% da concentração inicial ao final da reação que resultou na degradação de cerca de 80% de IMD.

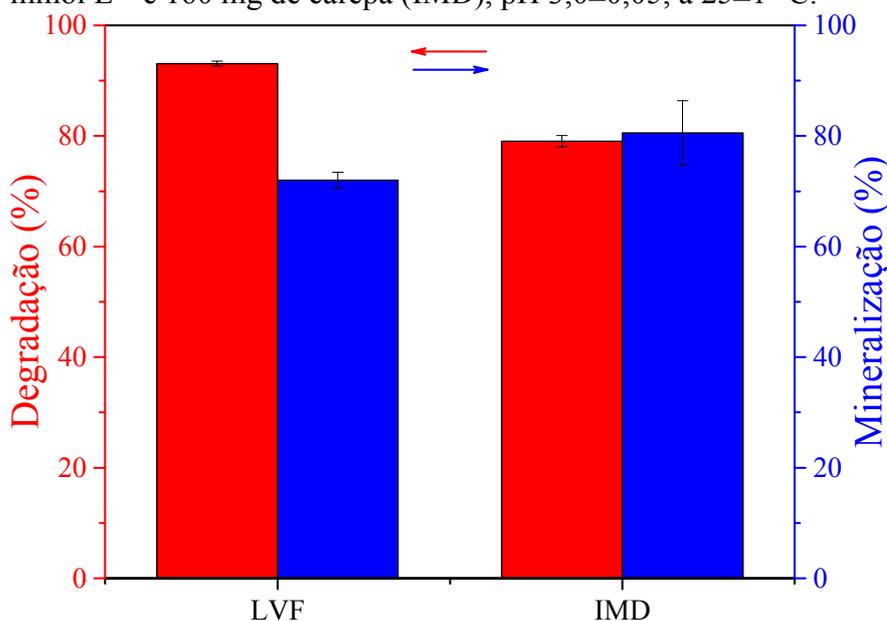
#### 4.3.4 Mineralização de LVF e IMD no sistema $H_2O_2$ /carepa

Os índices de mineralização de LVF e IMD foram determinados por intermédio da diferença entre as concentrações de carbono orgânico total (COT) antes e após a reação de degradação desses compostos no sistema  $H_2O_2$ /carepa.

A Figura 19 apresenta os percentuais de mineralização de LVF e IMD associados aos seus respectivos índices de degradação.

Conforme pode ser observado, praticamente todo o percentual de IMD que é degradado no sistema  $H_2O_2$ /carepa alcança a mineralização, uma vez que os índices de degradação e mineralização do inseticida são praticamente o mesmo após 120 minutos de reação. É possível que as reações de superfície tenham favorecido esse processo.

Figura 19 – Índices de degradação (■) e mineralização (■) de LVF e IMD no sistema  $H_2O_2$ /carepa. Condições iniciais: [LVF] = [IMD] =  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $H_2O_2$   $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$  e 60 mg de carepa (LVF),  $H_2O_2$   $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e 160 mg de carepa (IMD), pH  $3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

Por outro lado, o percentual de mineralização de LVF alcançado após 1 hora de reação é cerca de 20% menor do que o índice de degradação do composto, o que implica dizer que nem todas as moléculas do fármaco degradadas foram completamente mineralizadas ao final da reação, ou seja, aproximadamente 70% das moléculas do composto foram convertidas em  $CO_2$  e  $H_2O$ .

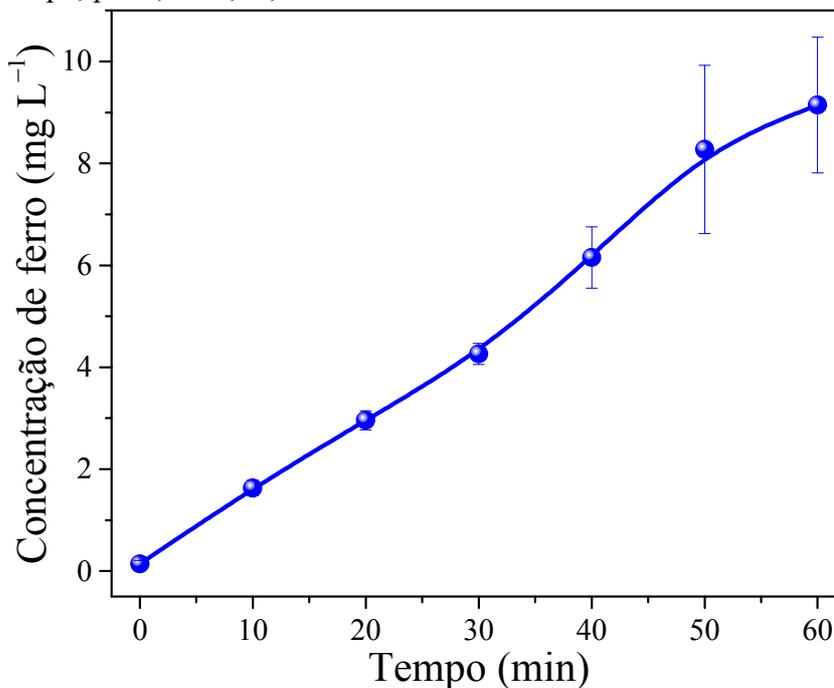
#### 4.3.5 Estudo da estabilidade da carepa frente à lixiviação de íons ferro

Por se tratar de um material constituído basicamente por óxidos de ferro, é razoável presumir que a carepa apresente determinado índice de lixiviação desses íons durante a reação, sobretudo na faixa de pH em que a reação se processa. Dessa forma, com o intuito de verificar a extensão desse fenômeno no sistema  $H_2O_2$ /carepa, a concentração de ferro total dissolvido em solução foi determinada após a reação de degradação de LVF. Já na degradação de IMD, cujo tempo de reação é maior, o acompanhamento da liberação de ferro no meio foi realizado durante o curso da reação, em diferentes tempos.

##### 4.3.5.1. Lixiviação de ferro no sistema $H_2O_2$ /carepa após a degradação de LVF

O conteúdo de ferro dissolvido no sistema LVF/ $H_2O_2$ /carepa, resultante da lixiviação de seus íons da superfície do material, foi acompanhado durante o tempo de reação de degradação do fármaco.

Figura 20 – Variação da concentração de ferro em solução durante a degradação de LVF no sistema  $H_2O_2$ /carepa. Condições iniciais:  $[LVF] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ , 60 mg ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa,  $\text{pH } 3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 20, a evolução desse índice apresentou um aspecto praticamente linear no decorrer de toda reação, resultando em um teor de ferro em solução variando entre 8 e 10,5 mg L<sup>-1</sup> após os 60 minutos.

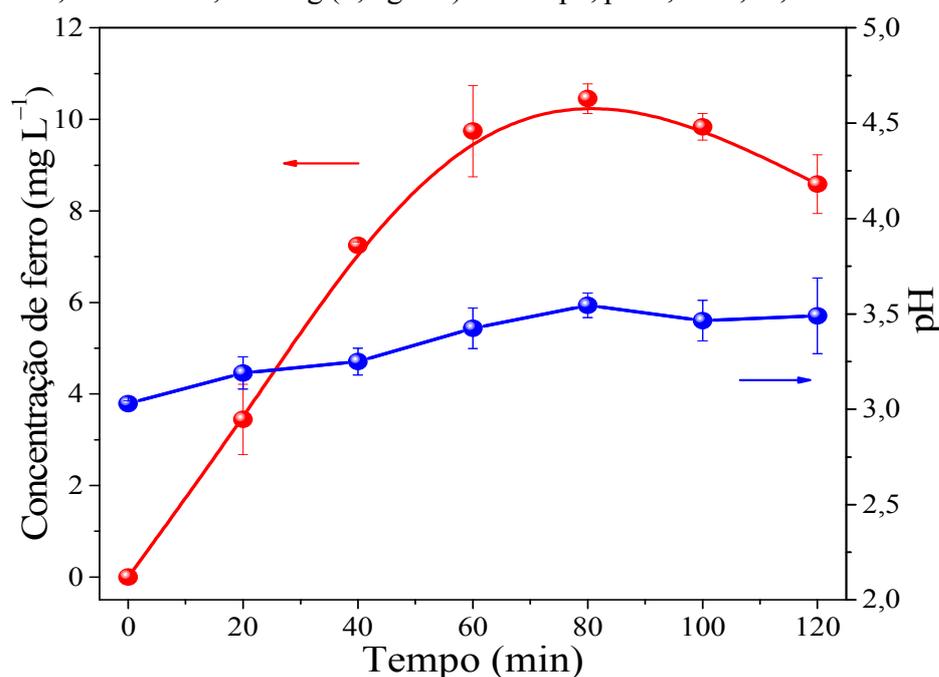
Levando em consideração a massa de carepa utilizada (60 mg) em 25 mL da solução reacional, foi possível concluir que a proporção de íons ferro liberados em relação à massa do resíduo adicionada variou entre 3,3 e 4,4 mg de ferro por grama de carepa.

A determinação do percentual de ferro presente no resíduo (*Seção 4.1.5*) em conjunto com a determinação do conteúdo desses íons em solução após a reação possibilitou também determinar o percentual de liberação de íons ferro em relação à quantidade presente no material. Os resultados mostraram que apenas cerca de 0,8–1,0% de todo ferro contido no resíduo foi liberado para a solução, o que representa uma perda relativamente insignificante do conteúdo total e uma elevada estabilidade do resíduo frente à lixiviação de íons ferro.

#### 4.3.5.2. Lixiviação de ferro no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa durante a degradação de IMD

A concentração de ferro dissolvido no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa também foi monitorada durante a degradação de IMD.

Figura 21 – Variação da concentração de ferro em solução (●-●) e variação do pH da solução (●-●) durante a degradação de IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa. Condições iniciais: [IMD] = 50 μmol L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5,0 mmol L<sup>-1</sup>, 160 mg (6,4 g L<sup>-1</sup>) de carepa, pH 3,0 ± 0,05, a 25 ± 1 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Após as duas horas de reação, o conteúdo de ferro dissolvido na solução remanescente foi quantificado entre 8 e 9 mg L<sup>-1</sup> (Figura 21). Esse teor é equivalente a aproximadamente 0,3% do conteúdo total de ferro presente no resíduo, o que também corresponde a uma razão de 1,2 a 1,4 mg de ferro liberado por grama de carepa, considerando a massa do resíduo utilizada na reação (160 mg), em 25 mL de solução.

Por conseguinte, é importante destacar a alta estabilidade da carepa frente à lixiviação de ferro no sistema estudado para a degradação de ambos os compostos, levando em consideração o conteúdo total do metal presente no material.

Além disso, vale ressaltar que em ambos os sistemas, a concentração de ferro detectada ficou abaixo do valor máximo permitido, estabelecido pelo CONAMA, que regulamenta os padrões de lançamento de efluentes. De acordo com a resolução nº 430 desse órgão, é estabelecido um valor máximo de 15 mg L<sup>-1</sup> de ferro dissolvido (BRASIL, 2011).

#### ***4.3.6 Contribuição das reações homogêneas na degradação de LVF e IMD***

A atividade catalítica global nas reações de Fenton heterogêneas pode ser considerada como uma combinação da atividade do catalisador sólido mais a atividade das espécies metálicas lixiviadas, sendo necessário, portanto, determinar a contribuição de ambos os processos na reação (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).

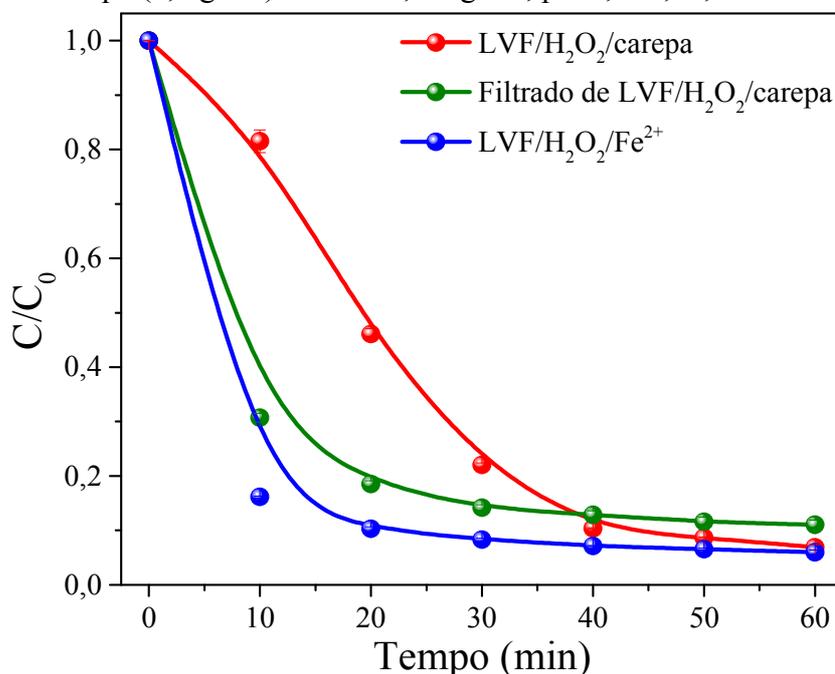
Afim de verificar a contribuição da reação homogênea sobre a degradação de LVF e IMD no sistema heterogêneo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, após a reação em ambos os sistemas, o resíduo foi removido e uma nova reação foi promovida com o filtrado de cada sistema, conforme o procedimento descrito na **Seção 3.4.5**.

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos a partir desses ensaios.

Conforme pode ser observado, na primeira metade do tempo de reação, houve um decaimento significativamente mais acentuado da concentração de LVF no filtrado do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa em relação ao próprio sistema heterogêneo. Isso pode ser explicado por duas diferentes perspectivas: A primeira leva em consideração a possibilidade da geração de EROs por meio de reações heterogêneas, ocorrendo nos sítios ativos do material, as quais são muito mais lentas em relação às reações homogêneas, nas quais as espécies de ferro se encontram livres em solução.

O segundo ponto de vista considera a geração de EROs por meio de reações homogêneas, sendo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ativado por espécies de ferro livres em solução, liberadas a partir da superfície do resíduo, conforme discutido anteriormente.

Figura 22 – Decaimento da concentração de LVF nos sistemas  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{carepa}$  (-●-), filtrado de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{carepa}$  (-●-) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (-●-). Condições iniciais: LVF  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $60 \text{ mg}$  de carepa ( $2,4 \text{ g L}^{-1}$ ) ou  $\text{Fe}^{2+}$   $5,7 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

No sistema heterogêneo, a lixiviação das espécies de ferro deve ocorrer gradativamente, enquanto no filtrado desse sistema a reação já tem início com a quantidade de espécies de ferro em solução presentes no final da reação com a carepa. Dessa forma, no sistema heterogêneo, a quantidade de espécies responsáveis por ativar o  $\text{H}_2\text{O}_2$  deve ser menor nos minutos iniciais de reação, o que possivelmente reflete numa taxa de degradação de LVF mais lenta nesse início de reação.

Próximo aos 40 minutos, no entanto, há uma inversão em ambos os perfis de degradação, com o sistema heterogêneo passando a apresentar índices de degradação pouco maiores em relação aos do sistema contendo o filtrado, o que pode ser atribuído à ocorrência das reações heterogêneas na superfície do material.

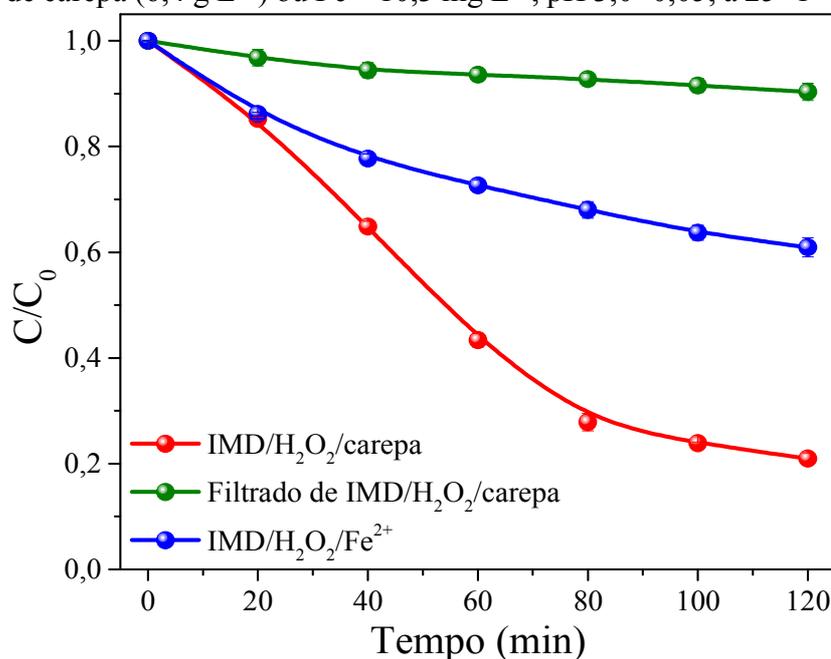
No tocante ao sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , onde ocorre a reação de Fenton convencional, a velocidade da reação de degradação de LVF nos minutos iniciais é a maior dos três sistemas estudados, atingindo cerca de 84% de degradação do fármaco nos 10 primeiros minutos de reação e 90% após 20 minutos, conforme pode ser observado na Figura 22. De uma forma geral, é notório que esse sistema apresenta índices de degradação de LVF maiores que os dois outros já discutidos. Vale ressaltar que no sistema convencional a geração das EROs deve se dar a partir da ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por íons  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 22), que possui elevada constante de reação ( $k =$

$53\text{--}76\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ), enquanto no sistema contendo o filtrado,  $\text{H}_2\text{O}_2$  é ativado pelas espécies de ferro lixiviadas do sistema heterogêneo, provavelmente  $\text{Fe}^{3+}$  sendo a espécie majoritária, uma vez que a fase constituinte da carepa que mais se decompõe durante a reação é a hematita, conforme já discutido. Nessa perspectiva, é importante salientar que a constante para a reação de ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por íons  $\text{Fe}^{3+}$  (Eq. 23) é da ordem de  $0,001\text{--}0,02\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , consideravelmente menor que a da reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 22) do processo de Fenton convencional (BOKARE; CHOI, 2014; HUANG *et al.*, 2013; MA *et al.*, 2005; MALATO *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2019).

Os mesmos experimentos foram realizados com o IMD, e o que pôde ser observado é que os perfis obtidos a partir da degradação do pesticida foram bem diferentes daqueles obtidos na degradação do fármaco.

Como pode ser observado na Figura 23, nenhum dos sistemas homogêneos se mostrou mais eficiente do que o sistema heterogêneo, contendo a carepa.

Figura 23 – Decaimento da concentração de IMD nos sistemas  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (-●-), filtrado de  $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa (-●-) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (-●-). Condições iniciais: IMD  $50\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,0\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $160\text{ mg}$  de carepa ( $6,4\text{ g L}^{-1}$ ) ou  $\text{Fe}^{2+}$   $10,3\text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 3,0\pm 0,05$ , a  $25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

No filtrado do sistema heterogêneo, por exemplo, a taxa de degradação de IMD foi de aproximadamente 10%, apenas, após 2 horas de reação, enquanto no sistema de Fenton convencional, esse índice não passou de 60%. Os argumentos que embasaram a discussão de

ambos os sistemas supracitados no tocante à degradação de LVF também podem ser aqui utilizados, uma vez que se trata do mesmo sistema catalítico, embora em concentrações diferentes de seus componentes.

Assim, é plausível inferir que as espécies de ferro lixiviadas da carepa e presentes na solução filtrada do sistema contendo LVF sejam as mesmas encontradas no sistema contendo IMD, de tal forma que no filtrado deve haver íons  $\text{Fe}^{3+}$  como espécie majoritária, cuja taxa de reação para ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é consideravelmente baixa em relação à constante para a reação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme comentado anteriormente.

A principal disparidade observada ao comparar o desempenho desses sistemas nas reações de degradação de IMD em relação ao LVF, decerto, se fundamenta no fato de que o sistema heterogêneo se mostrou significativamente mais eficiente para degradação do inseticida do que em ambos os sistemas homogêneos (solução filtrada contendo espécies lixiviadas e sistema de Fenton convencional), em comparação ao que ocorreu com o fármaco. É provável que a quantidade maior de carepa empregada na degradação de IMD (160 mg) tenha favorecido a ocorrência das reações de superfície no sistema heterogêneo, em comparação à massa requerida para a degradação do fármaco (60 mg), em virtude da quantidade maior de sítios ativos disponíveis na superfície do material, conforme já discutido. É importante salientar que essas reações ocorrem de forma mais lenta (PACHECO-ÁLVAREZ *et al.*, 2022), o que pode explicar o tempo maior requerido para a degradação de IMD em comparação à degradação do fármaco, cujo maior índice foi alcançado em um tempo menor.

Vale ressaltar também que, paralelamente ao aumento desses sítios ativos, uma concentração maior do catalisador sólido pode aumentar o teor de íons metálicos no meio, resultante da lixiviação, conforme já comentado, e que o excesso desses íons no sistema reacional pode levar ao sequestro de radicais (Eq. 11). Nesse sentido, uma possível inibição parcial das reações homogêneas pode ter feito com que as reações de superfície se sobressaíssem, o que pode justificar os índices de degradação de IMD maiores no sistema heterogêneo em relação aos homogêneos.

#### ***4.3.7 Identificação das espécies ativas nos processos de degradação de LVF e IMD***

Os experimentos de captura de espécies reativas são bastante úteis nos processos de Fenton, uma vez que permitem identificar quais dessas espécies são, efetivamente, atuantes em um determinado sistema catalítico, isto é, quais as principais responsáveis pelas reações de degradação do poluente em questão.

O método tem como princípio a diferença entre as taxas de reação das espécies reativas com o sequestrante, que consiste em um composto que possui elevada constante de velocidade de reação com essas espécies. Dessa forma, é esperado que o sequestrante reaja rápida e especificamente com determinada espécie reativa, eliminando o efeito dessa espécie sobre a degradação do contaminante orgânico, de tal forma que seja possível observar uma inibição total ou parcial de sua degradação (GHANBARI; MORADI, 2017; SCHNEIDER *et al.*, 2020; WANG; ZHUAN, 2020; ZHAO *et al.*, 2021).

#### 4.3.7.1 Identificação das espécies ativas no sistema LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa

Nessa perspectiva, o álcool *t*-butílico (*t*-BuOH) é um dos sequestrantes de radicais HO<sup>•</sup> mais utilizado, em virtude de sua elevada afinidade com esse radical, sendo a constante de velocidade para a reação entre ambos da ordem de  $3,8 \times 10^8 - 7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (BUXTON *et al.*, 1988; DONG *et al.*, 2018; HAYAT *et al.*, 2019; HUSSAIN *et al.*, 2018; LU *et al.*, 2019; TIAN *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2021).

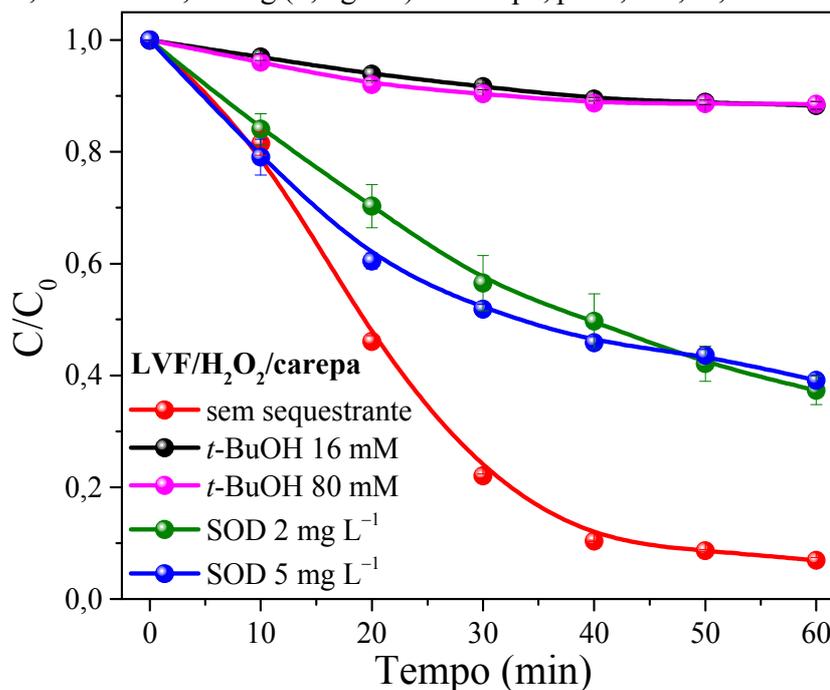
Devido ao fato do radical HO<sup>•</sup> ser considerado a principal espécie reativa formada nos processos de Fenton (AHILE *et al.*, 2020; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MASOMBOON; RATANATAMSKUL; LU, 2009; SHEN *et al.*, 2017; WANG; WANG; 2020), experimentos de captura de radicais foram realizados na ausência e na presença de *t*-BuOH, com o intuito de verificar a extensão da contribuição desse radical na degradação de LVF e IMD no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa. As concentrações de *t*-BuOH utilizadas no sistema LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa foram de dez a cem vezes maiores que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, visando garantir o excesso do álcool em relação ao gerador de radicais e, dessa forma, que algum eventual decaimento da concentração de LVF não fosse atribuído à insuficiência da quantidade do sequestrante no meio. Já para o sistema IMD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, uma concentração de *t*-BuOH dez vezes maior que a de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi suficiente.

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 24, após 1 hora de reação, houve um decaimento pouco maior que 10% da concentração LVF no sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa na presença de *t*-BuOH em sua concentração máxima, enquanto na ausência do sequestrante esse índice alcançou cerca de 93%. Isso indica que o percentual de degradação do fármaco equivalente à diferença entre esses dois índices pode ser atribuído à atividade majoritária dos radicais HO<sup>•</sup> nesse sistema.

Do percentual de degradação de LVF observado mesmo com a supressão dos radicais HO<sup>•</sup> pelo sequestrante, deve ser considerado ainda o índice em torno de 4% de

adsorção de LVF que o resíduo apresentou nesse sistema (Figura 15), o qual, apesar de pouco significativo, não deve ser ignorado.

Figura 24 – Decaimento da concentração de LVF em função do tempo na ausência e na presença de diferentes concentrações de *t*-BuOH e SOD. Condições iniciais: [LVF] = 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,8 mmol L<sup>-1</sup>, 60 mg (2,4 g L<sup>-1</sup>) de carepa, pH 3,0 $\pm$ 0,05, a 25 $\pm$ 1 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Por conseguinte, ao percentual de degradação restante, sugere-se a participação de outra espécie ativa gerada no sistema LVF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa.

Conforme já comentado, além do radical HO<sup>•</sup>, que é a principal espécie formada e ativa nos POAs, podem ser geradas também outras espécies reativas, como o radical superóxido/hidroperoxila (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>/HO<sub>2</sub><sup>•</sup>). Essas espécies podem ser formadas por intermédio de diferentes reações, algumas das quais já abordadas anteriormente: a partir da reação entre íons Fe<sup>3+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq. 23), como também pela captura de radicais por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq. 12). Além disso, esses radicais podem ser gerados ainda por meio da ativação do oxigênio molecular do meio por íons Fe<sup>2+</sup>, de acordo com a Eq. 25 (FANG *et al.*, 2013; HAYAT *et al.*, 2020; HOU *et al.*, 2016a; LIU; ZHAO; WANG, 2021; SANTANA-CASIANO; GONZÁLEZ-DÁVILA; MILLERO, 2005).



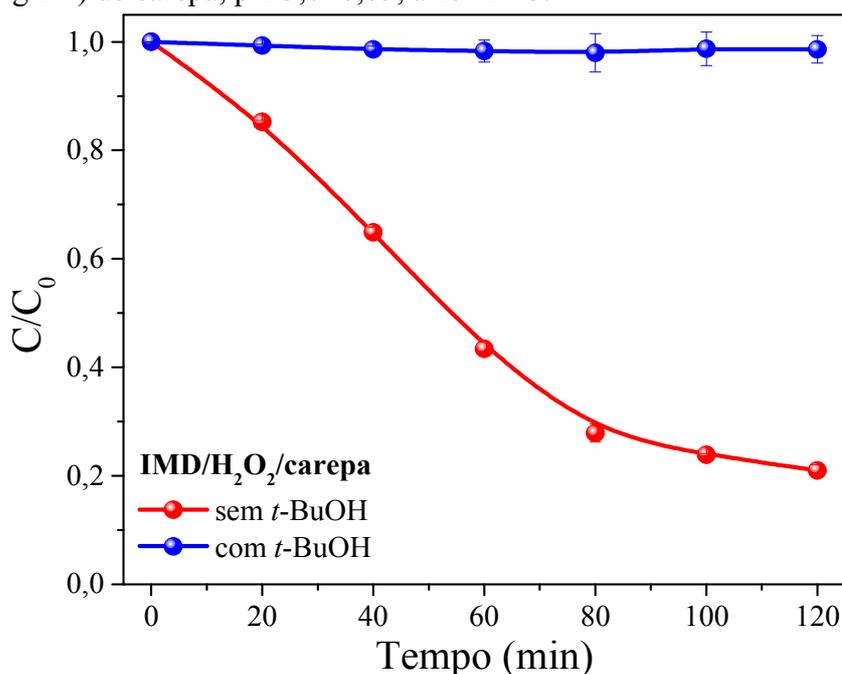
Considerando a alta probabilidade de formação do radical  $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$  no sistema  $H_2O_2$ /carepa, ensaios de degradação de LVF foram realizados na presença da enzima superóxido dismutase (SOD), típico sequestrante de radical superóxido, os quais reagem entre si a uma taxa de reação da ordem de  $2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$  (FOTIOU *et al.*, 2016; KLUG; RABANI, 1972; LONG *et al.*, 2023; YIM; CHOCK; STADTMAN, 1990).

Conforme pode ser observado na Figura 24, independente da concentração de SOD utilizada, a taxa de degradação de LVF resultante foi de aproximadamente 60%, após 1 hora de reação, o que indica a participação dos radicais  $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$  na degradação do fármaco, em conjunto com os radicais  $HO^{\bullet}$ .

#### 4.3.7.2 Identificação das espécies ativas no sistema IMD/ $H_2O_2$ /carepa

Quanto à degradação de IMD, é admissível conjecturar que, tal como na degradação do fármaco, as espécies responsáveis pela decomposição do inseticida no sistema  $H_2O_2$ /carepa sejam, predominantemente, os radicais  $HO^{\bullet}$ , uma vez que a degradação de ambos os compostos se dá no mesmo sistema, embora em condições reacionais diferentes.

Figura 25 – Decaimento da concentração de IMD em função do tempo na ausência e na presença de *t*-BuOH 50 mM. Condições iniciais:  $[IMD] = 50 \mu mol L^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 5,0 mmol L^{-1}$ , 160 mg (6,4 g  $L^{-1}$ ) de carepa,  $pH 3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 ^\circ C$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

De fato, conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 25, praticamente não há decaimento da concentração do pesticida após 2 horas de reação na presença de *t*-BuOH 50 mmol L<sup>-1</sup>, o que representa um excesso de dez vezes a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no sistema. Isso indica que, ao contrário do que ocorre com o fármaco, a degradação de IMD é dominada completamente pela ação dos radicais HO<sup>•</sup>, não havendo aparente participação de outra espécie. Isso não significa, todavia, que não possa haver outras espécies no meio, uma vez que esses experimentos não dão informações sobre as espécies apenas geradas, mas sim acerca das que participam ativamente na degradação.

Além dessas observações, vale destacar ainda que nenhum índice perceptível de adsorção de IMD é observado nesse sistema durante o tempo de reação, como já mostrado anteriormente (Figura 16).

#### 4.3.7.3 Identificação das espécies ativas no sistema IMD/PMS/carepa

Embora o sistema PMS/carepa não tenha sido selecionado para a sequência do estudo neste trabalho, por ter se mostrado pouco eficiente na degradação de IMD, é importante entender os motivos para a baixa eficiência apresentada, uma vez que na decomposição do fármaco o sistema se mostrou bastante eficiente.

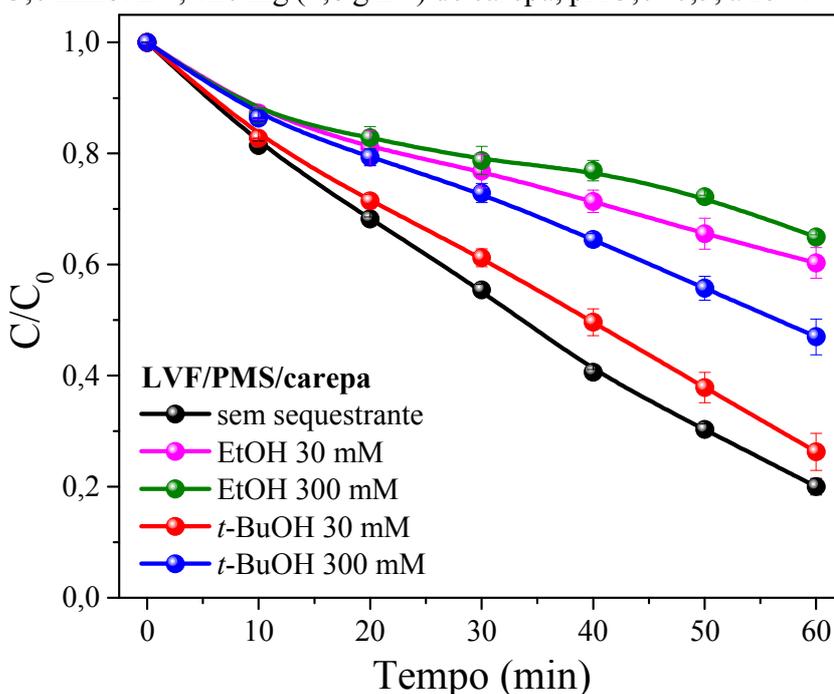
Na tentativa de elucidar essa questão, experimentos de sequestros de radicais foram realizados no sistema PMS/carepa, a fim de obter informações acerca das espécies reativas atuantes nesse sistema, tendo como parâmetro a degradação de LVF. A investigação dos efeitos de sequestrantes de radicais sobre a degradação do fármaco em vez do inseticida se justifica pelo fato de que seria mais difícil avaliar esses efeitos na reação com IMD, uma vez que o sistema PMS/carepa já se mostrara pouco eficiente na degradação do inseticida na etapa de otimização das condições reacionais (*Seção 4.3.1.3*), mesmo na ausência de qualquer sequestrante de radicais. Em consequência disso, a identificação das possíveis espécies ativas no sistema também seria comprometida.

Nos sistemas baseados em PMS, as espécies ativas são, principalmente, os radicais SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> e HO<sup>•</sup> (Eqs. 5 e 8). Nos experimentos de captura de espécies reativas, o etanol (EtOH) é comumente utilizado como sequestrante de ambos os radicais, por reagir com as duas espécies com elevadas constantes de reação da ordem de  $1,6 \times 10^7$ – $7,7 \times 10^7$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> e  $1,2 \times 10^9$ – $2,8 \times 10^9$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para os radicais SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> e HO<sup>•</sup>, respectivamente.

Por sua vez, o álcool *t*-butilico (*t*-BuOH) reage com o radical HO<sup>•</sup> a uma taxa de reação muito maior ( $k = 3,8 \times 10^8 - 7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) do que com o radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ( $k = 4,0 \times 10^5 - 9,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), sendo assim considerado um sequestrante de radicais hidroxila (DAVARAZAR *et al.*, 2023; DU *et al.*, 2017; GHAUCH; TUQAN, 2012; LI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2023).

Dessa forma, ensaios de degradação de LVF no sistema PMS/carepa foram realizados na ausência e na presença de ambos os sequestrantes, em diferentes concentrações, de forma a garantir seu excesso em relação aos radicais formados. Os resultados são mostrados na Figura 26.

Figura 26 – Decaimento da concentração de LVF em função do tempo, na ausência e na presença de EtOH e *t*-BuOH em diferentes concentrações. Condições iniciais: [LVF] = 50 μmol L<sup>-1</sup>, [PMS] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>, 120 mg (4,8 g L<sup>-1</sup>) de carepa, pH 3,0±0,5, a 25±1 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Conforme pode ser observado no gráfico, após 1 hora de reação, a taxa de degradação do fármaco na ausência de qualquer sequestrante foi de aproximadamente 80%, diminuindo esse índice para menos da metade na presença de EtOH (~35%). Por outro lado, a adição de *t*-BuOH não evitou a degradação de mais da metade da concentração inicial do fármaco (~53%).

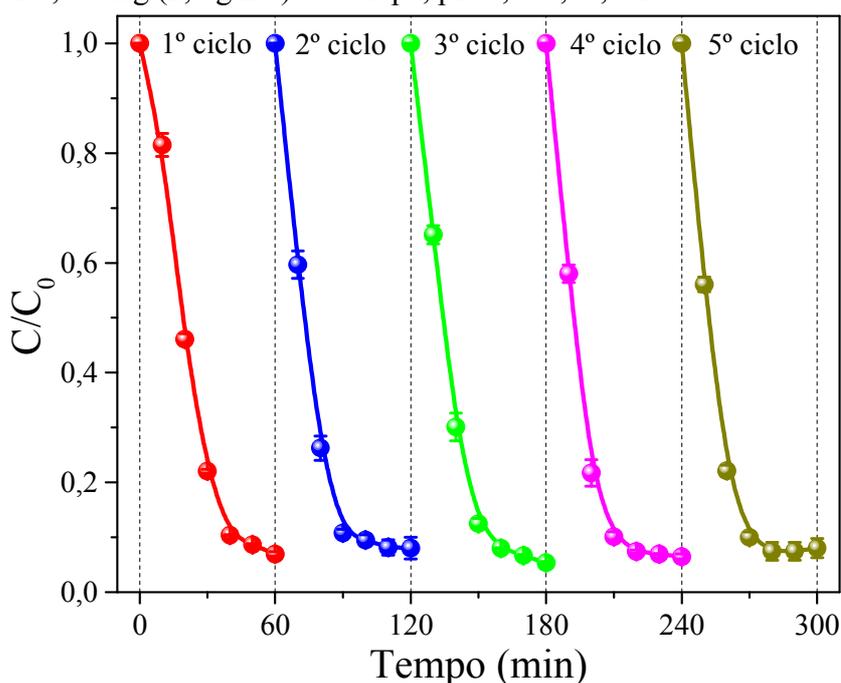
Os resultados apontam, assim, que a degradação de LVF no sistema PMS/carepa sofreu uma inibição mais pronunciada na presença de EtOH do que com *t*-BuOH, o que indica que os radicais  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  são as espécies dominantes nesse sistema.

#### 4.3.8 Reuso do resíduo

A possibilidade de reaproveitamento de determinado material em outros ciclos de reação constitui-se numa vantagem relevante em relação àqueles que não apresentam tal potencial. Tal capacidade, no entanto, pode ser afetada pela lixiviação do elemento metálico ativo da superfície do catalisador, resultando em sua desativação (RIBEIRO; NUNES, 2021; WANG *et al.*, 2016). Nessa perspectiva, a capacidade de reuso do resíduo em estudo foi avaliada, mediante à eficiência da degradação de LVF e IMD em diferentes ciclos reacionais nos quais o material foi reutilizado como ativador de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Conforme pode ser observado na Figura 27, a eficiência da degradação de LVF manteve-se praticamente constante durante os 5 ciclos reacionais, acima de 90%, mostrando que o resíduo mantém sua atividade quando reaproveitado, considerando o número de ciclos experimentados.

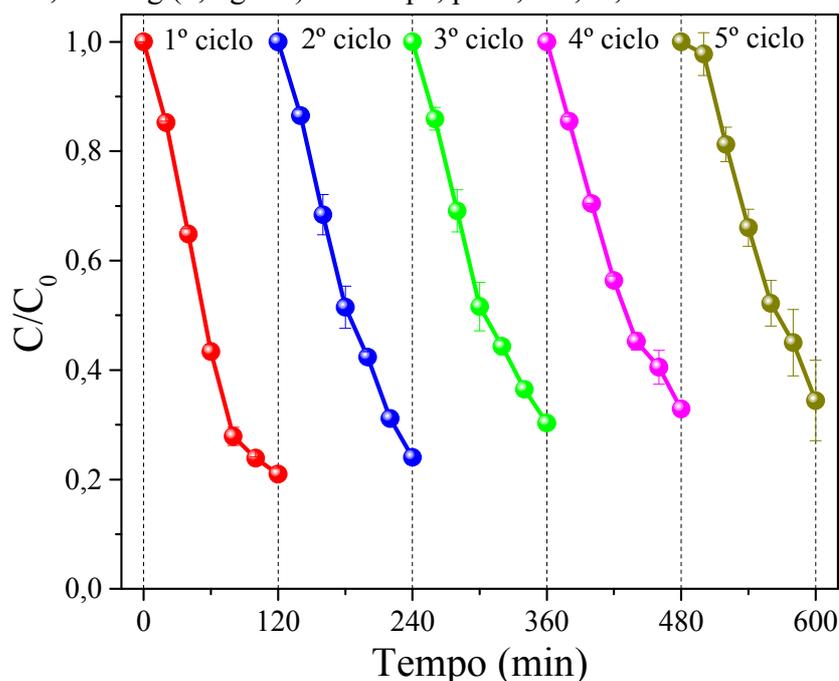
Figura 27 – Decaimento da concentração de LVF em função do tempo, reutilizando o resíduo em diferentes ciclos de reação. Condições iniciais:  $[\text{LVF}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $60 \text{ mg (2,4 g L}^{-1}\text{) de carepa}$ ,  $\text{pH } 3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

Na degradação de IMD, houve um leve decréscimo na eficiência do sistema no decorrer de 5 ciclos de reação ao reutilizar a carepa, conforme pode ser observado na Figura 28.

Figura 28 – Decaimento da concentração de IMD em função do tempo, reutilizando o resíduo em diferentes ciclos de reação. Condições iniciais:  $[\text{IMD}] = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 160 mg ( $6,4 \text{ g L}^{-1}$ ) de carepa,  $\text{pH } 3,0 \pm 0,05$ , a  $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

Embora possam haver outros fatores que expliquem tal resultado, pode-se sugerir que a diferença já discutida entre os mecanismos das reações de degradação de IMD e LVF aliada à liberação de espécies de ferro durante as reações podem ter influenciado na eficiência catalítica do resíduo em ambos os sistemas. É razoável inferir que a perda dessas espécies para o meio tende a favorecer o sistema cujas reações em meio homogêneo foram dominantes, ao passo que as reações de superfície tendem a ser mais afetadas. De qualquer forma, mesmo em 5 ciclos de reação a atividade catalítica da carepa nesse sistema foi de 65%, aproximadamente.

O potencial de reutilização apresentado pela carepa é bastante interessante, uma vez que vários ciclos de tratamento podem ser realizados com a mesma quantidade do material adicionada no início do primeiro ciclo, sem perda significativa da eficiência, além de evitar que o mesmo seja descartado ao final dessas reações.

Vale destacar que, do ponto de vista ambiental, o reaproveitamento de qualquer recurso é considerado um dos aspectos fundamentais.

## 5 CONCLUSÃO

O uso da carepa de aço em reações do tipo-Fenton mostrou-se eficiente na geração de espécies reativas de oxigênio, em virtude do alto teor de ferro nela presente (em torno de 42% em massa para a amostra do material estudada). No entanto, sua elevada atividade catalítica se torna ainda mais interessante quando aplicada à degradação de contaminantes considerados resistentes aos processos convencionais. Nesse estudo, em condições otimizadas, o sistema  $H_2O_2$ /carepa apresentou elevados índices de degradação de LVF e IMD, enquanto o sistema PMS/carepa obteve o mesmo nível de eficiência apenas na degradação do fármaco, o que fez com que o primeiro sistema fosse adotado para o prosseguimento do trabalho. No sistema  $H_2O_2$ /carepa, o radical  $HO^\bullet$  foi a espécie ativa responsável pela degradação de IMD, e a principal espécie ativa na degradação de LVF, uma vez que os resultados também indicaram a participação de radicais  $O_2^{\bullet-}/HO_2^\bullet$  na decomposição do fármaco. Contudo, a carepa apresentou elevada estabilidade frente à lixiviação de íons ferro, considerando o conteúdo do metal no resíduo, uma vez que apenas 1,0% e 0,3% em massa do teor de ferro do resíduo foi liberado ao final da reação de degradação de LVF e IMD, respectivamente. Além disso, a carepa apresentou alta capacidade de reuso, mantendo praticamente os mesmos índices de degradação do fármaco após 5 ciclos de reação, e perdendo apenas cerca de 15% de eficiência na degradação de IMD ao longo dos 5 ciclos reacionais.

## REFERÊNCIAS

- AHILE, U. J.; WUANA, R. A.; ITODO, A. U.; SHA'ATO, R.; DANTAS, R. F. Stability of iron chelates during photo-Fenton process: The role of pH, hydroxyl radical attack and temperature. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101320, 2020.
- AHMAD, H. A.; AHMAD, S.; CUI, Q.; WANG, Z.; WEI, H.; CHEN, X.; NI, S-Q.; ISMAIL, S.; AWAD, H. M.; TAWFIK, A. The environmental distribution and removal of emerging pollutants, highlighting the importance of using microbes as a potential degrader: A review. **Science of the Total Environment**, v. 809, p. 151926, 2022.
- AHMED, A.; USMAN, M.; YU, B.; SHEN, Y.; CONG, H. Sustainable fabrication of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles using biomolecules of Punica granatum seed extract for unconventional solar-light-driven photocatalytic remediation of organic dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 339, p. 116729, 2021.
- AHMED, S.; KHAN, F. S. A.; MUBARAK, N. M.; KHALID, M.; TAN, Y. H.; MAZARI, S. A.; KARRI, R. R.; ABDULLAH, E. C. Emerging pollutants and their removal using visible-light responsive photocatalysis – A comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106643, 2021.
- ALI, M. E. M.; GAD-ALLAH, T. A.; BADAWY, M. I. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. **Applied Water Science**, v. 3, p. 263–270, 2013.
- AMMAR, S.; OTURAN, M. A.; LABIADH, L.; GUERSALLI, A.; ABDELHEDI, R.; OTURAN, N.; BRILLAS, E. Degradation of tyrosol by a novel electro-Fenton process using pyrite as heterogeneous source of iron catalyst. **Water Research**, v. 74, p. 77–87, 2015.
- ANDREOZZI, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.
- ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. D. Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 3705–3712, 2004.
- APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington: APHA, 1998.
- ARAÚJO, B. R.; REIS, J. O. M.; REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; WISNIEWSKI-JR, A. DICK, D. P.; ROMÃO, L. P. C. Application of termite nest for adsorption of Cr(VI). **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 216–223, 2013.
- ARIFIN, M. N.; JUSOH, R.; ABDULLAH, H.; AINIRAZALI, N.; SETIABUDI, H. D. Recent advances in advanced oxidation processes (AOPs) for the treatment of nitro- and alkyl-phenolic compounds. **Environmental Research**, v. 229, p. 115936, 2023.
- ARZATE-SALGADO, S-Y.; MORALES-PÉREZ, A-A.; SOLÍS-LÓPEZA, M.; RAMÍREZ-ZAMORA, R-M. Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac. **Catalysis Today**, v. 266, p. 126–135, 2016.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.

BAGATINI, M. C.; ZYMLA, V.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Characterization and Reduction Behavior of Mill Scale. **ISIJ International**, v. 51, n. 7, p. 1072–1079, 2011.

BANO, K.; KAUSHAL, S.; SINGH, P. P. A review on photocatalytic degradation of hazardous pesticides using heterojunctions. **Polyhedron**, v. 209, p. 115465, 2021.

BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119–140, 2019.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio – Uma síntese fácil de aragonita. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 78–180, 2008.

BIELSKI, B. H. J.; CABELLI, D. E. Highlights of current research involving superoxide and perhydroxyl radicals in aqueous solutions. **International Journal of Radiation Biology**, v. 59, n. 2, 291–319, 1991.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.

BRANDT, C.; ELDIK, R. V. Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 119-190, 1995.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução nº 430, de 13 maio de 2011. Diário Oficial da União, Brasília, p. 89, 16 maio 2011. Disponível em: <[http://conama.mma.gov.br/?option=com\\_sisconama&task=arquivo.download&id=627](http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627)>. Acesso em: 04 ago. 2023.

BRASIL, Instituto Aço. **Relatório de Sustentabilidade 2020**. 2021. Disponível em: <<https://www.acobrasil.org.br/relatoriodesustentabilidade/>>. Acesso em: 02 ago. 2023.

BRASIL, Instituto Aço. **Folder Aço Brasil Sustentabilidade 2020**. 2021. Disponível em: <[https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2021/09/SUSTENTAB\\_digital\\_2021.pdf](https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2021/09/SUSTENTAB_digital_2021.pdf)> Acesso em: 02 ago. 2023.

BRILLAS, E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review. **Separation and Purification Technology**, v. 284, p. 120290, 2022.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of

Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$ ) in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513–886, 1988.

CABEZA, Y.; CANDELA, L.; RONEN, D.; TEIJON, G. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, p. 32–39, 2012.

CAI, W.; ZHOU, Z.; TAN, X.; WANG, W.; LV, W.; CHEN, H.; ZHAO, Q.; YAO, Y. Magnetic iron phosphide particles mediated peroxymonosulfate activation for highly efficient elimination of sulfonamide antibiotics. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, p. 125279, 2020.

CARVALHO, I. T.; SANTOS, L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. **Environment International**, v. 94, p. 736–757, 2016.

CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X-Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p. 1-14, 2012.

CECHINEL, M. A. P.; GUIDOLIN, T. O.; DA SILVEIRA, A. R.; TASCA, J. S.; MONTEDO, O. R. K.; ARCARO, S. Coal mining pyritic waste in Fenton-like processes: Raw and purified catalysts in Reactive Blue 21 dye discoloration. **Science of the Total Environment**, v. 807, p. 150823, 2022.

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. **Analytica Chimica Acta**, v. 507, p. 281–284, 2004.

CHEN, A.; MA, X.; SUN, H. Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 568–575, 2008.

CHEN, Y.; ZANG, L.; LIU, M.; ZHANG, C.; SHEN, G.; DU, W.; SUN, Z.; FEI, J.; YANG, L.; WANG, Y.; WANG, X.; ZHAO, M. Ecological risk assessment of the increasing use of the neonicotinoide insecticides along the east coast of China. **Environment International**, v. 127, p. 550–557, 2019.

CHENG, M.; LAI, C.; LIU, Y.; ZENG, G.; HUANG, D.; ZHANG, C.; QIN, L.; HU, L.; ZHOU, C.; XIONG, W. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis (Review). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 368, p. 80–92, 2018.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y.; WAN, J.; GONG, X.; ZHU, Y. Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 312, p. 184–191, 2016.

CHENG, Y.; ZHANG, S.; WANG, Z.; WANG, B.; YOU, J.; GUO, R.; ZHANG, H. Review on spinel ferrites-based materials ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) as photo-Fenton catalysts for degradation of organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 318, p. 123971, 2023.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; SOMMA, I. D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.

Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, 2017.

COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 131–139, 2008.

COSTA, T. C.; SOARES, P. A.; CAMPOS, C. E. M.; SOUZA, A. A. U.; ĐOLIĆ, M. B.; VILAR, V. J. P.; SOUZA, S. M. A. G. U. Industrial steel waste as an iron source to promote heterogeneous and homogeneous oxidation/reduction reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 804–817, 2019.

CUI, X.; LIU, X.; LIN, C. HE, M.; OUYANG, W. Activation of peroxy monosulfate using drinking water treatment residuals modified by hydrothermal treatment for imidacloprid degradation. **Chemosphere**, v. 254, p. 126820, 2020.

CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 59, n. 1, p. 111–116, 2006.

CUNHA, G. C.; DOS SANTOS, B. T.; ALVES, J. R.; SILVA, I. A. A.; CRUZ, D. R. S.; ROMÃO, L. P. C. Applications of magnetic hybrid adsorbent derived from waste biomass for the removal of metal ions and reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 236–246, 2018.

DA POZZO, A.; FERRANTELLI, P.; MERLI, C.; PETRUCCI, E. Oxidation efficiency in the electro-Fenton process. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 5, p. 391–398, 2005.

DAS, A.; ADAK, M. K. Photo-catalyst for wastewater treatment: A review of modified Fenton, and their reaction kinetics. **Applied Surface Science Advances**, v. 11, p. 100282, 2022.

DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 938–944, 2010.

DAVARAZAR, M.; KAMALI, M.; VENÂNCIO, C.; GABRIEL, A.; AMINABHAVI, T. M.; LOPES, I. Activation of persulfate using copper oxide nanoparticles for the degradation of Rhodamine B containing effluents: Degradation efficiency and ecotoxicological studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, p. 139799, 2023.

DE ANDRADE, P. M.; DUFRAYER, C. R.; IONASHIRO, E. Y.; DE BRITO, N. N. The use of metallurgical waste for heterogeneous photo Fenton-Like treatment of cosmetic effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104148, 2020.

DE LAAT, J.; LE, T. G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 137–146, 2006.

DIAZ, J. M. C.; Martin-Laurent, F.; BEGUET, J.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Fate and

effect of imidacloprid on vermicompost-amended soils under dissimilar conditions: Risk for soil functions, structure, and bacterial abundance. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 1111–1119, 2017.

DIHINGIA, H.; TIWAR, D. Impact and implications of nanocatalyst in the Fenton-like processes for remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutants: A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 45, p. 102500, 2022.

DONG, C.; FANG, W.; YI, Q.; ZHANG, J. A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs). **Chemosphere**, v. 308, p. 136205, 2022.

DONG, H.; WEI, G.; FAN, W.; MA, S.; ZHAO, H.; ZHANG, W.; GUAN, X.; STRATHMANN, T. J. Reinvestigating the role of reactive species in the oxidation of organic co-contaminants during Cr(VI) reactions with sulfite. **Chemosphere**, v. 196, p. 593–597, 2018.

DOS SANTOS, P. L.; GUIMARÃES, I. R.; MESQUITA, A. M.; GUERREIRO, M. C. Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 194–202, 2016.

DU, X.; ZHANG, Y.; HUSSAIN, I.; HUANG, S.; HUANG, W. Insight into reactive oxygen species in persulfate activation with copper oxide: Activated persulfate and trace radicals. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1023–1032, 2017.

DUAN, X.; AO, Z.; SUN, H.; INDRAWIRAWAN, S.; WANG, Y.; KANG, J.; LIANG, F.; ZHU, Z. H.; WANG, S. Nitrogen-Doped Graphene for Generation and Evolution of Reactive Radicals by Metal-Free Catalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 4169–4178, 2015.

DYAR, M. D.; AGRESTI, D. G.; SCHAEFER, M. W.; GRANT, C. A.; SKLUTE, E. C. Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 34, p. 83–125, 2006.

FANG, G-D.; DIONYSIOU, D. D.; AL-ABED, S. R.; ZHOU, D. M. Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 325–332, 2013.

FANG, L.; LIU, Z.; ZHOU, C.; GUO, Y.; FENG, Y.; YANG, M. Degradation Mechanism of Methylene Blue by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Synthesized Carbon Nanodots/Graphitic Carbon Nitride/Fe(II) Composite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, p. 26921–26931, 2019.

FARD, S. G.; HAGHIGHI, M.; SHABANI, M. Facile one-pot ultrasound-assisted solvothermal fabrication of ball-flowerlike nanostructured (BiOBr)<sub>x</sub>(Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> solid-solution for high active photodegradation of antibiotic levofloxacin under sun-light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 320–331, 2019.

FARHADIAN, N.; LIU, S.; ASADI, A.; SHAHLAEI, M.; MORADI, S. Enhanced heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutant via Fe-containing mesoporous silica composites: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114896, 2021.

FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S.; NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, 251–275, 2011.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of the Chemical Society Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FOTIOU, T.; TRIANTIS, T. M.; KALOUDIS, T.; O'SHEA, K. E.; DIONYSIOU, D. D.; HISKIA, A. Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C–TiO<sub>2</sub>. **Water Research**, v. 90, p. 52–61, 2016.

FRAGA, A. O.; MARTINS, T. S.; BIASI, C. R.; DICK, L. F. P. Caracterização e processamento de carepas de decapagem mecânica de aços carbono para aproveitamento como pigmentos em tintas. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 11, n. 3, p. 210–215, 2014.

FU, W.; YI, J.; CHENG, M.; LIU, Y.; ZHANG, G.; LI, L.; DU, L.; LI, B.; WANG, G.; YANG, X. When bimetallic oxides and their complexes meet Fenton-like process (Review). **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127419, 2022.

GADE, N.; VERMA, G.; SEN, R.; PANDEL, U. Effect of Calcium Carbonate on the Reduction Behaviour of Mill Scale. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 11, p. 319–324, 2015.

GANIYU, S. O.; SABLE, S.; EL-DIN, M. G. Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132492, 2022.

GAO, P.; TIAN, X.; FU, W.; WANG, Y.; NIE, Y.; YANG, C.; DENG, Y. Copper in LaMnO<sub>3</sub> to promote peroxymonosulfate activation by regulating the reactive oxygen species in sulfamethoxazole degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 411, p. 125163, 2021.

GAO, Y.; ZOU, D. Efficient degradation of levofloxacin by a microwave–3D ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated persulfate process: Effects, degradation intermediates, and acute toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, p. 124795, 2020.

GARCÍA-ESTRADA, R.; GARCÍA, B. E.; RAMÍREZ-ZAMORA, R. M.; PÉREZ, J. A. S. Micropollutant degradation by the heterogeneous solar photo-Fenton process at circumneutral PH using copper slag. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101562, 2020.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. **Applied Clay Science**, v. 47, p. 182–192, 2010.

GHANBARI, F.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical advanced oxidation processes coupled with peroxymonosulfate for the treatment of real washing machine effluent: A comparative study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 847, p. 113182, 2019.

- GHANBARI, F.; MORADI, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 41–62, 2017.
- GHAUCH, A.; BAALBAKI, A.; AMASHA, M.; ASMAR, R. E.; TANTAWI, O. Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 1012–1025, 2017.
- GHAUCH, A.; TUQAN, A. M. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H<sub>2</sub>O systems: Kinetics and products. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 162–171, 2012.
- GIANNAKIS, S.; LÓPEZ, M. I. P.; SPUHLER, D.; PÉREZ, J. A. S.; IBÁÑEZ, P. F.; PULGARIN, C. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction – Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process (Review). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 199–223, 2016.
- GULEN, B.; DEMIRCIVI, P.; SIMSEK, E. B. UV-A light irradiated photocatalytic performance of hydrothermally obtained W doped BaZrO<sub>3</sub> catalyst against the degradation of levofloxacin and tetracycline antibiotic. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 404, p. 112869, 2021.
- GUO, X.; WANG, K.; XU, Y. Tartaric acid enhanced CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like degradation of methylene blue. **Materials Science & Engineering B**, v. 245, p. 75–84, 2019.
- GUPTA, A. D.; SINGH, H.; VARJANI, S.; AWASTHI, M. K.; GIRI, B. S.; PANDEY, A. A critical review on biochar-based catalysts for the abatement of toxic pollutants from water via advanced oxidation processes (AOPs). **Science of the Total Environment**, v. 849, p. 157831, 2022.
- HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 147, p. 332–351, 1934.
- HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 9002–9017, 2010.
- HASSAN, H.; HAMEED, B. H. Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 912–918, 2011.
- HAYAT, W.; ZHANG, Y.; HUSSAIN, I.; DU, X.; DU, M.; YAO, C.; HUANG, S.; SI, F. Efficient degradation of imidacloprid in water through iron activated sodium persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 1169–1180, 2019.
- HAYAT, W.; ZHANG, Y.; HUSSAIN, I.; HUANG, S.; DU, X. Comparison of radical and non-radical activated persulfate systems for the degradation of imidacloprid in water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 188, p. 109891, 2020.
- HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D.; Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**,

v. 39, p. 97–109, 2016.

HE, W.; LI, Z.; LV, S.; NIU, M.; ZHOU, W.; LI, J.; LU, R.; GAO, H.; PAN, C.; ZHANG, S. Facile synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$  towards enhancing photo-Fenton like degradation of levofloxacin via a synergistic effect between  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and MIL-100(Fe). **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p. 128274, 2021.

HE, X.; MEZYK, S. P.; MICHAEL, I.; FATTA-KASSINOS, D.; DIONYSIOU, D. D. Degradation kinetics and mechanism of  $\beta$ -lactam antibiotics by the activation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  under UV-254 nm irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 375–383, 2014.

HLADIK, M. L.; MAIN, A. R.; GOULSON, D. Environmental Risks and Challenges Associated with Neonicotinoid Insecticides. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 3329–3335, 2018.

HONG, C.; CHEN, K.; ZHENG, X.; WAN, Y.; LI, Z.; LIN, L. Hierarchical porous structure of urushiol mediated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / three-dimensional graphene composites towards enhanced Fenton degradation of tetracycline. **Chemical Engineering Science**, v. 281, p. 119111, 2023.

HOSSAIN, A.; NAKAMICHI, S.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, Md.; TANI, K.; MASUNAGA, S.; MATSUDA, H. Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals in river surface water of Bangladesh. **Environmental Research**, v. 165, p. 258–266, 2018.

HOU, X.; SHEN, W.; HUANG, X.; AI, Z.; ZHANG, L. Ascorbic acid enhanced activation of oxygen by ferrous iron: A case of aerobic degradation of rhodamine B. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 67–74, 2016a.

HOU, Y.; WANG, Y.; YUAN, H.; CHEN, H.; CHEN, G.; SHEN, J.; LI, L. The enhanced catalytic degradation of  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}@\text{TiO}_2$  photo-Fenton system on p-nitrophenol. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, p. 343, 2016b.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361–377, 1993.

HUANG, D.; HU, C.; ZENG, G.; CHENG, M.; XU, P.; GONG, X.; WANG, R.; XUE, W. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599–1610, 2017.

HUANG, W.; BRIGANTE, M.; WU, F.; MOUSTY, C.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Assessment of the Fe(III)–EDDS Complex in Fenton-Like Processes: From the Radical Formation to the Degradation of Bisphenol A. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 1952–1959, 2013.

HUSSAIN, I.; ZHANG, Y.; LI, M.; HUANG, S.; HAYAT, W.; HE, L.; DU, X.; LIU, G.; DU, M. Heterogeneously degradation of aniline in aqueous solution using persulfate catalyzed by magnetic  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles, **Catalysis Today**, v. 310, p. 130–140, 2018.

HUSSAIN, S.; ANEGGI, E.; GOI, D. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. **Environmental Chemistry**

**Letters**, v. 19, p. 2405–2424, 2021.

IKE, I. A.; LINDEN, K. G.; ORBELL, J. D.; DUKE, M. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 651–669, 2018.

JI, F.; LI, C.; ZHANG, J.; DENG, L. Efficient decolorization of dye pollutants with  $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$  as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. **Desalination**, v. 269, p. 284–290, 2011.

JIANG, J.; LIU, X.; HUANG, X.; YU, X.; ZHANG, W.; ZHANG, X.; MU, W. Comparative ecotoxicity of neonicotinoid insecticides to three species of *Trichogramma* parasitoid wasps (Hymenoptera: Trichogrammatidae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 183, p. 109587, 2019.

JIAO, Y.; WAN, C.; BAO, W.; GAO, H.; LIANG, D.; LI, J. Facile hydrothermal synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @cellulose aerogel nanocomposite and its application in Fenton-like degradation of Rhodamine B. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, p. 371–378, 2018.

JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE, M.; FERREIRA, I. J.; DUQUE, S. S.; BARROCAS, P. R. G.; SAGGIORO, E. M. Removal of contaminants of emerging concern (CECs) and antibiotic resistant bacteria in urban wastewater using UVA/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  photocatalysis. **Chemosphere**, v. 210, p. 449–457, 2018.

KAHOUSH, M.; BEHARY, N.; CAYLA, A.; NIERSTRASZ, V. Bio-Fenton and Bio-electro-Fenton as sustainable methods for degrading organic pollutants in wastewater (Review). **Process Biochemistry**, v. 64, p. 237–247, 2018.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189–207, 2018.

KANG, N.; HUA, I. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 61, p. 909–922, 2005.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235–1243, 2004.

KE, P.; ZENG, D.; WANG, R.; CUI, J.; LI, X.; FU, Y. Magnetic carbon microspheres as a reusable catalyst in heterogeneous Fenton system for the efficient degradation of phenol in wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 638, p. 128265, 2022.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2319–2364, 2007.

KIM, J. K.; METCALFE, I. S. Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts. **Chemosphere**, v. 69, p. 689–696, 2007.

KLUG, D.; RABANI, J. A Direct Demonstration of the Catalytic Action of Superoxide Dismutase through the Use of Pulse RadioIysis. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 247, n. 15, p. 4839–4842, 1972.

KUMAR, A.; RANA, A.; SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; DHIMAN, P.; KUMARI, A.; STADLER, F. J. Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, p. 111177, 2019.

KUMAR, J.; KAUR, P.; SUD, D.; SAINI, A.; BANSAL, P. Persistence, sorption, and forced degradation of imidacloprid in environmental matrix. **Materials Today: Proceedings**, v. 78, p. 849–857, 2023.

KUSIC, H.; PETERNEL, I.; UKIC, S.; KOPRIVANAC, N.; BOLANCA, T.; PAPIC, S.; BOZIC, A. L. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 109–121, 2011.

LACSON, C. F. Z.; LUNA, M. D. G.; DONG, C.; GARCIA-SEGURA, S.; LU, M-C. Fluidized-bed Fenton treatment of imidacloprid: Optimization and degradation pathway. **Sustainable Environment Research**, v. 28, p. 309–314, 2018.

LAI, C.; SHI, X.; LI, L.; CHENG, M.; LIU, X.; LIU, S.; LI, B.; YI, H.; QIN, L.; ZHANG, M.; NA, N. Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: A review. **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 145850, 2021.

LEE, J-M.; KIM, J-H.; CHANG, Y-Y.; CHANG, Y-S. Steel dust catalysis for Fenton-like oxidation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 222–230, 2009.

LEI, X.; YOU, M.; PAN, F.; LIU, M.; YANG, P.; XIA, D.; LI, Q.; WANG, Y.; FU, J.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4@GO$  nanocomposite as an effective and recoverable catalyst of peroxymonosulfate activation for degradation of aqueous dye pollutants. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, p. 2216–2220, 2019.

LI, J.; CHEN, J.; AO, Y.; GAO, X.; CHE, H.; WANG, P. Prominent dual Z-scheme mechanism on phase junction  $\text{WO}_3/\text{CdS}$  for enhanced visible-light-responsive photocatalytic performance on imidacloprid degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 281, p. 119863, 2022.

LI, J.; XU, M.; YAO, G.; LAI, B. Enhancement of the degradation of atrazine through  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  activated peroxymonosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 1012–1024, 2018.

LI, L.; LIU, S.; CHENG, M.; LAI, C.; ZENG, G.; QIN, L.; LIU, X.; LI, B.; ZHANG, W.; YI, Y.; ZHANG, M.; FU, Y.; LI, M.; LONG, M. Improving the Fenton-like catalytic performance of  $\text{MnO}_x\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{biochar}$  using reducing agents: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 406, p. 124333, 2021.

LI, L.; YIN, Z.; CHENG, M.; QIN, L.; LIU, S.; YI, H.; ZHANG, M.; FU, Y.; YANG, X.; ZHOU, X.; ZENG, G.; LAI, C. Insights into reactive species generation and organics selective degradation in Fe-based heterogeneous Fenton-like systems: A critical review.

**Chemical Engineering Journal**, v. 454, p. 140126, 2023.

LI, S.; WU, Y.; ZHENG, H.; LI, H.; ZHENG, Y.; NAN, J.; MA, J.; NAGARAJAN, D.; CHANG, J-S. Antibiotics degradation by advanced oxidation process (AOPs): Recent advances in ecotoxicity and antibiotic-resistance genes induction of degradation products. **Chemosphere**, v. 311, p. 136977, 2023.

LI, X.; LIU, X.; LIN, C.; ZHANG, H.; ZHOU, Z.; FAN, G.; MA, J. Cobalt ferrite nanoparticles supported on drinking water treatment residuals: An efficient magnetic heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for the degradation of atrazine. **Chemical Engineering Journal**, v. 367, p. 208–218, 2019.

LI, X.; XIAO, B.; WU, M.; WANG, L.; CHEN, R.; WEI, Y.; LIU, H. In-situ generation of multi-homogeneous/heterogeneous Fe-based Fenton catalysts toward rapid degradation of organic pollutants at near neutral pH. **Chemosphere**, v. 245, p. 125663, 2020.

LI, Z.; JENNING, A. A. Implied Maximum Dose Analysis of Standard Values of 25 Pesticides Based on Major Human Exposure Pathwa. **AIMS Public Health**, v. 4, p. 383–398, 2017.

LIAN, J.; OUYANG, Q.; TSANG, P. E.; FANG, Z. Fenton-like catalytic degradation of tetracycline by magnetic palygorskite nanoparticles prepared from steel pickling waste liquor. **Applied Clay Science**, v. 182, p. 105273, 2019.

LIANG, C.; GUO, Y-Y. Mass Transfer and Chemical Oxidation of Naphthalene Particles with Zerovalent Iron Activated Persulfate. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 8203–8208, 2010.

LIAO, Q.; SUN, J.; GAO, L. Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 345, p. 95–100, 2009.

LIN, S-S.; GUROL, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 1417–1423, 1998.

LIU, B.; HUANG, B.; WANG, Z.; TANG, L.; JI, C.; ZHAO, C.; FENG, L.; FENG, Y. Homogeneous/heterogeneous metal-catalyzed persulfate oxidation technology for organic pollutants elimination: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, p. 109586, 2023.

LIU, C.; WU, B.; CHEN, X. Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 865–875, 2018.

LIU, J.; PENG, C.; SHI, X. Preparation, characterization, and applications of Fe-based catalysts in advanced oxidation processes for organics removal: A review. **Environmental Pollution**, v. 293, p. 118565, 2022.

LIU, X.; YIN, H.; LIN, A.; GUO, Z. Effective removal of phenol by using activated carbon supported iron prepared under microwave irradiation as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 870–876, 2017a.

LIU, X.; YANG, D.; ZHOU, Y.; ZHANG, J.; LUO, L.; MENG, S.; CHEN, S.; TAN, M.; LI, Z.; TANG, L. Electrocatalytic properties of N-doped graphite felt in electro-Fenton process and degradation mechanism of levofloxacin. **Chemosphere**, v. 182, p. 306–315, 2017b.

LIU, Y.; GUO, H.; ZHANG, Y.; TANG, W.; CHENG, X.; LI, W. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by sillenite  $\text{Bi}_2\text{FeO}_4$ : Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 128–137, 2018.

LIU, Y.; WANG, J. Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton-like oxidation system: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 466, p. 143147, 2023.

LIU, Y.; ZHANG, G.; FANG, S.; CHONG, S.; ZHU, J. Degradation of aniline by heterogeneous Fenton's reaction using a Ni-Fe oxalate complex catalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 367–373, 2016.

LIU, Y.; ZHAO, Y.; WANG, J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124191, 2021.

LONG, X.; SHI, H.; HUANG, R.; GU, L.; LIU, Y.; HE, C-S.; DU, Y.; XIONG, Z.; LIU, W.; LAI, B. Identifying the evolution of primary oxidation mechanisms and pollutant degradation routes in the electro-cocatalytic Fenton-like systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 445, p. 130577, 2023.

LOURTHURAJ, A. A.; HATSHAN, M. R.; HUSSEIN, D. S. Biocatalytic degradation of organophosphate pesticide from the wastewater and hydrolytic enzyme properties of consortium isolated from the pesticide contaminated water. **Environmental Research**, v. 205, p. 112553, 2022.

LU, H.; SUI, M.; YUAN, B.; WANG, J.; LV, Y. Efficient degradation of nitrobenzene by Cu-Co-Fe-LDH catalyzed peroxymonosulfate to produce hydroxyl radicals. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 140–149, 2019.

LU, S.; LIU, L.; DEMISSIE, H.; AN, G.; WANG, D. Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review. **Environment International**, v. 146, p. 106273, 2021.

LUO, J.; BO, S.; QIN, Y.; NA, Q.; XIAO, Z.; ZHAI, S. Transforming goat manure into surface-loaded cobalt/biochar as PMS activator for highly efficient ciprofloxacin degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, p. 125063, 2020.

LYU, J.; GE, M.; HU, Z.; GUO, C. One-pot synthesis of magnetic  $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanocomposite to activate persulfate for levofloxacin removal: Investigation of efficiency, mechanism and degradation route. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124456, 2020.

MA, J.; SONG, W.; CHEN, C.; MA, W.; ZHAO, J.; TANG, Y. Fenton Degradation of Organic Compounds Promoted by Dyes under Visible Irradiation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 5810–5815, 2005.

MA, Q.; ZHANG, H.; ZHANG, X.; LI, B.; GUO, R.; CHENG, Q.; CHENG, X. Synthesis of magnetic CuO/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its high activity for degradation of levofloxacin by activation of persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 848–860, 2019.

MA, X.; CUI, X.; ZHANG, H.; LIU, X.; LIN, C.; HE, M.; OUYANG, W. Efficient catalyst prepared from water treatment residuals and industrial glucose using hydrothermal treatment: Preparation, characterization and its catalytic performance for activating peroxydisulfate to degrade imidacloprid. **Chemosphere**, v. 290, p. 133326, 2022.

MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, p. 1422–1430, 2011.

MAHMOUDI, F.; SARAVANAKUMAR, K.; MAHESKUMAR, V.; NJARAMBA, L. K.; YOON, Y.; PARK, C. M. Application of perovskite oxides and their composites for degrading organic pollutants from wastewater using advanced oxidation processes: Review of the recent progress. **Journal of Hazardous Materials**, v. 436, p. 129074, 2022.

MAHTAB, M. S.; FAROOQI, I. H.; KHURSHEED, A. Sustainable approaches to the Fenton process for wastewater treatment: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 1480–1484, 2021.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1–59, 2009.

MANDAL, A.; OJHA, K.; DE, A. K.; BHATTACHARJEE, S. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 102, p. 203–208, 2004.

MARTÍNEZ-COSTA, J. I.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMOS, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; VELO-GALA, I.; MOTA, A. J. Individual and simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim in aqueous solutions by Fenton, Fenton-like and photo-Fenton processes using solar and UV radiations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 360, p. 95–108, 2018.

MASOMBOON, N.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M-C. Chemical Oxidation of 2,6-Dimethylaniline in the Fenton Process. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 8629–8634, 2009.

MATEUS, L.; TORRES-ALCÁZAR, A.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; ÁLVAREZ, M. A.; MORENO-CASTILLA, C. Manganese ferrite solid nanospheres solvothermally synthesized as catalyst for peroxydisulfate activation to degrade and mineralize para-nitrophenol: Study of operational variables and catalyst reutilization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105192, 2021.

MAZIVILA, S. J.; RICARDO, I. A.; LEITÃO, J. M. M.; DA SILVA, J. C. G. E. A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples.

**Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 24, p. e00072, 2019.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 209–219, 2015.

MEI, Q.; SUN, J.; HAN, D.; WEI, B.; AN, Z.; WANG, X.; XIE, J.; ZHAN, J.; HE, M. Sulfate and hydroxyl radicals-initiated degradation reaction on phenolic contaminants in the aqueous phase: Mechanisms, kinetics and toxicity assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 668–676, 2019.

MESQUITA, I.; MATOS, L. C.; DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 30–37, 2012.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.

MORADI, M.; ELAHINIA, A.; VASSEGHIAN, Y.; DRAGOI, E-N.; OMIDI, F.; KHANEGHAH, A. M. A review on pollutants removal by Sono-photo-Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104330, 2020.

MORRIS, A. K.; MASTERTON, R. G. Antibiotic resistance surveillance: action for international studies. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 49, p. 7–10, 2002.

MOSCHET, C.; WITTMER, I.; SIMOVIC, J.; JUNGHANS, M.; PIAZZOLI, A.; SINGER, H.; STAMM, C.; LEU, C.; HOLLENDER, J. How a Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 5423–5432, 2014.

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L. T. C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK-JR, A.; NASCIMENTO, C. A. O. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: A review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 3, p. 122–142, 2008.

MOUSSET, E.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. An unprecedented route of HO<sup>•</sup> radical reactivity evidenced by an electrocatalytical process: Ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 135–146, 2018.

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. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 249–265, 2015.

NASSEH, N.; TAGHAVI, L.; BARIKBIN, B.; NASSERI, M. A.; ALLAHRESANI, A. FeNi<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> magnetic nanocomposite as an efficient and recyclable heterogeneous Fenton-like catalyst for the oxidation of metronidazole in neutral environments: Adsorption and degradation studies. **Composites Part B**, v. 166, p. 328–340, 2019.

- NASUHA, N.; HAMEED, B. H.; OKOYE, P. U. Dark-Fenton oxidative degradation of methylene blue and acid blue 29 dyes using sulfuric acid-activated slag of the steel-making process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 104831, 2021.
- NASUHA, N.; ISMAIL, S.; HAMEED, B. H. Activated electric arc furnace slag as an efficient and reusable heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Reactive Black 5. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 235–243, 2016.
- NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites (Review). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 1–26, 2010.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora da Unicamp – Campinas, SP, 2010.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique (Review). **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33–50, 2003.
- NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. **RSC Advances**, v. 5, p. 40552–40577, 2015.
- NIVEDITHA, S V.; GANDHIMATHI, R. Mineralization of stabilized landfill leachate by heterogeneous Fenton process with RSM optimization. **Separation Science and Technology**, v. 56, n. 3, p. 567–576, 2021.
- O'DOWD, K.; PILLAI, S. C. Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104063, 2020.
- OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 10–16, 2013.
- ORIMOLADE, B. O.; IDRIS, A. O.; FELENI, U.; MAMBA, B. Recent advances in degradation of pharmaceuticals using Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> mediated photocatalysis – A comprehensive review. **Environmental Pollution**, v. 289, p. 117891, 2021.
- OTURAN, N.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. Metomyl degradation by electro-Fenton and electro-Fenton-like processes: A kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 10605–10611, 2010.
- PACHECO-ÁLVAREZ, M.; BENÍTEZ, R. P.; RODRÍGUEZ-NARVÁEZ, O. M.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. A critical review on paracetamol removal from different aqueous matrices by Fenton and Fenton-based processes, and their combined methods. **Chemosphere**, v. 303, p. 134883, 2022.
- PARIDA, V. K.; SAIDULU, D.; MAJUMDER, A.; SRIVASTAVA, A.; GUPTA, B.; GUPTA, A. K. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105966, 2021.

PATIL, P. N.; BOTE, S. D.; GOGATE, P. R. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1770–1777, 2014.

PAUMO, H. K.; DALHATOU, S.; KATATA-SERU, L. M.; KAMDEM, B. P. TIJANI, J. O.; VISHWANATHAN, V.; KANE, A.; BAHADUR, I. TiO<sub>2</sub> assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 331, p. 115458, 2021.

PENG, Y.; TANG, H.; YAO, B.; GAO, X.; YANG, X.; ZHOU, Y. Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, p. 128800, 2021.

PEREIRA, F. M.; DE VERNEY, J. C. K.; LENZ, D. M. Avaliação do emprego de carepa de aço como agregado miúdo em concreto. **REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto**, v. 64, n. 4, p. 463–469, 2011.

PHILIPPIDIS, N.; SOTIROPOULOS, S.; EFSTATHIOU, A.; POULIOS, I. Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO<sub>2</sub>/Ti electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 204, p. 129–136, 2009.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.

PRABAVATHI, S. L.; SARAVANAKUMAR, K.; PARK, C. M.; MUTHURAJ, V. Photocatalytic degradation of levofloxacin by a novel Sm<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction: Performance, mechanism and degradation pathway. **Separation and Purification Technology**, v. 257, p. 117985, 2021.

PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 834–842, 2008.

PRIYADARSHINI, M.; DAS, I.; GHANGREKAR, M. M.; BLANEY, L. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging Technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115295, 2022.

PULGARIN, C.; PERINGER, P.; ALBERS, P.; KIWI, J. Effect of Fe-ZSM-5 zeolite on the photochemical and biochemical degradation of 4-nitrophenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 95, p. 61–74, 1995.

QIAO, M.; YING, G-G.; SINGER, A. C.; ZHU, Y-G. Review of antibiotic resistance in China and its environment. **Environment International**, v. 110, p. 160–172, 2018.

QUESADA, H. B.; BAPTISTA, A. T. A.; CUSIOLI, L. F.; SEIBERT, D.; BEZERRA, C. O.; BERGAMASCO, R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766–780, 2019.

RAMOS, M. D. N.; SANTANA, C. S.; VELLOSO, C. C. V.; DA SILVA, A. H. M.;

MAGALHÃES, F.; AGUIAR, A. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 155, p. 366–386, 2021.

RAO, Y-F.; XUE, D.; PAN, H.; FENG, J.; LI, Y. Degradation of ibuprofen by a synergistic UV/Fe(III)/Oxone process. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 65–75, 2016.

RAUT-JADHAV, S.; SAHARAN, V. K.; PINJARI, D.; SONAWANE, S.; SAINI, D.; PANDIT, A. Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 139–147, 2013a.

RAUT-JADHAV, S.; SAHARAN, V. K.; PINJARI, D.; SONAWANE, S.; SAINI, D.; PANDIT, A. Intensification of degradation of imidacloprid in aqueous solutions by combination of hydrodynamic cavitation with various advanced oxidation processes (AOPs). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 850–857, 2013.

RIBEIRO, J. P.; NUNES, M. I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. **Environmental Research**, v. 197, p. 110957, 2021.

ROBERTS, J.; KUMAR, A.; DU, J.; HEPPLWHITE, C.; ELLIS, D. J.; Christy, A. G.; Beavis, S. G. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 1625–1637, 2016.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; GARCIA-CAÑIBANO, C.; SARRO, M.; ENCINAS, A.; MEDANA, C.; FABBRI, D.; CALZA, P.; MARUGÁN, J. Evaluation of transformation products from chemical oxidation of micropollutants in wastewater by photoassisted generation of sulfate radicals. **Chemosphere**, v. 226, p. 509–519, 2019.

ROUTOULA, E.; PATWARDHAN, S. V. Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential. **Environmental Science & Technology**, v. 54, p. 647–664, 2020.

RUAN, Y.; KONG, L.; ZHONG, Y.; DIAO, Z.; SHIH, K.; HOU, L.; WANG, S.; CHEN, D. Review on the synthesis and activity of iron-based catalyst in catalytic oxidation of refractory organic pollutants in wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 321, p. 128924, 2021.

RUBEENA, K. K.; REDDY, P. H. P.; LAIJU, A. R.; NIDHEESH, P. V. Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 320–328, 2018.

RUOMENG, B.; MEIHAO, O.; SIRU, Z.; SHICHEN, G.; YIXIAN, Z.; Junhong, C.; Ruijie, M.; YUAN, L.; Gezhi, X.; Xingyu, C.; SHIYI, Z.; AIHUI, Z.; BAISHAN, F. Degradation strategies of pesticide residue: From chemicals to synthetic biology. **Synthetic and Systems Biotechnology**, v. 302–313, 2023.

SAIDULU, D.; GUPTA, B.; GUPTA, A. K.; GHOSAL, P. S. A review on occurrences, ecotoxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis

on biological treatment based hybrid systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105282, 2021.

SANTANA-CASIANO, J. M.; GONZÁLEZ-DÁVILA, M.; MILLERO, F. J. Oxidation of Nanomolar Levels of Fe(II) with Oxygen in Natural Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 2073–2079, 2005.

SAYA, L.; MALIK, V.; GAUTAM, D.; GAMBHIR, G.; BALENDRA; SINGH, W. R.; HOODA, S. A comprehensive review on recent advances toward sequestration of levofloxacin antibiotic from wastewater (Review). **Science of the Total Environment**, v. 813, p. 152529, 2022.

SCARIA, J.; GOPINATH, A.; NIDHEESH, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 124014, 2021.

SCHNEIDER, J. T.; FIRAK, D. S.; RIBEIRO, R. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, p. 15723–15733, 2020.

SEDAGHAT, M.; VAHID, B.; ABER, S.; RASOULIFARD, M. H.; KHATAEE, A.; DANESHVAR, N. Electrochemical and photo-assisted electrochemical treatment of the pesticide imidacloprid in aqueous solution by the Fenton process: effect of operational parameters. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, p. 855–868, 2016.

SHEN, J-H.; HORNG, J-J.; WANG, Y-S.; ZENG, Y-R. The use of reactive index of hydroxyl radicals to investigate the degradation of acid orange 7 by Fenton process. **Chemosphere**, v. 182, p. 364–372, 2017.

SILVA, L. M.; dos Santos, R. P. A.; Morais, C. C. O.; Vasconcelos, C. L.; Martínez-Huitle, C. A.; Castro, S. S. L. Anodic Oxidation of the Insecticide Imidacloprid on Mixed Metal Oxide (RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) Anodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, p. E489–E495, 2017.

SILVA, M.; BALTRUSAITIS, J. Destruction of emerging organophosphate contaminants in wastewater using the heterogeneous iron-based photo-Fenton-like process. **Journal of Hazardous Materials Letters**, v. 2, p. 100012, 2021.

SONG, B.; ZENG, Z.; ALMATRAFI, E.; SHEN, M.; XIONG, W.; ZHOU, C.; WANG, W.; ZENG, G.; GONG, J. Pyrite-mediated advanced oxidation processes: Applications, mechanisms, and enhancing strategies. **Water Research**, v. 211, p. 118048, 2022.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1–16, 2011.

SOUFI, A.; HAJJAOU, H.; ELMOUBARKI, R.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review. **Applied Surface Science Advances**, v. 6, p. 100145, 2021.

SPOSITO, J. C. V.; MONTAGNER, C. C.; CASADO, M.; NAVARRO-MARTÍN, L.; SOLÓRZANO, J. C. J.; PIÑA, B.; GRISOLIA, A. B. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 209, p. 696–704, 2018.

STARNER, K.; GOH, K. S. Detections of the Neonicotinoid Insecticide Imidacloprid in Surface Waters of Three Agricultural Regions of California, USA, 2010–2011. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, p. 316–321, 2012.

STUGLIK, Z.; ZAGÓRSKI, Z. P. Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions: oxidation of ferrous ions by OH radicals. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 229–233, 1981.

TAN, C.; GAO, N.; DENG, Y.; AN, N.; DENG, J. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 294–300, 2012.

TANG, J.; WANG, J. Metal Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites as Efficient Fenton-like Catalyst for Enhanced Degradation of Sulfamethazine. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 5367–5377, 2018.

TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. B94, p. 179–189, 2002.

TEODOSIU, C.; GILCA, A-F.; BARJOVEANU, G.; FIORE, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1210–1221, 2018.

THOMAS, N.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124082, 2021.

TIAN, R.; DONG, H.; CHEN, J.; LI, R.; XIE, Q. Amorphous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles-decorated biochar as an efficient activator of peroxydisulfate for the removal of sulfamethazine in aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117246, 2020.

TIAN, S.; ZHANG, J.; CHEN, J.; KONG, L.; LU, J.; DING, F.; XIONG, Y.  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  as an Effective Photo-Fenton-like Catalyst for the Degradation of Anionic and Cationic Dyes in a Wide pH Range. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 13333–13341, 2013.

TITCHOU, F. E.; ZAZOU, H.; AFANGA, H.; GAAYDA, J. E.; AKBOUR, R. A.; NIDHEESH, P. V.; HAMDANI, M. Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 169, p. 108631, 2021.

TOLBA, A.; ALALM, M. G.; ELSAMADONY, M.; MOSTAFA, A.; AFIFY, H.; DIONYSIOU, D. D. Modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like and photo-Fenton processes using reusable  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MWCNTs. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 128, p. 273–283, 2019.

TSAI, T. T.; KAO, C. M.; SURAMPALLI, R. Y.; WENG, C. H.; LIANG, S. H. Treatment of TCE-Contaminated Groundwater Using Fenton-Like Oxidation Activated with Basic Oxygen Furnace Slag. **Journal of Environmental Engineering**, v. 136, p. 288–294, 2010.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Problem formulation for imidacloprid environmental fate and ecological risk assessment**. Washington, DC, 2008. Disponível: <<https://www.regulations.gov/document/EPA-HQ-OPP-2008-0844-0003>> Acesso em: 12 Ago 2023.

USHANI, U.; LU, X.; WANG, J.; ZHANG, Z.; DAI, J.; TAN, Y.; WANG, S.; LI, W.; NIU, C.; CAI, T.; WANG, NA.; ZHEN, G. Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126232, 2020.

USMAN, M.; JELLALI, S.; ANASTOPOULOS, I.; CHARABI, Y.; HAMEED, B. H.; HANNA, K. Fenton oxidation for soil remediation: A critical review of observations in historically contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127670, 2022.

VELICHKOVA, F.; JULCOUR-LEBIGUE, C.; KOUMANOVA, B.; DELMAS, H. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1214–1222, 2013.

VINAYAGAM, R.; PATNAIK, Y.; BRIJESH, P.; PRABHU, D.; QUADRAS, M.; PAI, S.; NARASIMHAN, M. K.; KAVIYARASU, K.; VARADAVENKATESAN, T.; SELVARAJ, R. Superparamagnetic hematite spheroids synthesis, characterization, and catalytic activity. **Chemosphere**, v. 294, p. 133730, 2022.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 103–112, 2019.

WALLING, C. Fenton's Reagent Revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, p. 125–131, 1975.

WANG, A.; CHEN, Z.; ZHENG, Z.; XU, H.; WANG, H.; HU, K.; YAN, K. Remarkably enhanced sulfate radical-based photo-Fenton-like degradation of levofloxacin using the reduced mesoporous MnO@MnO<sub>x</sub> microspheres. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122340, 2020.

WANG, C.; HUANG, R.; SUN, R. Green one-spot synthesis of hydrochar supported zero-valent iron for heterogeneous Fenton-like discoloration of dyes at neutral pH. **Journal of Molecular Liquids**, v. 320, p. 114421, 2020.

WANG, J.; TANG, J. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Catalytic mechanisms and applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 332, p. 115755, 2021a.

WANG, J.; TANG, J. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Preparation, characterization and modification (Review). **Chemosphere**, v. 276, p. 130177, 2021b.

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants (Review). **Chemical Engineering**

**Journal**, v. 334, p. 1502–1517, 2018.

WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126158, 2020.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of the Total Environment**, v. 701, p. 135023, 2020.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 251–325, 2012.

WANG, L.; ZHANG, Y.; QIAN, J. Graphene aerogel-based catalysts in Fenton-like reactions for water decontamination: a short review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 8, p. 100171, 2021.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762–787, 2016.

WANG, Q.; SHAO, Y.; GAO, N.; CHU, W.; CHEN, J.; LU, X.; ZHU, Y.; NA, N. Activation of peroxymonosulfate by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the degradation of sulfachloropyridazine sodium: Kinetics and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 189, p. 176–185, 2017.

WANG, S.; WU, J.; LU, X.; XU, W.; GONG, Q.; DING, J.; DAN, B.; XIE, P. Removal of acetaminophen in the Fe<sup>2+</sup>/persulfate system: Kinetic model and degradation pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 1091–1100, 2019.

WANG, Y.; SUN, H.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O.; WANG, S. Synthesis of magnetic core/shell carbon nanosphere supported manganese catalysts for oxidation of organics in water by peroxymonosulfate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 68–75, 2014a.

WANG, Y.; ZHAO, H.; LI, M.; FAN, J.; ZHAO, G. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprido. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 534–545, 2014b.

WANG, Y. R.; CHU, W. Degradation of a xanthene dye by Fe(II)-mediated activation of Oxone process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1455–1461, 2011.

WANG, Z.; JIANG, J.; PANG, S.; ZHOU, Y.; GUAN, C.; GAO, Y.; LI, J.; YANG, Y.; QIU, W.; JIANG, C. Is Sulfate Radical Really Generated from Peroxydisulfate Activated by Iron(II) for Environmental Decontamination? **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 11276–11284, 2018.

WATWE, V. S.; KULKARNI, S. D.; KULKARNI, P. S. Cr(VI)-Mediated Homogeneous Fenton Oxidation for Decolorization of Methylene Blue Dye: Sludge Free and Pertinent to a Wide pH Range. **ACS Omega**, v. 6, p. 27288–27296, 2021.

WEN, X.-J.; NIU, C.-G.; GUO, H.; ZHANG, L.; LIANG, C.; ZENG, G.-M. Photocatalytic degradation of levofloxacin by ternary  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2/\text{AgBr}$  photocatalyst under visible-light irradiation: Degradation pathways, mineralization ability, and an accelerated interfacial charge transfer process study. **Journal of Catalysis**, v. 358, p. 211–223, 2018.

WEN, Y.; YAN, J.; YANG, B.; ZHUANG, H.; YU, Y. Reactive oxygen species on transition metal-based catalysts for sustainable environmental applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 10, p. 19184–19210, 2022.

WONG, F. A.; JUZWIN, S. J.; FLOR, S. C. Rapid stereospecific high-performance liquid chromatographic determination of levofloxacin in human plasma and urine. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 15, p. 765–771, 1997.

WU, Q.; SIDDIQUE, M. S.; YU, W. Iron-nickel bimetallic metal-organic frameworks as bifunctional Fenton-like catalysts for enhanced adsorption and degradation of organic contaminants under visible light: Kinetics and mechanistic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 12326, 2021.

WU, Z.; ZHU, W.; ZHANG, M.; LIN, Y.; XU, N.; CHEN, F.; WANG, D.; CHEN, Z. Adsorption and Synergetic Fenton-like Degradation of Methylene Blue by a Novel Mesoporous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  at Neutral pH. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, p. 5539–5549, 2018.

XIE, Z.-H.; HE, C.-S.; PEI, D.-N.; DONG, Y.; YANG, S.-R.; XIONG, Z.; ZHOU, P.; PAN, Z.-C.; YAO, G.; LAI, B. Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs). **Chemical Engineering Journal**, v. 468, p. 143778, 2023.

XU, L.; WANG, J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 256–264, 2011.

XU, L.; WANG, J. Magnetic Nanoscaled  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  Composite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 10145–10153, 2012.

XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LAI, C.; WEI, Z.; HUANG, C.; XIE, G. X.; LIU, Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 1–10, 2012.

XU, T.; TANG, X.; QIU, M.; LV, X.; SHI, Y.; ZHOU, Y.; XIE, Y.; NAUSHAD, M.; LAM, S. S.; NG, H. S.; SONNE, C.; GE, S. Degradation of levofloxacin from antibiotic wastewater by pulse electrochemical oxidation with BDD electrode. **Journal of Environmental Management**, v. 344, p. 118718, 2023.

XU, T.; ZHU, R.; ZHU, G.; ZHU, J.; LIANG, X.; ZHU, Y.; HE, H. Mechanisms for the enhanced photo-Fenton activity of ferrihydrite modified with  $\text{BiVO}_4$  at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 212, p. 50–58, 2017.

XU, Y.; LIN, Z.; ZHANG, H. Mineralization of sucralose by UV-based advanced oxidation

processes: UV/PDS versus UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 392–401, 2016.

XU, Z.; XIANG, Y.; ZHOU, H.; YANG, J.; HE, Y.; ZHU, Z.; ZHOU, Y. Manganese ferrite modified biochar from vinasse for enhanced adsorption of levofloxacin: Effects and mechanisms. **Environmental Pollution**, v. 272, p. 115968, 2021.

YAMAGUCHI, R.; KUROSU, S.; SUZUKI, M.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical generation by zero-valent iron/Cu (ZVI/Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment: Heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed in-situ under oxic conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1537–41549, 2018.

YAN, J.; CHAI, B.; LIU, Y.; FAN, G.; SONG, G. Construction of 3D/2D ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> S-scheme heterojunction for efficient photo-Fenton degradation of tetracycline hydrochloride. **Applied Surface Science**, v. 607, p. 155088, 2023.

YANG, X.; CHEN, W.; HUANG, J.; ZHOU, Y.; ZHU, Y.; Li, C. Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO@TiO<sub>2</sub>-catalyzed photo-Fenton system. **Scientific Reports**, v. 5, p. 10632, 2015.

YARI, K.; SEIDMOHAMMADI, A.; KHAZAEI, M.; BHATNAGAR, A.; LEILI, M. A comparative study for the removal of imidacloprid insecticide from water by chemical-less UVC, UVC/TiO<sub>2</sub> and UVC/ZnO processes. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 337–351, 2019.

YIM, M. B.; CHOCK, P. B.; STADTMAN, E. R. Copper,zinc superoxide dismutase catalyzes hydroxyl radical production from hydrogen peroxide. **Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.**, v. 87, p. 5006–5010, 1990.

YUAN, S.; GOU, NA.; ALSHAWABKEH, A. N.; GU, A. Z. Efficient degradation of contaminants of emerging concerns by a new electro-Fenton process with Ti/MMO cathode. **Chemosphere**, v. 93, p. 2796–2804, 2013.

ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M. A.; RODRÍGUEZ, J. J. Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 9295–9302, 2005.

ZHANG, M.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 110–121, 2019.

ZHANG, X.; DING, Y.; TANG, H.; HAN, X.; ZHU, L.; WANG, N. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO<sub>2</sub> microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 251–262, 2014.

ZHANG, X-W.; LAN, M-Y.; WANG, F.; YI, X-H.; WANG, C-C. ZIF-67-based catalysts in persulfate advanced oxidation processes (PS-AOPs) for water remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, p. 107997, 2022.

ZHANG, Y.; CHEN, Z.; ZHOU, L.; WU, P.; ZHAO, Y.; LAI, Y.; WANG, F. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@β-CD/rGO composite: Synergistic effect, principle and way of degradation. **Environmental Pollution**, v. 244, p. 93–101, 2019.

ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 436–450, 2019.

ZHAO, G.; ZOU, J.; CHEN, X.; LIU, L.; WANG, Y.; ZHOU, S.; LONG, X.; YU, J.; JIAO, F. Iron-based catalysts for persulfate-based advanced oxidation process: Microstructure, property and tailoring. **Chemical Engineering Journal**, v. 421, p. 127845, 2021.

ZHOU, C.; ZHOU, H.; HUANG, B.; YAO, G.; LAI, B. Recent advances in the preparation, application and end-of-life treatment of magnetic waste-derived catalysts for the pollutant oxidation degradation in water. **Chemosphere**, v. 263, p. 128197, 2021.

ZHU, Y.; ZHU, R.; XI, Y.; XU, T.; YAN, L.; ZHU, J.; ZHU, G.; HE, H. Heterogeneous photo-Fenton degradation of bisphenol A over Ag/AgCl/ferrihydrate catalysts under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 567–577, 2018.

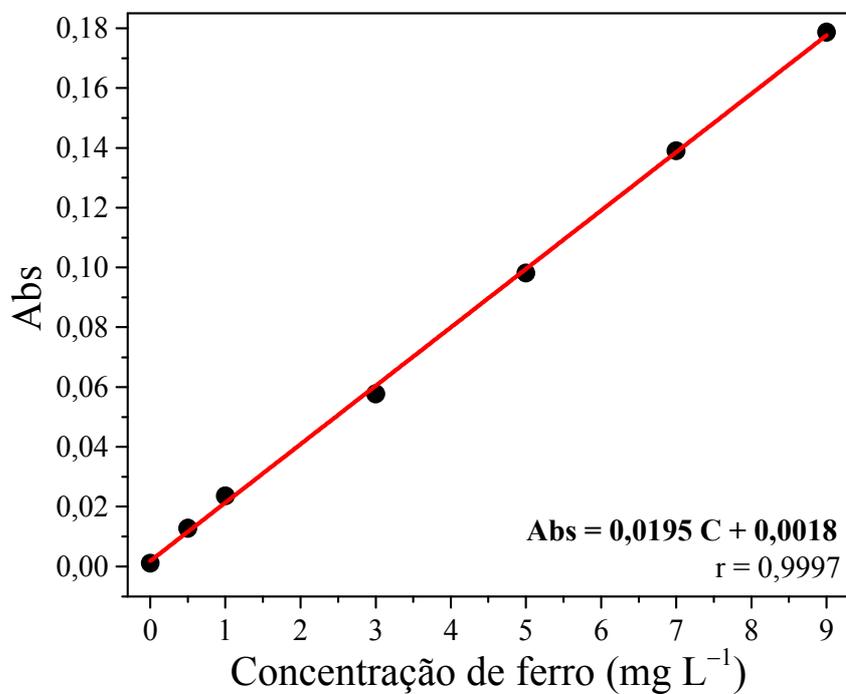
ZHU, Y.; ZHU, R.; XI, Y.; ZHU, J.; ZHU, G.; HE, H. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, p. 117739, 2019.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 24–36, 2011.

ZOU, J.; MA, J.; CHEN, L.; LI, X.; GUAN, Y.; XIE, P.; PAN, C. Rapid Acceleration of Ferrous Iron/Peroxymonosulfate Oxidation of Organic Pollutants by Promoting Fe(III)/Fe(II) Cycle with Hydroxylamine. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 1685–11691, 2013.

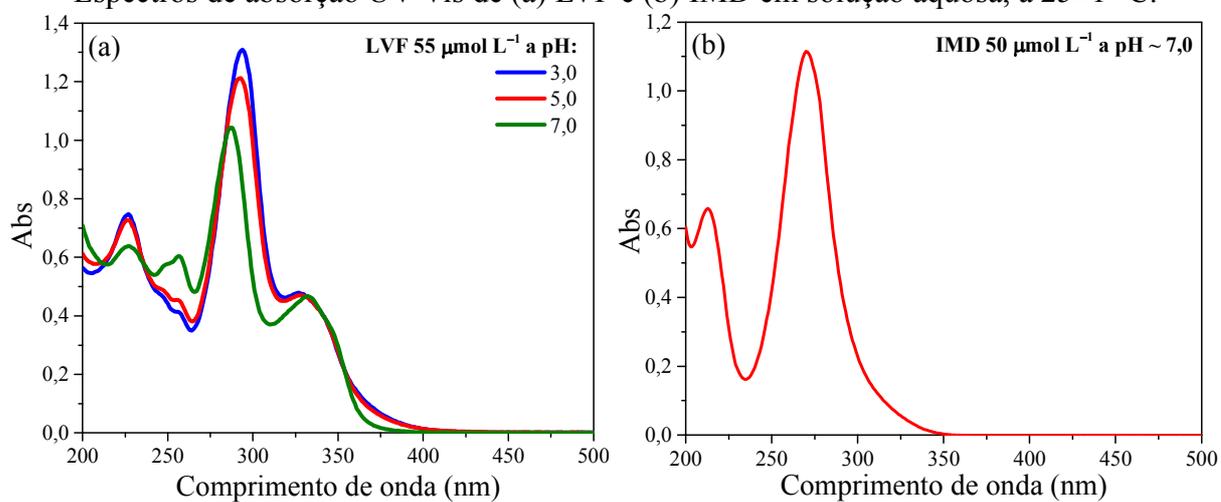
**APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FERRO POR ESPECTROSCOPIA  
DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Curva de calibração de ferro em solução aquosa, a  $25 \pm 1$  °C.

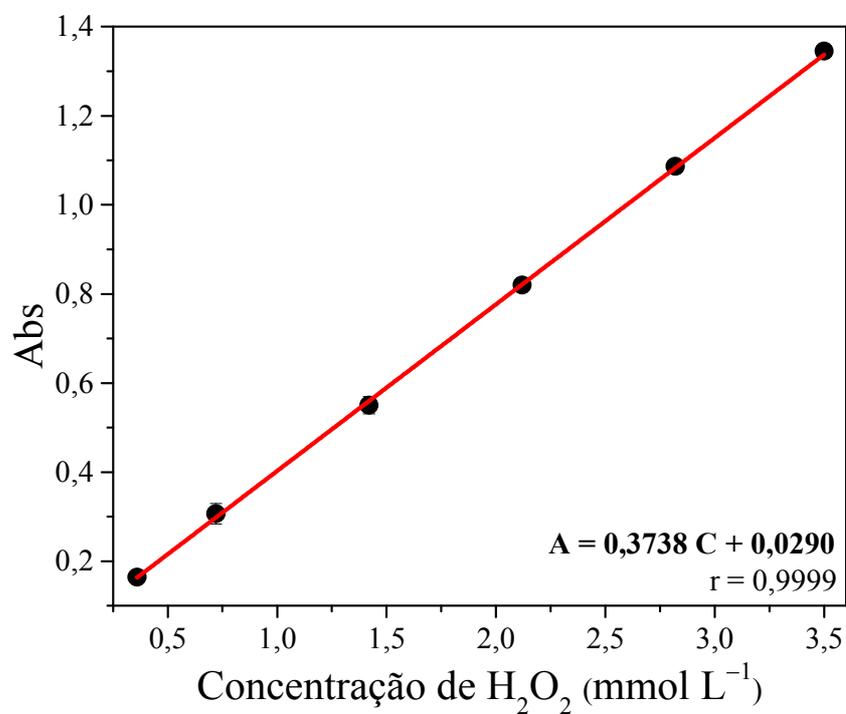


## APÊNDICE B – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DE LVF E IMD

Espectros de absorção UV-Vis de (a) LVF e (b) IMD em solução aquosa, a  $25 \pm 1$  °C.



**APÊNDICE C – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL**



**APÊNDICE D – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FERRO POR  
ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL**

