

THAIS BETONI DE PAULA

**Degradação de cefalexina por processo foto-Fenton solar em reator contínuo e  
eletro-Fenton heterogêneo**

Araraquara

2024

THAIS BETONI DE PAULA

**Degradação de cefalexina por processo foto-Fenton solar em reator contínuo e eletro-Fenton heterogêneo**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira.

Araraquara

2024

P324d Paula, Thais Betoni de  
Degradação de cefalexina por processo foto-Fenton solar em retro contínuo e eletro-Fenton heterogêneo / Thais Betoni de Paula. -- Araraquara, 2024  
84 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara  
Orientadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Magnetita. 2. Aço inoxidável. 3. Eletrodos. 4. Eletrodeposição. 5. Catálise heterogênea. I. Título.

### IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O estudo contribui para a implementação de catalisadores imobilizados em processos oxidativos avançados visando a remoção de contaminantes presentes em efluentes. Este trabalho promove uma compreensão da aplicação de reator solar em maior escala e da utilização de catalisadores imobilizados de alta estabilidade. Consequentemente, esta pesquisa desempenha um papel importante no avanço dos estudos de tratamento de efluentes, promovendo melhorias na qualidade dos corpos d'água, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6 (Água Potável e Saneamento) e 14 (Vida na Água).

### POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The study contributes to implementing immobilized catalysts in advanced oxidation processes aimed at contaminant removal. This work promotes an understanding of the application of solar reactors on a larger scale and the use of easily handled catalysts. Consequently, this research plays an important role in advancing studies on the reduction of aquatic contaminants, promoting improvements in the quality of treated water, and aligning with Sustainable Development Goals (SDGs) 6 (Clean Water and Sanitation) and 14 (Life Below Water).



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**Câmpus de Araraquara**



## **CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:** "Degradação de cefalexina por processo foto-Fenton solar em reator contínuo e eletro-Fenton heterogêneo"

**AUTORA: THAÍS BETONI DE PAULA**

**ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:



Documento assinado digitalmente  
**RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA**  
Data: 03/09/2024 15:54:17-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. MONTSERRAT PÉREZ-MOYA (Participação Virtual)  
Departamento de Engenharia Química / Universidade Politécnica da Catalunha - UPC - Barcelona

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS SILVA COSTA TEIXEIRA (Participação Virtual)  
Departamento de Engenharia Química / Escola Politécnica - USP - São Paulo

Araraquara, 03 de setembro de 2024

## **DADOS CURRICULARES**

### **IDENTIFICAÇÃO**

**Nome:** Thaís Betoni de Paula

**Nome em citações bibliográficas:** PAULA, T.B.; BETONI DE PAULA, T.; BETONI DE PAULA, THAIS.

**E-mail:** thais.b.paula@unesp.br

#### **Endereço Profissional:**

Rua Prof. Francisco Degni, nº 55

CEP - 14800-900

Bairro Jardim Quitandinha – Araraquara - SP

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO**

02/2022 – Em andamento

Mestrado em Química (andamento)

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Bolsa: FAPESP (Processo nº 2022/10034-9)

09/2023 – 02/2024

Mestrado Sanduíche em Química

Universidade Estadual do Arizona (Arizona State University, AZ, USA)

Título do Projeto: Cephalixin degradation applying electro-Fenton process using magnetite electrodeposited in steel mesh and DSA electrode

Orientador: Prof. Dr. Sergi Garcia Segura

Bolsa: BEPE FAPESP (Processo nº 2023/04333-6)

01/2016 – 12/2020

Graduação em Bacharelado em Engenharia Química

Faculdade de Roseira (FARO)

Trabalho de Conclusão de Curso: ANÁLISE MICROBIOLÓGICO DE BACTÉRIA:  
Escherichia coli no Ribeirão das Antas em Taubaté, SP.

Orientadora: Profa. Msc. Neili Peixoto Magalhães

Coorientadora: Profa. Dra. Alcinéa Guimarães de Castro

## **ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

08/2022 – 12/2022

Estágio Docência realizado no IQ-UNESP/Araraquara na disciplina de Química Analítica Qualitativa sob a supervisão da Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira.

01/2020 – 08/2021

Analista de Laboratório de Qualidade na empresa HB Tintas e Vernizes, em Pindamonhangaba-SP.

05/2019 – 01/2020

Estágio na área de Gestão e Controle de Qualidade na empresa HB Tintas e Vernizes, em Pindamonhangaba-SP.

05/2017 – 06/2018

Monitora da disciplina de Microbiologia do curso de Engenharia Química na Faculdade de Roseira.

08/2016 – 07/2018

Bolsista de Iniciação Científica do Instituto Florestal (PIBIC/CNPq/IF) do estado de São Paulo sob orientação do Prof. Dr. Humberto Gallo Junior.

## **PRODUÇÃO BIBLIOGRAFICA**

### **Livros e Capítulos**

- 1) PAULA, T.B.; GALLO JUNIOR, H.; CASTRO, A.G.; MAGALHAES, N.P. Analise da qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeirão das Antas – Taubaté-SP. In: Conferência da Terra em 2018. TERRA – MUDANÇAS CLIMÁTICAS E BIODIVERSIDADE, Ituitaba: Barlavento, 2018, v.3, p2056.

### **Apresentações de trabalho e/ou palestras**

- 1) PAULA, T.B.; GALLO JUNIOR, H.; CASTRO, A.G.; MAGALHAES, N.P. Análise da qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeirão das Antas. **Conferência da Terra – Fórum Internacional do Meio Ambiente** – João Pessoa – 2018.
- 2) PAULA, T.B.; GALLO JUNIOR, H.; CASTRO, A.G. Diagnóstico socioambiental e análise da potabilidade da água no Ribeirão das Antas-Taubaté-SP. **12º Seminário de Iniciação Científica – Instituto Florestal do Estado de São Paulo**, 2018.
- 3) PAULA, T.B.; GALLO JUNIOR, H.; CASTRO, A.G. Diagnóstico socioambiental e análise Dos recursos hídricos no Ribeirão das Antas-Taubaté-SP. **11º Seminário de Iniciação Científica – Instituto Florestal do Estado de São Paulo**, 2017.
- 4) BETONI, T.; SILVA, C.C.G.; BRITO, J.F.; NOGUEIRA, R.F.P. Continuous Heterogeneous Sola Photo-Fenton Reactor with Electrodeposited Magnetite on Stainledd Steel Mesh as Catalyst. **VI Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies – Florianópolis/SC – 2024. (ACEITO)**

### **PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS**

- 1) . Conferência da Terra – Fórum Internacional do Meio Ambiente – João Pessoa – 2018.
- 2) 12º Seminário de Iniciação Científica – Instituto Florestal do Estado de São Paulo, 2018.
- 3) 11º Seminário de Iniciação Científica – Instituto Florestal do Estado de São Paulo, 2017.



Dedico este trabalho aos meus pais, Edna e Marcelo. Meus primeiros exemplos de amor à educação e meus maiores incentivadores.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Marcelo e Edna. Vocês são minha inesgotável fonte de amor, carinho, inspiração e apoio durante toda a minha trajetória, especialmente em momentos em que mais duvidei da minha capacidade. Carrego sempre comigo todo o ensinamento de vida e profissional que me passaram.

Agradeço também à minha família que sempre acreditou no meu potencial, em especial aos meus avós, Maria Aparecida e Juarez, meus tios Valéria e Paulo, Cesar e Luciana, e minhas primas Giovanna e Giuliana, por sempre se fazerem presentes apesar da distância e se importarem comigo.

À minha orientadora Profa. Raquel pelo suporte ao longo desses dois anos, por aceitar me orientar, por acreditar no meu potencial e pelo exemplo de profissional. Impossível descrever o quanto aprendi e amadureci durante esse tempo em Araraquara, no âmbito profissional e pessoal. Quero ressaltar o quanto sou grata pelo apoio em realizar o intercâmbio, algo que eu jamais imaginaria ser capaz de vivenciar.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2022/10034-9 e 2023/04333-6) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da ciência no Brasil.

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

Aos meus companheiros de laboratório: Matheus, David, Sayna, Karla e Jany. Obrigada pelos ensinamentos, apoio, companhia e muitas risadas no dia a dia, com certeza vocês tornaram tudo mais divertido e leve. Vocês foram muito importantes nessa caminhada. Quero agradecer especialmente ao Matheus por sua amizade, sua alegria contagiante, seus conselhos, por ser meu companheiro de profissão, de viagens e de algumas passagens ao hospital. Que possamos trabalhar juntos novamente.

Aos amigos que fiz no departamento de Química Analítica, em especial à Thaís, Karen, Carol, Caio e Lucas. Por toda a ajuda desde o começo, seja em alguma área da pesquisa, uma aula ou um conselho profissional ou pessoal. Queria agradecer também à Profa. Juliana, por me auxiliar nas eletrodeposições, pelos conselhos profissionais e pela amizade.

Aos velhos amigos, que me apoiaram desde a época de graduação e principalmente na mudança de carreira, em especial à Carol Signori e Larissa Lomar, por me ouvirem sempre. Aos novos amigos que Araraquara me proporcionou, Laura, Diego e Cassia, os quais me apoiaram e tornaram meus tempos livres mais divertidos.

Ao Prof. Sergi Garcia Segura por todo o apoio e suporte ao longo do intercâmbio, por me ensinar tanto em seis meses, por todos os conselhos e me receber muito bem. Gostaria de agradecer também aos colegas de laboratório que também se tornaram bons amigos: Gabriel, Andrea, Aksana, Kenneth, Jesus, Raul, André, Nessa, Dominique, Renato e Mariana.

À Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin por disponibilizar o laboratório para a síntese do catalisador.

Ao Prof. Dr. Peter Hammer pelo auxílio no tratamento de dados de XPS.

A todos os professores e técnicos que me ajudaram no decorrer das disciplinas e caracterizações realizadas.

Ao Instituto de Química e a Universidade Estadual do Arizona, meu lar durante esse período.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a minha formação direta e/ou indiretamente durante esses anos. Muito obrigada!

*“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”. (Isaac Newton)*

## RESUMO

A contaminação ambiental por antibióticos apresenta graves consequências para a biota aquática e para a saúde humana, mesmo em baixas concentrações. Devido ao amplo uso da cefalexina (CEX) e ao crescente interesse no desenvolvimento de processos que promovam a degradação de poluentes, este projeto estudou dois diferentes sistemas de processos oxidativos avançados, foto-Fenton heterogêneo e eletro-Fenton aplicando o mesmo catalisador de magnetita eletrodepositado em tela de aço inox (SS). O primeiro sistema foi em um reator de vidro de 1,5 L operado em fluxo contínuo para degradação por processo foto-Fenton solar heterogêneo. O sistema foi avaliado pela eficiência de degradação do antibiótico cefalexina em água ultrapura em pH 5,5. Com o auxílio de método estatístico de superfície de resposta em um modelo  $2^k$  e três pontos centrais, foi avaliado os efeitos da vazão de alimentação do reator, da concentração de peróxido de hidrogênio e da quantidade de catalisador, que apresentou valores significativos para vazão e concentração de peróxido de hidrogênio em valores mínimo e máximo, respectivamente. A quantidade de catalisador não apresentou valores significativos, sendo constatada a remoção de CEX de 84, 80 e 90% com 4, 6 e 8 telas contendo o catalisador, nos valores otimizados de vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Em experimento aplicado em efluente em condições otimizadas apresentou 86% de degradação. No segundo sistema estudado, o processo eletro-Fenton foi avaliado em pH 3 e 7 utilizando a tela com magnetita eletrodepositada como catalisador em sistemas de 2 e 4 eletrodos, e em sistema foto-eletro-Fenton. No sistema eletroquímico foi verificada a eficiência do catalisador nos sistemas de eletrodo de difusão gasosa (EDG) com o catalisador inserido no EDG como cátodo e no sistema em que o catalisador foi inserido em solução, porém sem eletrificação, em pH 3 e pH 7. Em pH 3 foi atingida remoção de 40% de carbono orgânico total (COT) em 2 horas. Em ambos os sistemas, o catalisador apresentou estabilidade após mais de 4 ciclos em cada sistema com degradação de CEX superior a 80%.

**Palavras-chave:** Magnetita; Tela de Aço Inox; Eletrodo de Difusão de Gás, Eletrodeposição.

## ABSTRACT

Environmental contamination by antibiotics has severe consequences for aquatic biota and human health, even at low concentrations. Due to the widespread use of cephalexin (CEX) and the growing interest in the development of processes that promote the elimination of pollutants, this project studied two different systems of advanced oxidative processes, heterogeneous photo-Fenton and electro-Fenton, applying the same discoveries of magnetite electrodeposited on stainless steel mesh. The first system was in a 1.5 L glass reactor operated in continuous flow for manipulation by heterogeneous solar photo-Fenton process. The system was evaluated for the manipulation efficiency of the antibiotic cephalexin in ultrapure water at pH 5.5. With the aid of a statistical response surface method in a 2k model and three central points, the reactor feed flow rate, hydrogen peroxide concentration and contour quantity were evaluated, which presented significant values for flow rate and hydrogen peroxide concentration at minimum and maximum values, respectively. The discovery did not present significant values, with the removal of CEX of 84, 80 and 90% being observed with 4, 6 and 8 screens containing the development, at the optimized values of flow rate of 50 mL min<sup>-1</sup>, quantity and concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of 10 mmol L<sup>-1</sup>. In an experiment applied in effluent under optimized conditions, it presented 86% of manipulation. In the second trained system, the electro-Fenton process was evaluated at pH 3 and 7 using the screen with electrodeposited magnetite as studies in systems of 2 and 4 electrodes, and in a photo-electro-Fenton system. In no electrochemical system was the efficiency of the innovative one verified in the gas diffusion electrode (EDG) systems with the findings found in the EDG as cathode and in the system in which the incident was inserted in solution, but without electrification, at pH 3 and pH 7. At pH 3, removal of 40% of the total organic carbon (TOC) was obtained in 2 hours. In both systems, stability was found after more than 4 cycles in each system with CEX handling greater than 80%.

**Keywords:** Magnetite; Stainless Steel Screen; Gas Diffusion Electrode, Electrodeposition.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Dimensão da tela de aço inox (SS).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 27 |
| Figura 2. Sistema de Foto-Fenton em sistema heterogêneo aplicando tela de aço inox com magnetita imobilizada em 60 minutos de experimento. Condições Experimentais: Vol.: 250mL; [CEX]: 1,00 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 5,00 mmol L <sup>-1</sup> ; pH: 5,5.....                                                                                                                                                                                                 | 28 |
| Figura 3. Sistema de Reator cilíndrico em passagem única e foto do reator, bomba peristáltica e radiômetro. NOTA: (1) Bomba Peristáltica; (2) Béquer com solução inicial; (3) Reator tubular de vidro; (4) Catalisador de magnetita eletrodepositada em tela de aço inox (5) Béquer com solução final após tratamento. ....                                                                                                                                                                  | 29 |
| Figura 4. Tela de aço inox sem magnetita (A); Tela de aço inox com óxido de ferro eletrodepositada a: - 186 C (B); - 296 C (C); - 462 C (D). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 33 |
| Figura 5. Espectros de XPS de Fe 2p (A) e O 1s (B) da tela com óxido de ferro eletrodepositado por 30 minutos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 36 |
| Figura 6. Difratoograma de Raio-X (DRX) da tela de aço inox sem deposição e das telas com óxido de ferro eletrodepositado em diferentes cargas. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 36 |
| Figura 7. Imagens FE-SEM de magnetita eletrodepositada na tela de aço inox aplicada - 1,05 V. (a) e (c) tela de aço inox sem eletrodeposição e (b) e (d) magnetita eletrodepositada em tela de aço inox. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 37 |
| Figura 8. Curva analítica para o fármaco CEX em água a pH=6,0. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 38 |
| Figura 9. (A) Degradação de cefalexina por processo Fenton no escuro com telas com magnetita depositada em cargas diferentes; (B) Consumo de peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: [CEX]: 1,00 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 5,00 mmol L <sup>-1</sup> ; pH: 6,0. Massa Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0,7103 g (- 462 C); 0,2929 g (- 296 C); 0,2964 g (- 186 C). ....                                                                                | 40 |
| Figura 10. (A) Degradação da cefalexina por processo foto-Fenton sob irradiação UVA com aplicação de tela de aço inox com eletrodeposição de magnetita em cargas diferentes; (B) Consumo de peróxido de hidrogênio no experimento de foto-Fenton. Condições experimentais: [CEX]: 1,00 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 5,00 mmol L <sup>-1</sup> ; pH: 6,0; Massas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0,7555 g (- 462 C); 0,4336 g (-296 C); 0,1858 g (- 186 C)..... | 41 |
| Figura 11. (A) Degradação da cefalexina por UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e por tela de aço inox sem magnetita eletrodepositada; (B) Consumo de peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: [CEX]: 1,00 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 5,00 mmol L <sup>-1</sup> ; pH:5,5. ....                                                                                                                                                                            | 42 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 12. Remoção de Cefalexina normalizada pela massa de magnetita eletrodepositada nas cargas de -462, -296 e -186 C utilizadas em experimentos nos processos Fenton e foto-Fenton em experimentos de 60 minutos .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 43 |
| Figura 13. Degradação de cefalexina por foto-Fenton solar com aplicação de telas aço inoxidável com magnetita eletrodeposição; Condições experimentais: [CEX]: 1,00 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 5,00 mmol L <sup>-1</sup> ; pH: 5,5; Vazão: 200 mL min <sup>-1</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 44 |
| Figura 14. Gráfico de Pareto das variáveis estudadas e a interação entre as variáveis. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 47 |
| Figura 15. Superfície de Resposta na análise de degradação de Cefalexina de acordo com (A) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Vazão e (B) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Catalisador. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 48 |
| Figura 16. Percentual de remoção de CEX em sistema de foto-Fenton solar heterogêneo de passagem contínua variando a quantidade de telas de magnetita eletrodepositada. Condição Experimental: [CEX] : 1,00 mg L <sup>-1</sup> , Vazão: 50 mL min <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 10 mmol L <sup>-1</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 49 |
| Figura 17. Experimento controle UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (A) e Experimento controle de fotólise em relação à irradiância média (B). Condições Experimentais: [CEX]: 1,00 mg L <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 50 |
| Figura 18. Remoção de CEX em água ultrapura e em efluente em reator contínuo sob irradiação solar. Condições Experimentais: [CEX]: 1,00 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 10 mmol L <sup>-1</sup> ; 8 Telas de catalisador; Vazão: 50 mL min <sup>-1</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 52 |
| Figura 19. Degradação de CEX após 5 ciclos de reuso do catalisador em experimento de foto-Fenton solar contínuo em água ultrapura. Condições Experimentais: [CEX]: 1,00 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 10 mmol L <sup>-1</sup> ; 8 Telas de catalisador; Vazão: 50 mL min <sup>-1</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 53 |
| Figura 20. Sistema de avaliação de eletro-Fenton de dois eletrodos. (A) sistema sem catalisador, EDG como cátodo e placa de DSA como ânodo; (B) catalisador inserido no EDG como cátodo e placa de DSA como ânodo; (C) catalisador inserido na solução diretamente, EDG como cátodo e placa de DSA como ânodo. NOTA: (1) Bomba de ar; (2) Fonte de alimentação; (3) Eletrodo de Difusão de Gás (EDG); (4) Eletrodo de DSA; (5) Tecido de carbono hidrofóbico; (6) Tela com magnetita imobilizada inserida no EDG de 2 cm de diâmetro (7) Tela com magnetita imobilizada inserida diretamente em solução. .... | 58 |
| Figura 21. Sistema de avaliação de eletro-Fenton de quatro eletrodos. (A) Tela de aço inox e EDG como cátodos com magnetita imobilizada em tela de aço inox inserido no                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |



EDG e duas placas de DSA como ânodo; (B) EDG e tela de aço inox como cátodos e duas placas de DSA como ânodo; (C) Magnetita imobilizada em tela de aço inox e EDG como cátodos e duas placas de DSA como ânodo. NOTA: (1) Bomba de ar; (2) Fonte de alimentação; (3) Eletrodo de Difusão de Gás (EDG); (4) Eletrodo de DSA; (5) Tela de aço inox (6) Tecido de carbono hidrofóbico (7) Tela de aço inox com magnetita imobilizado inserido no EDG de 2 cm de diâmetro (8) Tela de aço inox com magnetita imobilizada inserido diretamente em solução.....59

Figura 22. Imagens do eletrodo de difusão de gás utilizado no sistema de eletro-Fenton (A) desmontado e ao lado a tela para contato elétrico e o tecido de carbono hidrofóbico e (B) o eletrodo montado para uso.....60

Figura 23. Sistema de avaliação de foto-eletro-Fenton. (A) EDG como cátodo e DSA como ânodo e lâmpada inserida em solução; (B) Magnetita imobilizada em tela de aço inox inserido no EDG como cátodo e DSA como ânodo e lâmpada inserida em solução. NOTA: (1) Bomba de ar; (2) Fonte de alimentação; (3) Eletrodo de DSA, (4) Eletrodo de Difusão de Gás (EDG); (5) Tecido de carbono hidrofóbico (6) Lâmpada de UV-A ou UV-C em bastão (7) Tela de aço inox com magnetita imobilizado inserido no EDG de 2 cm de diâmetro. ....61

Figura 24. Comparação de eletrodos no sistema eletroquímica utilizando Pt ou DSA como ânodo na ausência e presença de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições experimentais: eletrodo difusor de gás como cátodo,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de CEX inicial e  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ . ....64

Figura 25. XRD de tela de aço inox após eletrodeposição de óxido de ferro. ....65

Figura 26. Análise de XPS de Fe 2p e O 1s da tela com óxido de ferro eletrodepositado (A e B) por 30 minutos, e (C e D) tela com deposição de óxido de ferro após uso de 4 ciclos em pH 7 no sistema eletro-Fenton. ....66

Figura 27. Produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em três sistemas em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: densidade de corrente:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . ....67

Figura 28. Degradação de CEX em diferentes sistemas em pH 3 (a) e pH 7 (b). Condições experimentais: [CEX]:  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , densidade de corrente:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ :  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ . ....68

Figura 29. Degradação de CEX usando diferentes densidades de corrente em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Produção de peróxido de hidrogênio em diferentes densidades de corrente

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| em pH 3 (c) e em pH 7 (d). Condições experimentais: [CEX]: 10 mg L <sup>-1</sup> , [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]: 50mmol L <sup>-1</sup> , EDG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> como cátodo, DSA como ânodo.....                                                                                                   | 69 |
| Figura 30: Degradação de CEX em diferentes sistemas em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: [CEX]: 10 mg L <sup>-1</sup> , densidade de corrente: 10mA cm <sup>-2</sup> , [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]: 50mmol L <sup>-1</sup> . NOTA: SS – Tela de aço inox. ....                                  | 71 |
| Figura 31: Carbono Orgânico Total da degradação de CEX em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: [CEX]: 10 mg L <sup>-1</sup> , densidade de corrente: 10mA cm <sup>-2</sup> , [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]: 50mmol L <sup>-1</sup> Tempo de Experimento: 2 horas. ....                               | 72 |
| Figura 32. Degradação de CEX em foto-eleto-Fenton usando UV-A e UV-C por duas horas em pH3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: [CEX]: 10 mg L <sup>-1</sup> , densidade de corrente: 10mA cm <sup>-2</sup> , [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]: 50mmol L <sup>-1</sup> .....                                 | 73 |
| Figura 33. COT da degradação de CEX no processo foto-eleto-Fenton em pH 3 (a) e em pH 7(b). Condições Experimentais: [CEX]: 10 mg L <sup>-1</sup> , densidade de corrente: 10mA cm <sup>-2</sup> , [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]: 50mmol L <sup>-1</sup> Tempo de Experimento: 2 horas. ....                     | 74 |
| Figura 34. Concentração de ferro total gerado no processo eletro-Fenton após 120 min em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: [CEX]: 10 mg L <sup>-1</sup> , densidade de corrente: 10mA cm <sup>-2</sup> , [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]: 50mmol L <sup>-1</sup> Tempo de Experimento: 2 horas. .... | 75 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Parâmetros estudados no planejamento fatorial $2^k$ .....                                            | 30 |
| Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial codificada. ....                                                     | 30 |
| Tabela 3: Massas de magnetita eletrodepositadas em diferentes cargas .....                                     | 34 |
| Tabela 4: Massas obtidas na eletrodeposição sem (A) e com (B) reutilização da solução de eletrodeposição ..... | 35 |
| Tabela 5: Parâmetros da curva analítica para CEX.....                                                          | 38 |
| Tabela 6: Tabela decodificada e a degradação de CEX .....                                                      | 46 |
| Tabela 7: Média de dose de energia em função da vazão e tempo de residência .....                              | 47 |
| Tabela 8: Resumo dos sistemas de eletro-Fenton estudados e siglas.....                                         | 62 |

## SUMÁRIO

|                                                                                                            |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introdução Geral .....</b>                                                                              | <b>20</b> |
| <b>Objetivo Geral .....</b>                                                                                | <b>23</b> |
| <b>Capítulo 1: Reator contínuo na remoção de Cefalexina em sistema foto-Fenton solar heterogêneo .....</b> | <b>24</b> |
| 1.1    Introdução .....                                                                                    | 24        |
| 1.2    Objetivos .....                                                                                     | 25        |
| 1.2.1    Objetivos específicos:.....                                                                       | 25        |
| 1.3    Materiais e Métodos .....                                                                           | 26        |
| 1.3.1    Reagentes .....                                                                                   | 26        |
| 1.3.2    Eletr deposição de óxido de Ferro .....                                                           | 26        |
| 1.3.3    Experimentos de Atividade Catalítica .....                                                        | 28        |
| 1.3.4    Reator Solar .....                                                                                | 28        |
| 1.3.5    Planejamento Fatorial.....                                                                        | 30        |
| 1.3.6    Coleta de Efluente .....                                                                          | 31        |
| 1.3.7    Determinação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual e ferro solúvel .....                      | 31        |
| 1.3.8    Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) .....                                             | 32        |
| 1.4    Resultados e Discussão .....                                                                        | 32        |
| 1.4.1    Eletr deposição.....                                                                              | 32        |
| 1.4.2    Método Analítico.....                                                                             | 37        |
| 1.4.3    Degradação de CEX por processo Fenton e foto-Fenton.....                                          | 39        |
| 1.4.4    Degradação de CEX sob luz solar com recirculação.....                                             | 44        |
| 1.4.5    Degradação de CEX sob luz solar sem recirculação.....                                             | 45        |
| 1.4.6    Degradação de CEX em efluente de estação de tratamento de esgotos .....                           | 51        |
| 1.5    Conclusão .....                                                                                     | 53        |

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO 2: Efeito da magnetita imobilizada em tela de aço inox em sistema de eletro-Fenton .....</b> | <b>54</b> |
| 2.1 Introdução .....                                                                                     | 54        |
| 2.2 Objetivos .....                                                                                      | 56        |
| 2.3 Materiais e Métodos .....                                                                            | 57        |
| 2.3.1 Técnicas analíticas e caracterização de materiais .....                                            | 57        |
| 2.3.2 Configurações do sistema eletro-Fenton.....                                                        | 57        |
| 2.3.3 Sistema foto eletro-Fenton .....                                                                   | 61        |
| 2.4 Resultados e Discussão .....                                                                         | 63        |
| 2.4.1 Efeito de diferentes ânodos.....                                                                   | 63        |
| 2.4.2 Caracterização do Catalisador .....                                                                | 64        |
| 2.4.3 Consumo de peróxido de hidrogênio na ausência do contaminante .....                                | 66        |
| 2.4.4 Efeito do pH na degradação da Cefalexina .....                                                     | 67        |
| 2.4.5 Densidade de Corrente .....                                                                        | 68        |
| 2.4.6 Quatro eletrodos.....                                                                              | 70        |
| 2.4.7 Foto-Eletro-Fenton .....                                                                           | 72        |
| 2.4.8 Lixiviação de Ferro .....                                                                          | 74        |
| 2.5 CONCLUSÃO.....                                                                                       | 75        |
| <b>CONCLUSÃO GERAL .....</b>                                                                             | <b>76</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                                 | <b>77</b> |
| <b>ANEXO .....</b>                                                                                       | <b>84</b> |

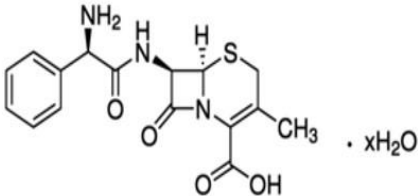
## Introdução Geral

Antibióticos são medicamentos pertencentes a um grupo de produtos farmacêuticos considerados essenciais para combater infecções bacterianas (Grenni; Ancona; Barra Caracciolo, 2018). É estimado um consumo de cerca de 100.000 a 200.000 toneladas de antibióticos em todo o mundo, que combinado à baixa remoção nos processos convencionais de tratamento esgoto doméstico (ETE), agrícolas ou industriais, podem contaminar águas e solos pelo descarte inadequado (Klein et al., 2018; Van Boeckel et al., 2014).

Muitos antibióticos já foram quantificados em efluentes hospitalares (Duong et al., 2008), em efluentes de estações de tratamento de esgoto (Hernández et al., 2019) e água superficiais (Dinh et al., 2011) por efeito da excreção de 5 a 90% do antibiótico na forma inalterada ou metabólitos após a sua administração dependendo da estrutura química (Jjemba, 2002; Kümmerer, 2009; Tuc Dinh et al., 2011). Embora alguns fármacos possam ser removidos parcialmente por meio da degradação biótica e abiótica no meio ambiente, há chances de alcançar fontes de água potável. Dentre as principais consequências causadas estão listadas toxicidade, desenvolvimento de resistência de bactérias patogênicas, genotoxicidade e distúrbios endócrinos (Kümmerer, 2004).

A cefalexina (CEX) é um antibiótico da família da cefalosporina que possui um anel  $\beta$ -lactâmico, classificado como de primeira geração e semi-sintético (Tabela 1). Segundo os dados da Intercontinental Medical Statistics Health Brasil (IMS Health Brasil) o CEX é o terceiro antibiótico mais consumido no mundo e um dos mais prescritos no Brasil, 1,96 g/ 1000 habitantes por dia (Moura et al., 2015). Sendo esse fármaco encontrado em águas superficiais e planta de estação de tratamento em três diferentes regiões do Brasil, São Paulo, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul entre os anos de 2010 e 2022, em concentrações entre 0,19 e 2422 ng L<sup>-1</sup> (Lima; De Jesus; Nogueira, 2023)

Tabela 1. Estrutura e propriedades da Cefalexina (CEX)

| Cefalexina                                                                        | Massa Molar<br>(g mol <sup>-1</sup> ) | Fórmula<br>molecular                                            | pKa         | Solubilidade           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------|------------------------|
|  | 347,39                                | C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S | 5,3;<br>7,3 | 10 mg mL <sup>-1</sup> |

Fonte: Pubchem (2022).

As cefalosporinas são prescritas para o tratamento de infecções do trato respiratório, pele, rins e bexiga (Paula; 2010; Homem, Santos, 2011). Após o consumo desse medicamento, 90% são excretados na forma inalterada e apenas 10% da CEX é metabolizada pelo organismo, e podendo atingir os corpos hídricos, como rios e lagos (Bansal; Verma, 2017). A cefalexina foi encontrada em águas superficiais no estado de São Paulo na faixa de concentração 11-29 ng L<sup>-1</sup> (Montagner et al., 2019).

As estações de tratamento de esgotos (ETE) foram projetadas para tratar o efluente doméstico, comercial e industrial a fim de evitar a contaminação dos corpos d'água. Nas ETE, o efluente passa por diversos processos, classificados em primário, responsável pela retirada de sólidos suspensos e matéria orgânica, e o secundário, responsável pela retirada de compostos orgânicos biodegradáveis e nutrientes como nitrogênio e fósforo (Tchobanoglous et al. (2016). No entanto, esses processos não são eficientes na remoção de fármacos. Devido à necessidade da remoção de fármacos dos efluentes, há uma demanda por processos complementares como os processos oxidativos avançados (POA) que têm demonstração de alto potencial de degradação desses contaminantes (Priyadarshini et al., 2022).

Os POA são processos baseados na formação de radical hidroxila (<sup>•</sup>HO<sup>•</sup>), altamente oxidante. Este radical é capaz de oxidar diversos compostos orgânicos até CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos devido ao seu alto potencial padrão de redução (E° = 2,730

V). Os métodos que englobam os POA são sistemas de combinação de oxidantes, como o ozônio e peróxido de hidrogênio, com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (VIS), fotocatalise heterogênea com semicondutores, como  $\text{TiO}_2$ , e catalisadores como íons metálicos, no processo Fenton e foto-Fenton (Nogueira et al., 2007). Há também processos que utilizam radical sulfato, resultado da decomposição de peroximonossulfato ou peroxidissulfato, podendo gerar também o radical hidroxila (Ma et al., 2021).

O processo Fenton consiste na degradação de compostos orgânicos mediada por radical hidroxila gerado a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio por íon ferroso, que se apresenta na solução como aquo-complexos, e atua como catalisador em reações espontâneas (Equação 1). Essas reações ocorrem em meio aquoso por abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica ou transferência de elétrons. (Nogueira et al., 2007).



Ao submeter o processo Fenton à irradiação UV-Vis ocorre um aumento na eficiência do processo devido à geração de  $\text{HO}^\bullet$  a partir da fotólise de aquo-complexos de  $\text{Fe(III)}$ , que é reduzido para  $\text{Fe(II)}$ , enquanto o ligante é oxidado formando radical hidroxila (Equação 2). Esse  $\text{Fe}^{2+}$  gerado, quando em presença de peróxido de hidrogênio participa da reação de Fenton, estabelecendo um ciclo em que  $\text{Fe}^{2+}$  é regenerado (Nogueira et al., 2007).



O processo Fenton sob a irradiação UV-Vis é denominado processo foto-Fenton. Uma maneira de diminuir o custo, uma vez que o consumo energético com a fonte de irradiação é alto, é utilizar a irradiação solar, o que vem demonstrando ser tão eficiente quanto a utilização de lâmpadas e apresenta uma solução mais viável ambientalmente (Rojas-Mantilla et al., 2021).

Outro processo oxidativo avançado que vem ganhando destaque é o processo eletroquímico acoplado ao processo Fenton, que utiliza o alto poder oxidativo da reação



de Fenton e o cátodo na produção *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (HE; ZHOU, 2017). O objetivo do processo eletro-Fenton (EF) é superar os obstáculos encontrados no processo Fenton, como o acúmulo de lama de ferro que pode ocorrer faixa de pH 2,5 – 3,0, o alto custo de reagentes e a periculosidade no transporte e estoque de reagentes. Isso é possível no sistema EF devido à produção *in situ* de peróxido de hidrogênio via redução de  $\text{O}_2$  na superfície do cátodo, no qual ocorre também a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , gerado pela reação de Fenton, reduzindo a produção de lama (Zhang et al., 2019).

## **Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho foi estudar dois diferentes processos oxidativos avançados na degradação do antibiótico Cefalexina em sistema heterogêneo, utilizando o mesmo catalisador, óxido de ferro imobilizado em tela de aço inox por eletrodeposição. Foi estudado em um reator contínuo no sistema foto-Fenton solar heterogêneo e no sistema eletro-Fenton utilizando eletrodo difusor de gás como cátodo.

Este trabalho foi dividido em dois capítulos, sendo o primeiro capítulo referente à eletrodeposição do catalisador e a aplicação em reator solar contínuo, e o segundo capítulo é referente ao sistema eletro-Fenton desenvolvido durante o período de intercâmbio na Universidade do Arizona, Estados Unidos.

# Capítulo 1: Reator contínuo na remoção de Cefalexina em sistema foto-Fenton solar heterogêneo

## 1.1 Introdução

Os reatores químicos são vasos utilizados para conter uma reação química visando a maximização dos valores obtidos na reação. O seu emprego visa melhorar diversos outros aspectos, como a otimização do processo em sistemas contínuos, elevando a eficiência, minimizando os gastos e problemas por erros humanos.

Existem diversos tipos de reatores e maneiras de classificá-los. Em se tratando do formato dos vasos, pode-se classificá-los em dois tipos: reatores em tanques e reatores em tubo. Ambos os modelos podem ser utilizados de maneira contínua ou em batelada. Uma maneira de estimar as variáveis de um processo é pela classificação dos reatores em três modelos ideais básicos, sendo eles, reator batelada, reator perfeitamente agitado (RPA) ou reator tanque agitado contínuo (CSTR - do inglês continuous stirred-tank reactor model) e o reator de fluxo em pistão (PFR - do inglês plug flow reactor model) ou reator pistão (RP) (Levenspiel, 1972).

Existem diversos estudos relacionados à degradação de diferentes tipos de poluentes, como corantes (Esteves et al., 2016) e nitrofenol (Rodrigues et al., 2018), em reatores do tipo CSTR em pequena escala, cerca de 600 a 900 mL. Há também estudos de degradação por processo foto-Fenton em outros tipos de reatores contínuos, como o descrito por Mesquita et al. (2012), que trabalhou com a degradação de corante em reator de leito fixo. No trabalho de Will et al. (2004) foi apresentada a degradação de fenol em reator contínuo parabólico por processo foto-Fenton homogêneo solar, e Ulloa-Ovares et al. (2021) apresentaram a degradação de fármacos como carbamazepina em reator contínuo fluidizado.

O principal ponto positivo de um reator contínuo é a empregabilidade do sistema, podendo ser operado com controle dos principais parâmetros, como vazão de entrada, saída, pressão do sistema e concentração dos reagentes, além de não haver o acúmulo de efluente no sistema e tratamento mais rápido. O uso de reatores em processos foto-Fenton permite o estudo de sistemas homogêneos e heterogêneos. No entanto, segundo (Priyadarshini et al., 2022) os sistemas contínuos e homogêneos apresentam

desvantagens por necessitar grandes quantidades de sal de ferro, geração de lodo de ferro, trabalho em condições de baixo range de pH próximo a 2,5 – 3,0, demandando outras operações adicionais para a recuperação do ferro e o ajuste de pH. Por esses motivos, é importante o estudo de sistemas heterogêneos, uma vez que o uso de catalisadores sólidos à base de ferro podem ser utilizados por forma contínua por um maior período, além de permitir a aplicação do processo em maiores valores de pH (Rial; Ferreira 2021 e Saleh; Taufik 2019)

Os principais catalisadores empregados em processos Fenton são os óxidos de ferro, como a magnetita (Huang et al., 2017), a hematita (Araujo et al., 2011), maghemita imobilizada em grafeno (Hammad et al., 2021), outros materiais que podem ser usados como catalisador como  $\text{CuFeO}_2$  suportado em biocarvão (Xin et al., 2021), ferrihidrita modificado com vanadato de bismuto (Xu et al., 2017). No trabalho de Cardona et al. (2023) foi aplicado como suporte a argila mineral Montmorillonita com alumina e sintetizado o  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ .

## **1.2 Objetivos**

Neste primeiro capítulo, os objetivos foram o desenvolvimento de um catalisador imobilizado em telas de aço inox e aplicação em um reator solar de fluxo contínuo avaliado pela degradação do antibiótico cefalexina.

### **1.2.1 Objetivos específicos:**

- Avaliar a eletrodeposição da magnetita em tela de aço inox e a atividade catalítica do catalisador para a aplicação em reator solar em reação de foto-Fenton,
- Avaliar sua configuração (comprimento e aplicação em fluxo e em recirculação),
- Estudar os efeitos da vazão de alimentação no reator contínuo,
- Avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio
- Avaliar a eficiência do reator contínuo na degradação do antibiótico CEX pelo processo foto-Fenton heterogêneo sob radiação solar.

## 1.3 Materiais e Métodos

### 1.3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram cefalexina, Sigma-Aldrich; peróxido de hidrogênio, Synth, 29% (v/v); metanol para HPLC; Cloreto de Ferro (III) anidro, Hidroxilamina e Hidróxido de Sódio fornecidos pela Êxodo Científica  $\geq 97\%$ ; Ácido Sulfúrico, Synth 95 – 98%; Metavanadato de Amônio e 1,10 – ortofenantrolina fornecidos pela VETEC,  $\geq 99\%$ ; Ácido Acético para HPLC; Água ultrapura Milli-Q;

### 1.3.2 Eletrodeposição de óxido de Ferro

A magnetita foi sintetizado por eletrodeposição em procedimento descrito por (Jeon; Song; Hur, 2015) sendo eletrodepositado em tela de aço inoxidável 304, fio 0,39 mm e abertura de 0,54 mm. As telas foram cortadas em círculos de 7 cm de diâmetro e foi deixada uma alça na malha para ser conectada ao cabo do sistema de eletrodeposição, sem que houvesse contato com a solução. As telas foram lavadas três vezes com acetona, álcool isopropílico e água deionizada. Em cada etapa da lavagem, foram levadas ao ultrassom por 5 minutos em cada solvente, para que fossem retiradas todas as impurezas e gorduras da tela. Após a lavagem foram levadas à estufa a uma temperatura de 60 °C por 2 horas para completa secagem e foram pesadas.

A solução utilizada para a deposição continha 0,043 mol L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>, 15 mL de solução 1 mol L<sup>-1</sup> de trietanolamina (TEA) em água ultrapura para complexação dos íons ferro (III). Essa solução foi misturada a 85 mL de solução 2 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio preparada em água ultrapura. A solução resultante foi aquecida a 80 °C e mantida sob agitação magnética a 200 rpm. Segundo Jeon; Song; Hur, 2015, a eletrodeposição da magnetita ocorre em duas etapas, sendo a primeira é a redução do complexo de Fe (III)-TEA para Fe(II), e o Fe<sup>2+</sup> produzido reage com o complexo de ferro eletroquimicamente para a deposição da magnetita no substrato.

A cuba eletrolítica foi montada utilizando três eletrodos, o eletrodo de trabalho (tela de aço inox - SS), o eletrodo de referência (Ag/AgCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) e o contra eletrodo (placa de DSA - Dimensionally Stable Anodes). Inicialmente, foram realizados testes com o contra eletrodo de platina e com telas de 2 cm de diâmetro. No entanto, após a confecção

do reator, houve a necessidade de aumentar o tamanho da tela de aço inox para 7 cm de diâmetro (

Figura 1). Ao realizar o teste de eletrodeposição com as telas maiores, foi observado que o eletrodo de platina não possuía área suficiente para que a deposição fosse uniforme. Por esse motivo, o contra eletrodo de platina foi substituído pela placa de DSA, pois é um eletrodo já relatado na literatura por sua boa eficiência em outros sistemas, como oxidação de poluentes (Malpass et al. 2006) e em eletro-Fenton (Nakamura et al. 2019).

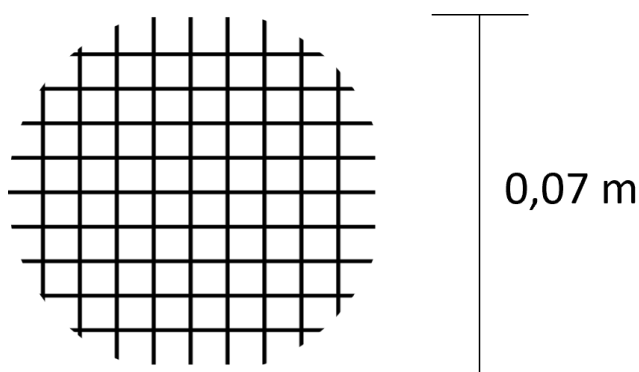


Figura 1. Dimensão da tela de aço inox (SS).

O sistema de eletrodeposição foi realizado por três períodos (15, 30, 45 min) para avaliar o melhor tempo para imobilização da magnetita no material. No entanto, para manter a homogeneidade e reprodutibilidade da deposição, foi fixada a carga de eletrodeposição nos valores de - 186, - 296 e - 462 C, correspondentes aos tempos de 15, 30 e 45 minutos, respectivamente. As telas foram analisadas por meio de difratometria de raios-X (DRX) pelo equipamento Smartlab SE, (Cu-K $\alpha$  = 1.54186 Å, faixa de 10 – 100°, 2 $\theta$ , velocidade 5° / min) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, Kratos Axis Supra+). O sistema XPS continha uma fonte dupla monocromática de Al/Ag com alta resolução energética (Al K $\alpha$  = 1486,6 eV e Ag L $\alpha$  = 2984,2 eV), foi também analisado através da técnica de MEV (microscopia eletrônica de varredura) usando Nova 200 Nanolab at 5 kV and 1.6 nA. As eletrodeposições foram feitas em colaboração com o grupo de eletroanalítica da Profa. Maria Valnice Boldrin, do Instituto de Química da Unesp.

### 1.3.3 Experimentos de Atividade Catalítica

A solução estoque de cefalexina (CEX)  $40 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada utilizando água ultrapura de um sistema Milli-Q (Millipore Direct-Q), deixada em agitação durante 12 horas. Solução  $1,00 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,10 \text{ mg}$  ( $2,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) foi preparada e utilizada nos experimentos de degradação.

Os experimentos preliminares de foto-Fenton foram realizados em um béquer de 250 mL em meio próximo à neutralidade, pH 5,5 – 6,0, utilizando duas lâmpadas de luz negra de 15 W cada (UVA), sob agitação magnética em posição horizontal dentro de uma caixa onde as lâmpadas foram posicionadas na parte superior (Figura 2). A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  foi utilizada e foram coletadas alíquotas de cerca de nos tempos 0, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos de experimento para cada condição de catalisador utilizado.

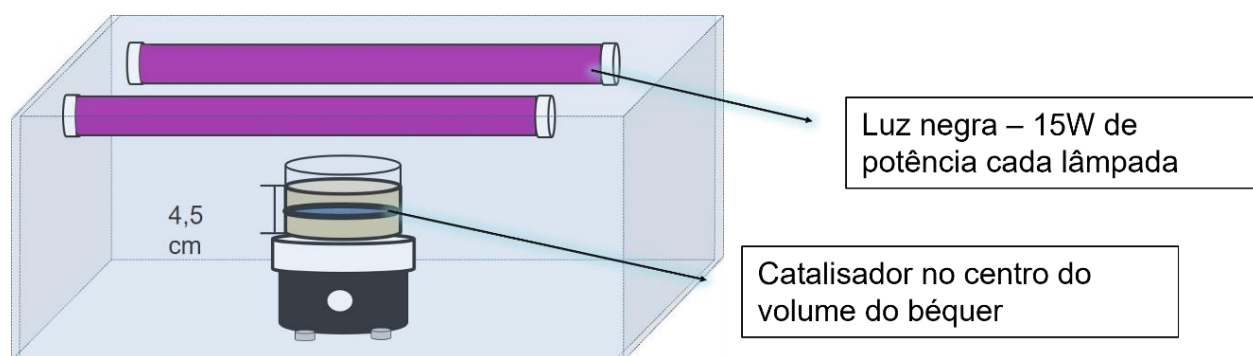


Figura 2. Sistema de Foto-Fenton em sistema heterogêneo aplicando tela de aço inox com magnetita imobilizada em 60 minutos de experimento. Condições Experimentais: Vol.: 250mL; [CEX]:  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH: 5,5.

### 1.3.4 Reator Solar

Optou-se por desenvolver um reator cilíndrico ao invés de retangular pela facilidade de manuseio e troca de telas de catalisador, além de que houve uma dificuldade de encontrar vidro em peça única para a confecção do reator retangular. Foi então montado um reator cilíndrico de processo contínuo de 0,075 m de diâmetro interno, 0,080 m de diâmetro externo e 0,30 m de comprimento sendo o volume total de 1,5 L, disposto em uma angulação de  $23^\circ$ , de modo a melhor direcionamento ao sol voltado para o norte.

A tela de aço inox com o catalisador depositado foi encaixada no cilindro com o auxílio de um bastão de vidro (Figura 3). Foi usada uma bomba peristáltica e um tubo de 36 mm de diâmetro para realizar o bombeamento de solução para o reator com fluxo ascendente. Durante o experimento foi utilizado o radiômetro modelo PMA 2100 Dual Radiômetro (Solar Light Co, Glenside, EUA) com sensor UVA (320-400 nm) posicionado horizontalmente para acompanhar a dose de irradiação à qual a solução foi exposta durante o experimento, medido em  $\text{kJ m}^{-2}$ .

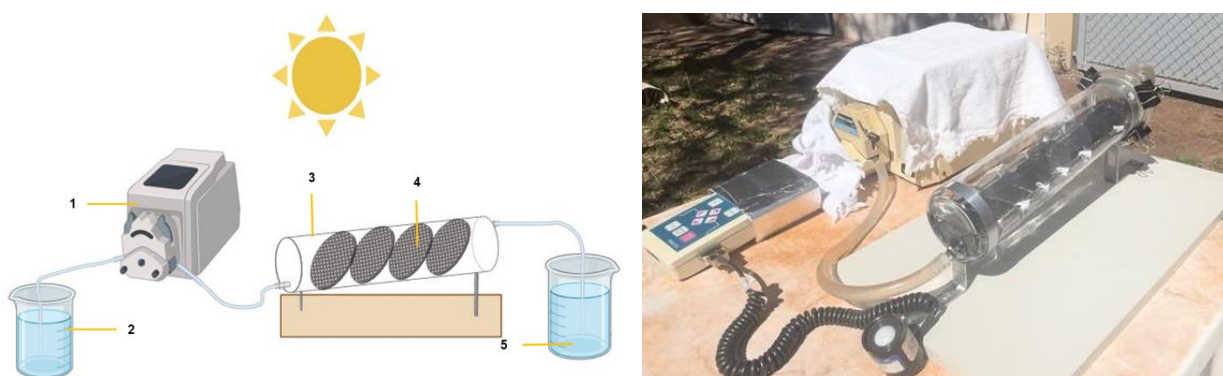


Figura 3. Sistema de Reator cilíndrico em passagem única e foto do reator, bomba peristáltica e radiômetro. NOTA: (1) Bomba Peristáltica; (2) Béquer com solução inicial; (3) Reator tubular de vidro; (4) Catalisador de magnetita eletrodepositada em tela de aço inox (5) Béquer com solução final após tratamento.

Os experimentos para avaliar a quantidade de telas de catalisador (4, 6 e 8 unidades), concentração de peróxido de hidrogênio ( $1, 5$  e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e vazão do reator ( $50, 100$  e  $250 \text{ mL min}^{-1}$ ) foram feitos com passagem única da solução, sendo os tempos de preenchimento total do reator de 30, 15 e 5 minutos, respectivamente. As alíquotas foram retiradas no início e no final, sendo a última retirada após 20% do tempo total de residência no reator, portanto nos tempos de 36, 18 e 6 minutos.

A degradação da CEX foi também avaliada em sistema com recirculação em vazão de  $200 \text{ mL min}^{-1}$ , concentração de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio e utilizando a quantidade de telas de catalisador de 4, 6 e 8 unidades, retirando alíquotas sempre nas mesmas doses de energia com os diferentes números de telas. Os experimentos foram realizados entre 10 e 13 horas, nos meses de abril, maio e junho.

### 1.3.5 Planejamento Fatorial

Para melhor avaliar as condições de quantidade de catalisador, vazão e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi utilizado um planejamento fatorial simples de  $2^k$ , com repetição dos experimentos centrais, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros estudados no planejamento fatorial  $2^k$ .

|                                                                              | Limite Inferior (-1) | Central (0) | Limite Superior (+1) |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|----------------------|
| <b>Vazão (<math>\text{mL min}^{-1}</math>)</b>                               | 50                   | 100         | 250                  |
| <b><math>[\text{H}_2\text{O}_2]</math> (<math>\text{mmol L}^{-1}</math>)</b> | 1                    | 5           | 10                   |
| <b>Número de telas</b>                                                       | 4                    | 6           | 8                    |

Foram realizados no total de 11 experimentos, sendo 8 experimentos do planejamento com os limites inferiores e superiores e 3 experimentos de ponto central, conforme mostra na Tabela 2.

Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial codificada.

| Experimentos | Vazão | $[\text{H}_2\text{O}_2]$ | Número de telas |
|--------------|-------|--------------------------|-----------------|
| <b>1</b>     | -1    | -1                       | -1              |
| <b>2</b>     | 1     | -1                       | -1              |
| <b>3</b>     | -1    | 1                        | -1              |
| <b>4</b>     | 1     | 1                        | -1              |
| <b>5</b>     | -1    | -1                       | 1               |
| <b>6</b>     | 1     | -1                       | 1               |
| <b>7</b>     | -1    | 1                        | 1               |
| <b>8</b>     | 1     | 1                        | 1               |
| <b>9</b>     | 0     | 0                        | 0               |
| <b>10</b>    | 0     | 0                        | 0               |
| <b>11</b>    | 0     | 0                        | 0               |



### **1.3.6 Coleta de Efluente**

Para estudo do efeito da matriz na cinética de degradação dos antibióticos foi realizada uma coleta do efluente da Estação de Tratamento de Esgotos de Gavião Peixoto em junho de 2024. O tratamento de efluentes da estação de Gavião Peixoto baseia-se em reatores de tratamento de sedimentação e biológico. O efluente foi coletado no final dos tratamentos, em frasco de vidro âmbar e mantido refrigerado até a chegada no laboratório, quando foi filtrado com papel filtro qualitativo para remover sólidos suspensos, e posteriormente armazenado por um máximo de 5 dias a 4 °C até a realização dos experimentos de degradação.

### **1.3.7 Determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual e ferro solúvel**

Foi realizado o monitoramento da decomposição do peróxido de hidrogênio durante processo de degradação por meio de uma reação entre metavanadato de amônio e peróxido de hidrogênio, formando peroxovanádio com máximo de absorção em 450 nm (Nogueira; Oliveira; Paterlini, 2005). Os valores de absorbância foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UVmini-1240, sendo realizadas análises em alíquotas que foram retiradas em diferentes intervalos de tempo durante aplicação do processo Fenton heterogêneo e no início e final nos experimentos de passagem única. Essa análise é extremamente importante por fornecer um parâmetro sobre o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com finalidade de otimizar o processo.

A concentração de ferro solúvel total foi determinada espectrofotometricamente utilizando 1,10-fenantrolina ( $\lambda = 510$  nm) após adição de hidroxilamina para redução de Fe<sup>3+</sup> (Baird; Bridgewater, 2017). A determinação de íons Fe eventualmente lixiviados é importante para avaliar a estabilidade do catalisador durante o processo, bem como para avaliar a contribuição da reação em meio homogêneo e a viabilidade do descarte dos resíduos tratados de acordo com a legislação ambiental vigente (15 mg L<sup>-1</sup>, Conama 357).

### **1.3.8 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)**

A concentração de cefalexina durante a degradação foi monitorada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência em instrumento Shimadzu LC-20AT equipado com um detector de arranjo de fotodiodos (SPD-M20A). Foi utilizada uma coluna Kinetex Core-Shell C18 (150 mm x 4,6 mm, 5  $\mu$ m; Phenomenex) a uma temperatura de 40 °C. A fase móvel consiste em solução 1% de ácido acético:metanol (90:10 v/v) com eluição isocrática a uma vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup>. O volume de injeção utilizado foi de 40  $\mu$ L e a detecção foi fixada em 260 nm (Lima; Nogueira, 2021). Nestas condições, o tempo de retenção de CEX foi de 5,8 min, e o tempo de corrido foi de 10 minutos.

## **1.4 Resultados e Discussão**

### **1.4.1 Eletrodeposição**

Foi possível verificar que as deposições de óxido de ferro nas diferentes cargas foram homogêneas conforme pode ser observado na Figura 4. As eletrodeposições foram realizadas reutilizando a solução em 3 ciclos, portanto foram feitas 3 telas em cada solução.

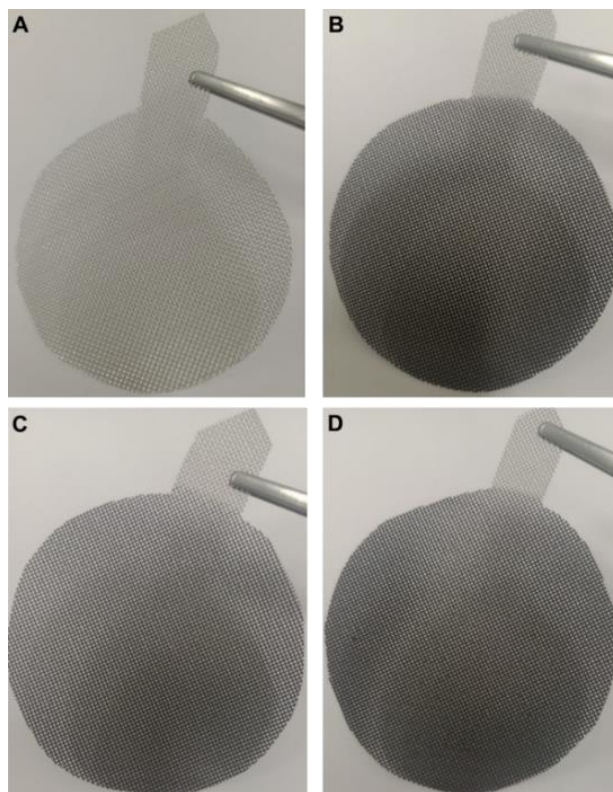


Figura 4. Tela de aço inox sem magnetita (A); Tela de aço inox com oxido de ferro eletrodepositada a: - 186 C (B); - 296 C (C); - 462 C (D).

Ao analisarmos a massa eletrodepositada (Tabela 3) foi possível verificar que a condição de maior carga (-462 C) resultou em maior massa depositada, com um desvio padrão relativo de 43%. A menor carga (-186 C) resultou em menor massa depositada sendo seu desvio correspondente a 54%, enquanto a carga de -286 C apresentou menor desvio (41%).

Tabela 3: Massas de magnetita eletrodepositadas em diferentes cargas

| <b><i>Carga<br/>(Coulombs)</i></b> | <b><i>Massa média<br/>depositada (g)</i></b> | <b><i>Desvio Padrão<br/>(DP)</i></b> | <b><i>DP relativo (%)</i></b> | <b><i>n</i></b> |
|------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| <b>-186</b>                        | 0,2181                                       | 0,1167                               | 54                            | 6               |
| <b>-296</b>                        | 0,3472                                       | 0,1415                               | 41                            | 6               |
| <b>-462</b>                        | 0,7648                                       | 0,3261                               | 43                            | 6               |

Observa-se que apesar de fixar a carga de deposição ao invés do tempo de deposição, os desvios das massas depositadas ainda foram elevados, maiores que 40% e, se fez necessário então modificar a deposição para diminuir a variação da massa em cada deposição. Considerando que as deposições foram feitas com a mesma solução contendo sal de ferro e trietanolamina, foi feita uma comparação com deposição utilizando de nova solução. Na verificação da reutilização da solução de eletrodeposição, as telas preparadas em uma solução nova receberam a denominação “A”, sendo que as telas de denominação “B” foram as telas preparadas em uma solução já utilizada uma vez para eletrodeposição de magnetita, todas na condição de -296 C. Em ambos os casos, as telas foram posteriormente lavadas e levadas à estufa a uma temperatura de 60 °C por 12 horas e após esfriarem, foram pesadas (Tabela 4).

Tabela 4: Massas obtidas na eletrodeposição sem (A) e com (B) reutilização da solução de eletrodeposição

| <b>Solução de deposição</b> | <b>Massa média depositada (g)</b> | <b>Desvio padrão</b> | <b>Desvio relativo (%)</b> | <b>n</b> |
|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|----------|
| <b>A</b>                    | 0,2889                            | 0,0270               | 9,36                       | 12       |
| <b>B</b>                    | 0,3611                            | 0,0471               | 13,04                      | 12       |

Foi realizado teste T-student para verificar se há diferença significativa (95% de confiança) entre as massas depositadas nas telas A e B. Observou-se que a reutilização da solução para a eletrodeposição de magnetita (B) possui maior desvio relativo (13,04%) em comparação a A (9,36%) e que essa diferença não é significativa, portanto, pode ser utilizada a solução somente em duas eletrodeposições

O espectro de Fe 2p de XPS da tela com óxido de ferro eletrodepositado por 30 minutos, apresentou os picos de ferro II (FeO) e ferro III (FeOOH e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) característicos da magnetita (Figura 5). Os espectros de O 1s mostraram as ligações de ferro e oxigênio. Também foi encontrado carbono, cerca de 60% (anexo), provavelmente proveniente de resíduos da trietanolamina utilizada no método de eletrodeposição. Das espécies de ferro foram em média (2 amostras iniciais) 20% de FeO, 31% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 30% de FeOOH, portanto há maior porcentagem de espécies de ferro III, encontrado na magnetita.

Das ligações de oxigênio presente somente 12% é referente a ligação de oxigênio com o ferro, 88% se referem a ligação de oxigênio com o carbono.

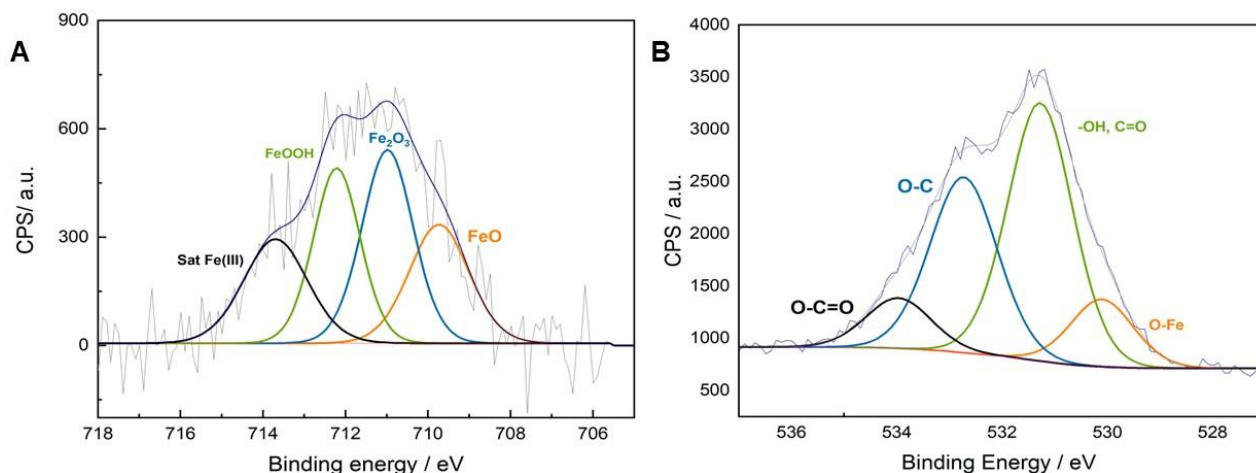


Figura 5. Espectros de XPS de Fe 2p (A) e O 1s (B) da tela com óxido de ferro eletrodepositado por 30 minutos.

As análises por DRX foram feitas para as telas obtidas após eletrodeposição de ferro com cada carga com a finalidade de verificar a fase de óxido de ferro formado na superfície do material (Figura 6).

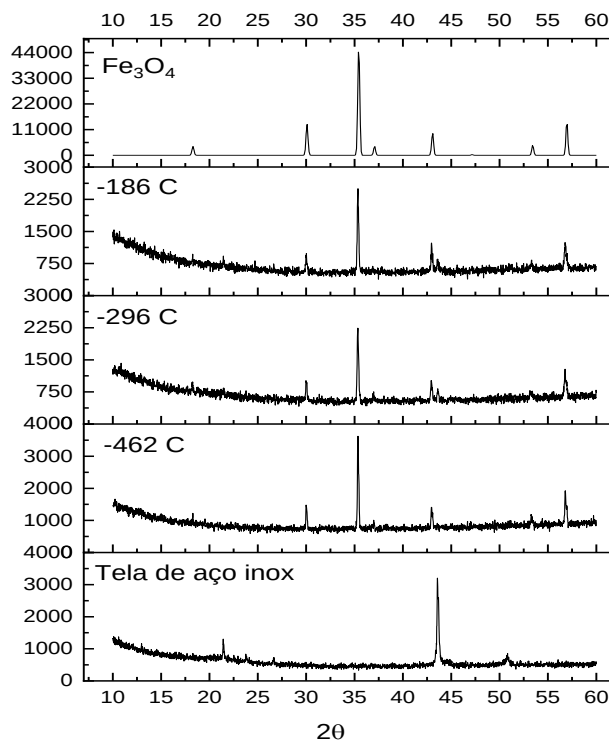


Figura 6. Difratoograma de Raio-X (DRX) da tela de aço inox sem deposição e das telas com óxido de ferro eletrodepositado em diferentes cargas.

Ao analisar o DRX é possível verificar que as telas obtidas apresentam os picos característicos de magnetita( carta 861358), e ao comparar com o difratograma da tela sem deposição é possível averiguar que o material eletrodepositado cobre totalmente a tela, uma vez que não foram observados os picos característicos da tela de aço inox.

As imagens de MEV da tela de aço inox limpa e da tela de aço inox após 30 min de eletrodeposição (Figura 7), mostram o óxido de ferro depositado. Apesar de uma fina camada na imagem, exibe a mesma morfologia descrita por (Jeon; Song; Hur, 2015).

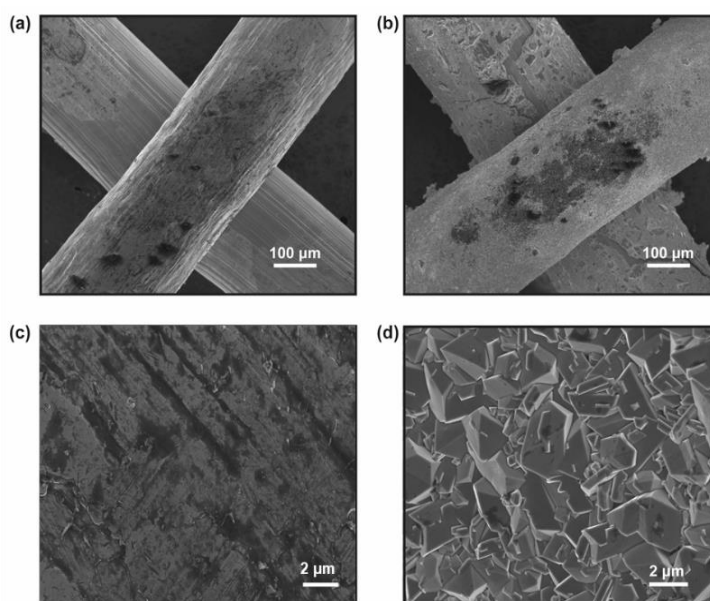


Figura 7. Imagens FE-SEM de magnetita eletrodepositada na tela de aço inox aplicada -1,05 V. (a) e (c) tela de aço inox sem eletrodeposição e (b) e (d) magnetita eletrodepositada em tela de aço inox.

#### 1.4.2 Método Analítico

Montou-se a curva analítica com a finalidade de quantificar cromatograficamente a cefalexina no decorrer da aplicação do processo foto-Fenton (Figura 8), sendo possível calcular o limite de quantificação (LQ) e o limite de detecção (LD) de acordo com as equações 3 e 4, respectivamente (Tabela 5).

$$LD = (3 s) / S \quad (3)$$

$$LQ = (10 s) / S \quad (4)$$

sendo  $s$  a estimativa do desvio padrão do intercepto e  $S$  é a inclinação da curva analítica.

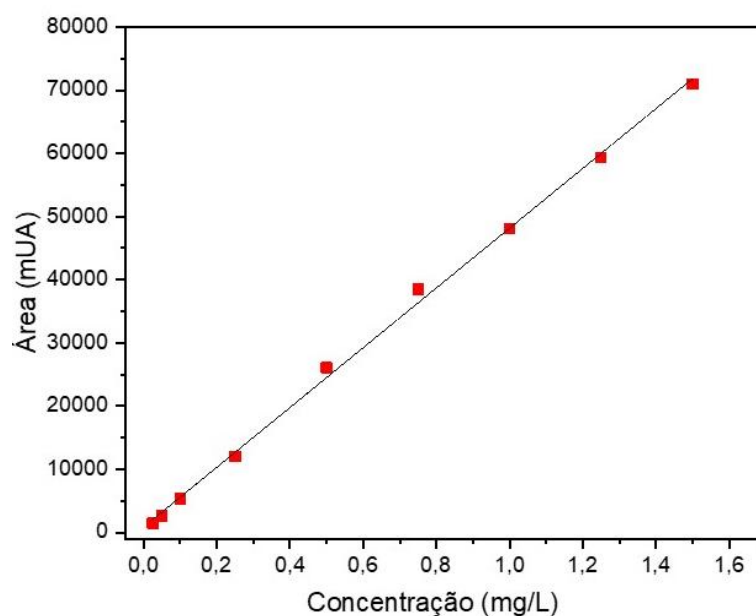


Figura 8. Curva analítica para o fármaco CEX em água a pH=6,0.

A Tabela 5: Parâmetros da curva analítica para CEX. mostra os valores obtidos para LD e LQ, coeficiente de correlação linear ( $r$ ), a equação da reta e a faixa linear utilizada na curva analítica.

Tabela 5: Parâmetros da curva analítica para CEX.

| Equação da reta     | Faixa Linear (mg L <sup>-1</sup> ) | r <sup>2</sup> | LD (mg L <sup>-1</sup> ) | LQ (mg L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|------------------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| Y = 47320x + 859,08 | 0,084 – 1,5                        | 0,9982         | 0,025                    | 0,084                    |



### **1.4.3 Degradação de CEX por processo Fenton e foto-Fenton**

Avaliou-se a aplicação das telas com magnetita eletrodepositada nas diferentes condições citadas na degradação de CEX para verificar a eficiência do catalisador em processo Fenton e foto-Fenton heterogêneo.

Os experimentos preliminares foram realizados em um béquer de 250 mL, em meio próximo à neutralidade, pH 5,5 – 6,0, conforme mencionado anteriormente (Figura 2). A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 5 mmol  $\text{L}^{-1}$  foi utilizada e foram coletadas alíquotas nos tempos 0, 10, 20, 30, 45 e 60 min de experimento para cada condição de catalisador utilizado.

Nos experimentos de Fenton, as condições utilizadas foram similares, porém no escuro, sendo em ambos os processos avaliados o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Foi possível verificar que no processo Fenton, a condição de -186 Coulombs (C) não apresentou bom desempenho como as outras condições, sendo as de - 296 C e - 462 C com desempenho similar. No entanto, com a tela obtida com aplicação de - 296 C foi atingido 95,8% de degradação da CEX em 60 min, enquanto a tela de condição - 462 C apresentou 87,9%. O consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após 60 min nas três condições de catalisador estudado foi baixo, sendo 5% para a condição de -462 C, 10% para a condição de - 296 C e 6% para a condição de -186 C (Figura 9).

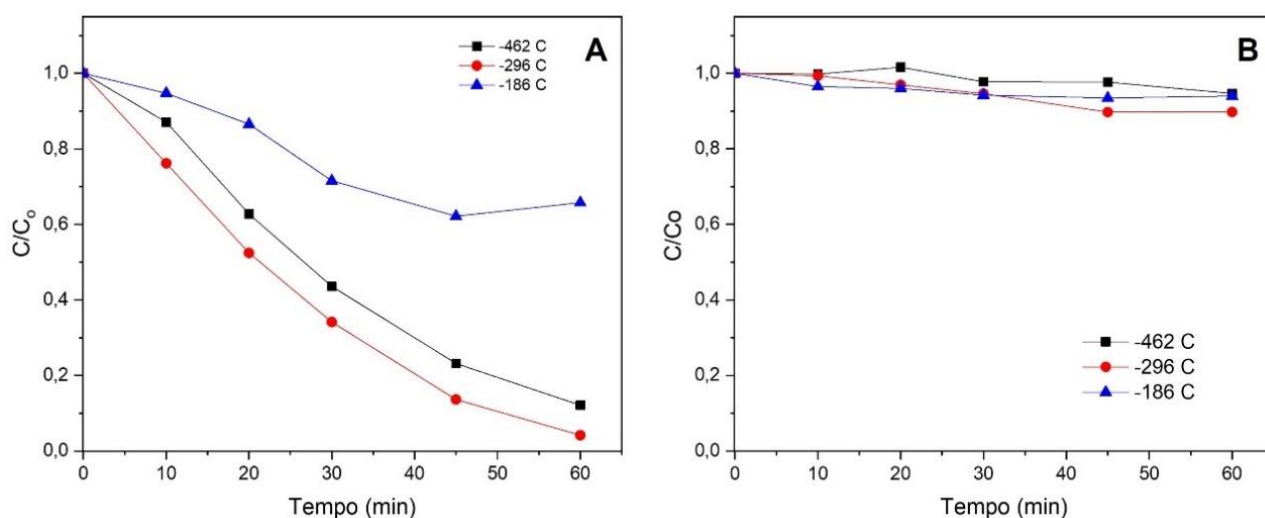


Figura 9. (A) Degradação de cefalexina por processo Fenton no escuro com telas com magnetita depositada em cargas diferentes; (B) Consumo de peróxido de hidrogênio em béquer na caixa. Condições experimentais: [CEX]: 1,00 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 5,00 mmol L<sup>-1</sup>; pH: 6,0. Massa Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 0,7103 g (- 462 C); 0,2929 g (- 296 C); 0,2964 g (- 186 C).

No processo foto-Fenton podemos observar que a tela de carga -186 C apresentou maior degradação quando comparado ao processo Fenton, 79,6% de degradação da CEX no processo foto-Fenton. Apesar de com os catalisadores de condições - 296 C e - 462 C a concentração de CEX atingir valores abaixo do limite de detecção em 60 min de experimento, é possível verificar que o catalisador de carga intermediária (- 296 C) apresentou melhor desempenho, uma vez que no tempo de 45 min de experimento havia degradado 96,5% da CEX, enquanto a condição de maior carga resultou em 87,7% de degradação de CEX.

O consumo de peróxido de hidrogênio foi bastante similar e não ultrapassou 10%, sendo 7,2%, 5,8% e 6,5% para as condições de -182 C, -296 C e -462 C, respectivamente (

Figura 10).

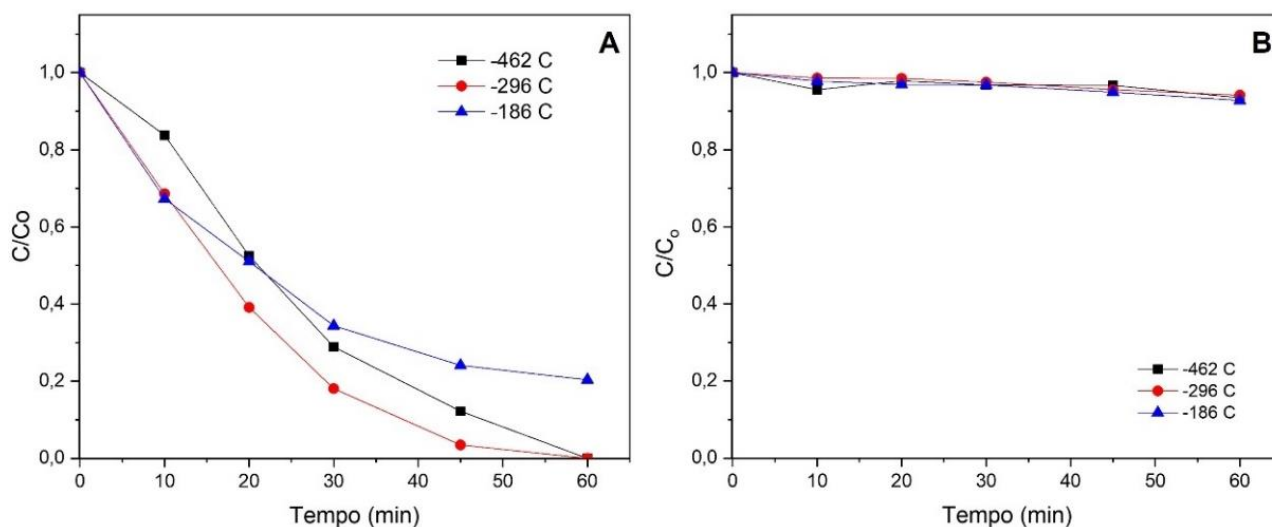


Figura 10. (A) Degradação da cefalexina por processo foto-Fenton sob irradiação UVA com aplicação de tela de aço inox com eletrodeposição de magnetita em cargas diferentes; (B) Consumo de peróxido de hidrogênio no experimento de foto-Fenton em béquer na caixa com lâmpadas. Condições experimentais: [CEX]: 1,00 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 5,00 mmol L<sup>-1</sup>; pH: 6,0; Massas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 0,7555 g (- 462 C); 0,4336 g (-296 C); 0,1858 g (- 186 C).

Com a finalidade de avaliar a interação da tela de aço inox sem a magnetita eletrodepositada e da fotólise do peróxido de hidrogênio na degradação da CEX, foram realizados os respectivos experimentos controle do sistema com irradiação UV, sendo que o processo de fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi responsável por 28,7% de degradação de CEX enquanto que a tela sem magnetita resultou em 35,3% de degradação de CEX após 60 min na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sob irradiação (Figura 11). Portanto é possível observar que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV apresentou baixa contribuição, uma vez que com a magnetita foi possível degradar totalmente em 60 min. Observa-se no entanto, uma contribuição maior da placa limpa (35%) ou seja, a placa tem um efeito na decomposição de peróxido e degradação de CEX, demonstrando que a tela é ativa no processo foto-Fenton, provavelmente devido aos metais presentes, como Fe e Cr. No entanto, a degradação obtida com a tela com magnetita é superior, além de que não é esperado que com o recobrimento com magnetita haja interação da tela de aço inox com o peróxido de hidrogênio. Portanto, podemos concluir que a magnetita eletrodepositada é responsável pela degradação do fármaco e a redução da cinética de degradação.

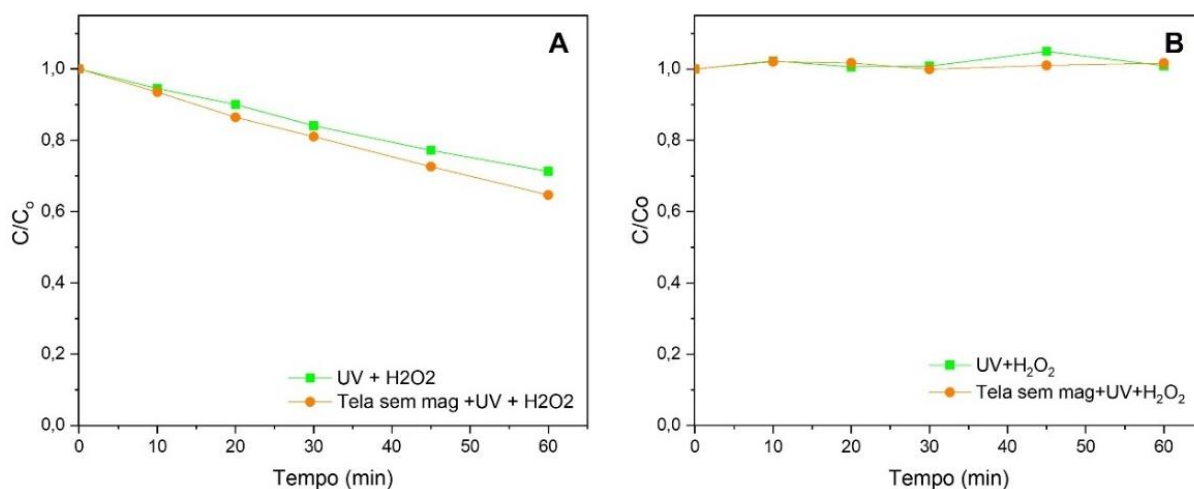


Figura 11. (A) Degradação da cefalexina por UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e por tela de aço inox sem magnetita eletrodepositada; (B) Consumo de peróxido de hidrogênio em béquer na caixa com lâmpada. Condições experimentais: [CEX]: 1,00 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 5,00 mmol L<sup>-1</sup>; pH:5,5.

Das condições estudadas podemos verificar que a condição de carga - 296 C apresentou melhor desempenho nos processos Fenton e foto-Fenton na degradação da cefalexina. No entanto, considerando que o desvio de massa foi superior a 41% na deposição da magnetita na tela nas três diferentes cargas, antes da padronização de reutilização. Por esse motivo, calculou-se a massa de CEX degradada por massa de magnetita depositada na tela (Figura 12).

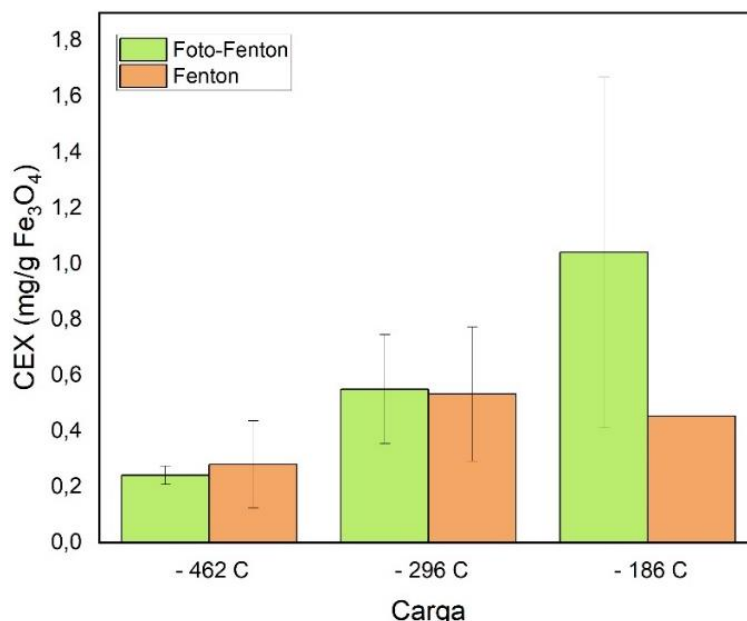


Figura 12. Remoção de Cefalexina normalizada pela massa de magnetita eletrodepositada nas cargas de -462, -296 e -186 C utilizadas em experimentos nos processos Fenton e foto-Fenton em experimentos de 60 minutos em béquer na caixa com lâmpada.

Foi possível observar que considerando a relação mássica, a tela obtida com aplicação de -186 C apresentou maior eficiência de degradação de CEX por massa de magnetita depositada, mas com um desvio muito grande (superior a 50%). Com a maior carga, observa-se uma baixa degradação de CEX por massa de magnetita, provavelmente devido à maior massa não implicar em maior superfície para a reação. Considerando que a tela obtida com a deposição a -296 C foi a que apresentou degradação semelhante à de menor carga e com menor desvio, esta condição foi escolhida pois apresentou bom resultado de degradação e considerando a relação mássica de CEX degradada e magnetita depositada.

Ao realizar duas eletrodeposições novamente na condição de carga -296 C, utilizando a mesma solução, foi possível observar uma diminuição do desvio para 10%, portanto este procedimento foi adotado para preparar as telas para aplicar no reator.

#### 1.4.4 Degradação de CEX sob luz solar com recirculação

Os experimentos com recirculação da solução no reator foram realizados utilizando 3 L de uma solução de CEX na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,5, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  na vazão de  $200 \text{ mL min}^{-1}$  sob irradiação solar. Durante o primeiro experimento, o sistema foi exposto ao sol por duas horas com amostras inicialmente coletadas nos tempos de 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min e a dose de energia monitorada. Nos experimentos subsequentes as amostras foram coletadas na mesma dose de energia para permitir melhor comparação dos resultados sob luz solar em diferentes condições, como o número de telas (4, 6 e 8). As doses de energia em que foram coletadas as amostras foram 0, 13, 29, 44, 68, 90, 118, 158  $\text{kJ/m}^2$  respectivamente.

Observou-se que a degradação alcançada foi de aproximadamente 97% de, com 4, 6 ou 8 telas aplicadas (SS – tela de aço inox), indicando que a quantidade de catalisador não foi significativa para alterar a cinética de degradação (Figura 13).

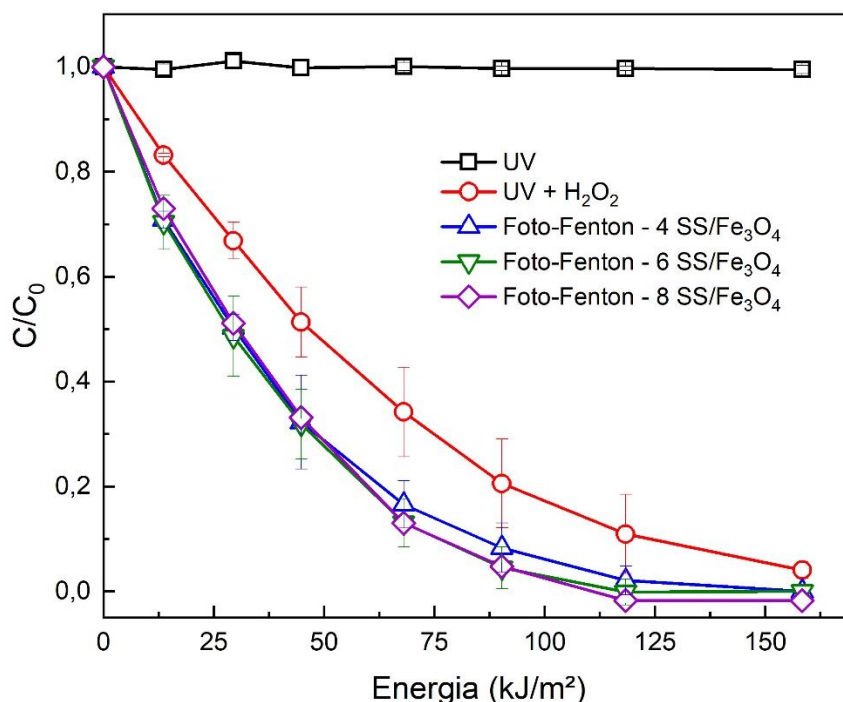


Figura 13. Degradação de cefalexina por foto-Fenton solar com aplicação de telas aço inoxidável com magnetita eletrodeposição; Condições experimentais: [CEX]:  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ ; [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]:  $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH: 5,5; Vazão:  $200 \text{ mL min}^{-1}$  em sistema com recirculação.

Na ausência de tela (experimento UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a cefalexina foi removida a uma dose de energia de 158 kJ m<sup>-2</sup>. No entanto, quando o catalisador foi aplicado, foi possível verificar que a cinética de remoção do CEX foi melhor, atingindo 97% com uma dose mais baixa de energia (120 kJ m<sup>-2</sup>), denotando a importância do catalisador aplicado na cinética de degradação da cefalexina em comparação com o experimento UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Outra observação foi a degradação de CEX do experimento de fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> exposto ao sol, em comparação ao mesmo experimento realizado na lâmpada UV, que apresentou 29% de degradação (Figura 11). Provavelmente, ocorreu degradação na presença da lâmpada UV devido ao comprimento de onda emitido pela lâmpada abaixo de 400nm, enquanto a luz solar emite em todo o comprimento de onda.

#### **1.4.5 Degradação de CEX sob luz solar sem recirculação**

Os experimentos realizados com passagem única permitiram avaliar três variáveis independentes: número de telas, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e vazão de alimentação do reator, sendo a degradação do fármaco a variável dependente. Os resultados foram analisados pelo software *statistica*, de acordo com a Tabela 6 , sendo utilizadas as mesmas telas para os experimentos de 4, 6 e 8 telas.

Tabela 6: Tabela decodificada e a degradação de CEX

| Experimentos | Vazão<br>(mL min <sup>-1</sup> ) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]<br>(mmol L <sup>-1</sup> ) | Nº. telas | Degradação<br>(%) |
|--------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------|-------------------|
| 1            | 50                               | 1                                                           | 4         | 57                |
| 2            | 50                               | 1                                                           | 8         | 50                |
| 3            | 50                               | 10                                                          | 4         | 85                |
| 4            | 50                               | 10                                                          | 8         | 94                |
| 5            | 250                              | 1                                                           | 4         | 4                 |
| 6            | 250                              | 1                                                           | 8         | 9                 |
| 7            | 250                              | 10                                                          | 4         | 18                |
| 8            | 250                              | 10                                                          | 8         | 44                |
| 9            | 100                              | 5                                                           | 6         | 57                |
| 10           | 100                              | 5                                                           | 6         | 49                |
| 11           | 100                              | 5                                                           | 6         | 50                |

A dose de energia acumulada foi monitorada durante os experimentos e está relacionado ao tempo de exposição do reator ao sol e à vazão aplicada. Na Tabela 7 apresenta a relação da vazão aplicada e o tempo para preenchimento completo, sendo a dose de energia do experimento relacionada ao tempo de preenchimento, sendo as vazões de 50, 100 e 250 mL min<sup>-1</sup> relacionadas aos tempos de 30, 15 e 6 minutos respectivamente, sendo a dose média de energia 51,046; 26,335 e 10,646 kJ m<sup>-2</sup> respectivamente.



Tabela 7: Média de dose de energia em função da vazão e tempo de residência

| Vazão (mL min <sup>-1</sup> ) | Média da dose de energia<br>(kJ m <sup>-2</sup> ) | Tempo de<br>Residência (min) | n |
|-------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------|---|
| 50                            | 51,046                                            | 30                           | 4 |
| 100                           | 26,335                                            | 15                           | 4 |
| 250                           | 10,646                                            | 6                            | 4 |

Pelo gráfico de Pareto (Figura 14) foi possível concluir que as variáveis que apresentaram resultados significativos na degradação da CEX foram a vazão, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e a interação do n°. de telas com a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

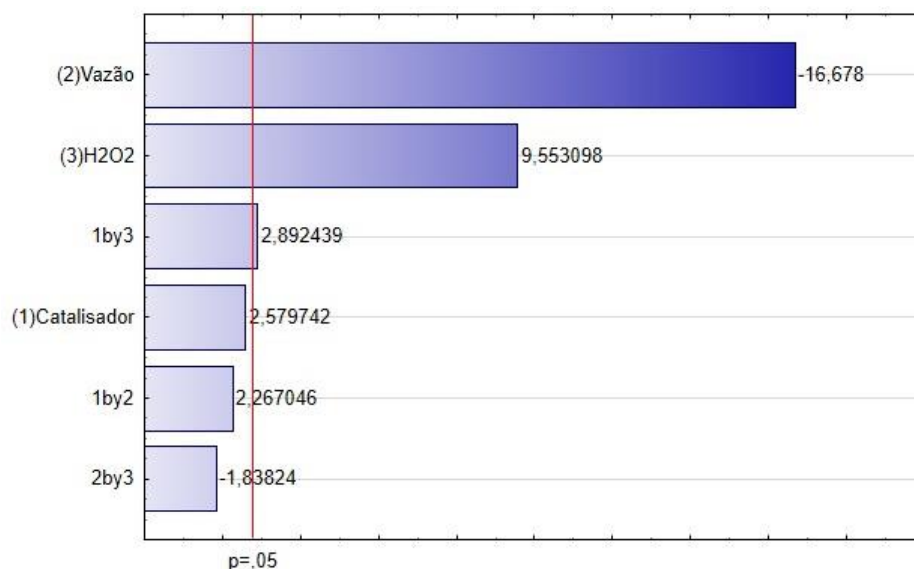


Figura 14. Gráfico de Pareto das variáveis estudadas e a interação entre as variáveis.

A vazão foi a variável que apresentou maior significância, sendo essa de valor negativo, portanto, a melhor vazão aplicada foi a do limite inferior de 50 mL min<sup>-1</sup>, sendo que menores valores de vazão poderão apresentar melhores resultados, uma vez que a solução será exposta à luz solar por mais tempo. Já a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apresentou significância em um valor positivo, portanto no limite superior (+1) de 10 mmol L<sup>-1</sup> isso significa que a concentração de peróxido de hidrogênio não está no valor máximo, uma

vez que quando há excesso do reagente, há diminuição da eficiência na degradação do contaminante, conforme relatado por Ramirez et al. (2007) em que experimentos de Fenton heterogêneo com concentração entre 3 e 48 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentaram maior cinética de degradação até 24 mmol L<sup>-1</sup>. No entanto, a cinética de degradação diminui em 48 mmol L<sup>-1</sup>. Similar ao trabalho relatado por Lojo-López et al. (2021), em que 10 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou menor degradação do que 5 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, demonstrando que o excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reage com o radical hidroxila gerando espécies menos reativas, como HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, e essas espécies podem gerar reação competitiva com o radical hidroxila gerando água e oxigênio (Catalkaya; Kargi, 2009).

Outra variável que apresentou significância, porém pequena, foi a relação do nº de telas de catalisador e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em valor positivo, portanto a interação de maior quantidade de telas com a máxima concentração de peróxido de hidrogênio, promoverá maior taxa de remoção, devido a interação de ferro presente no catalisador e a maior disponibilidade de peróxido de hidrogênio para reagir e formar o radical hidroxila.

A análise de superfície de resposta mostra a interação entre a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a vazão (Figura 15 A) demonstrando a maior remoção do antibiótico no valor mínimo da vazão e valor máximo do peróxido de hidrogênio, e entre a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a quantidade de catalisador (Figura 15 B), confirmando o que foi apresentado na Figura 14.

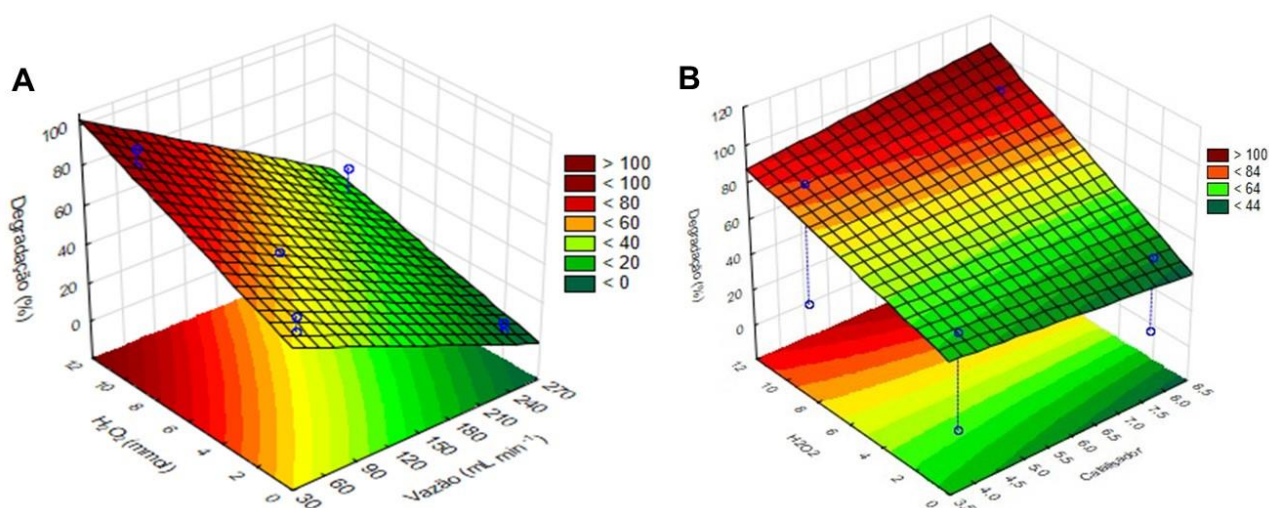


Figura 15. Superfície de Resposta na análise de degradação de Cefalexina de acordo com (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Vazão e (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Catalisador.

Depois das análises de superfície de resposta, foram realizados os experimentos de foto-Fenton em passagem única nas condições de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $50 \text{ mL min}^{-1}$  de vazão, variando o número de telas do catalisador em 4, 6 e 8 telas, uma vez que somente a variável “catalisador” não apresentou significância no modelo aplicado. Porém, sua interação com o valor máximo de peróxido de hidrogênio foi significativo, pois a remoção de CEX foi de 84, 80 e 90% utilizando 4, 6 e 8 telas, respectivamente (Figura 16).

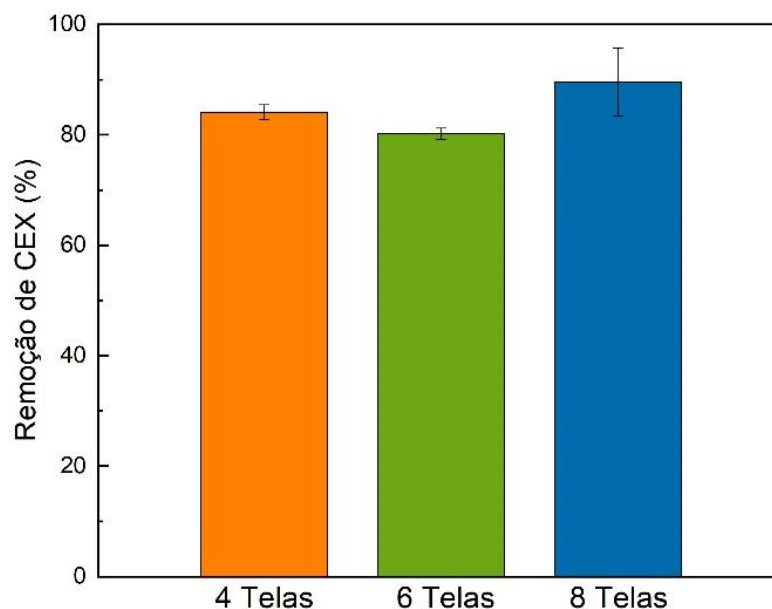


Figura 16. Percentual de remoção de CEX em sistema de foto-Fenton solar heterogêneo de passagem contínua variando a quantidade de telas de magnetita eletrodepositada. Condição Experimental:  $[\text{CEX}] : 1,00 \text{ mg L}^{-1}$ , Vazão:  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] : 10 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Sabendo que o modelo apresentou maior significância para os parâmetros de peróxido de hidrogênio e a vazão, os experimentos controles de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  e de fotólise de CEX foram feitos nas vazões de 50, 100 e  $250 \text{ mL min}^{-1}$  e concentração de 1, 5 e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  (Figura 17).

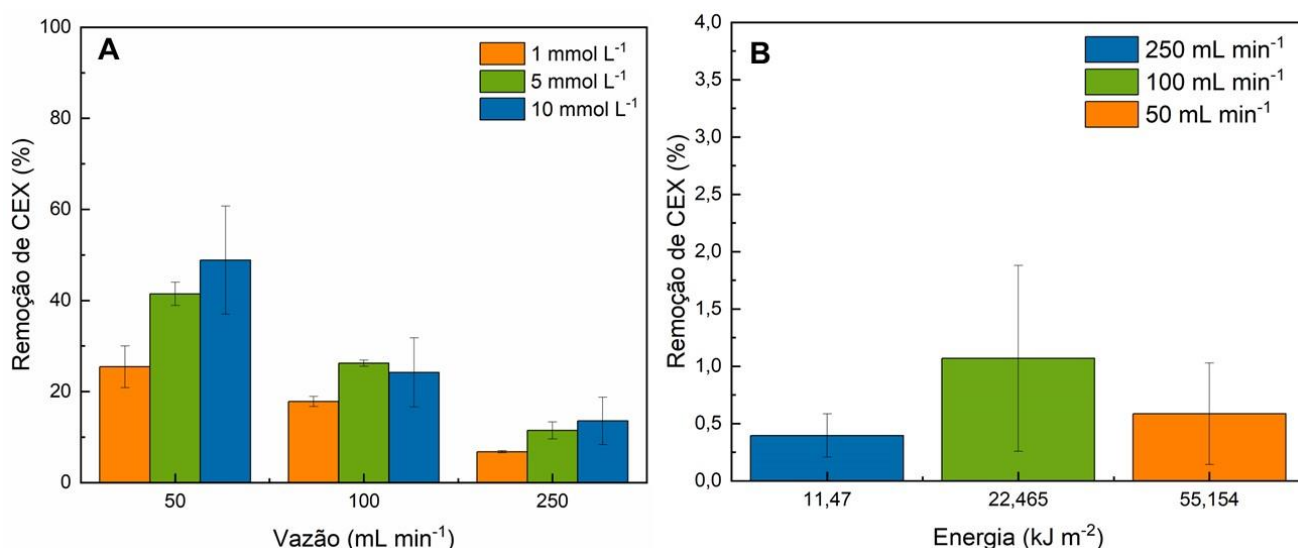


Figura 17. Experimento controle UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (A) e Experimento controle de fotólise em relação à irradiância média (B). Condições Experimentais: [CEX]: 1,00 mg L<sup>-1</sup> (n= 3).

No experimento de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi possível verificar que em alta vazão, a degradação da CEX foi inferior a 20% nas três diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na vazão intermediária, não ultrapassou 30% de remoção, no entanto, na vazão mínima, houve 50% de degradação na máxima concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enquanto para 5 e 1 mM de peróxido de hidrogênio foi observado 40% e 25% de remoção, respectivamente. No entanto, somente 1% de remoção do antibiótico por fotólise sob luz solar nas três vazões avaliadas (Figura 17 B). Portanto, apesar de 50% de remoção nas condições otimizadas, é possível afirmar que há contribuição do catalisador no sistema em 40% uma vez que a cinética de degradação com catalisador é menor, por isso pode se afirmar que o catalisador potencializa o sistema, ocorrendo reações Fenton.

Foi determinada a concentração de ferro solúvel total a fim de verificar se houve lixiviação de ferro, uma vez que o ferro solúvel participa da degradação via Fenton homogêneo, porém a concentração de ferro determinada estava abaixo do limite de detecção (1,25 μmol L<sup>-1</sup>).

#### 1.4.6 Degradação de CEX em efluente de estação de tratamento de esgotos

Após filtrado, o efluente foi enriquecido com  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$  do fármaco Cefalexina. Os experimentos foram realizados em vazão contínua de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 8 telas de catalisador.

Os experimentos em efluente foram realizados no mês de julho, no período das 11 às 13 horas. Apesar dos experimentos em água ultrapura terem sido realizados no mesmo horário do dia que os em efluente, foram realizados no mês de abril, o que proporcionou maior dose de energia média ( $49,448 \text{ kJ m}^{-2}$ ) na mesma vazão, em comparação aos experimentos realizados em efluente ( $36,538 \text{ kJ m}^{-2}$ ), conforme demonstrado na

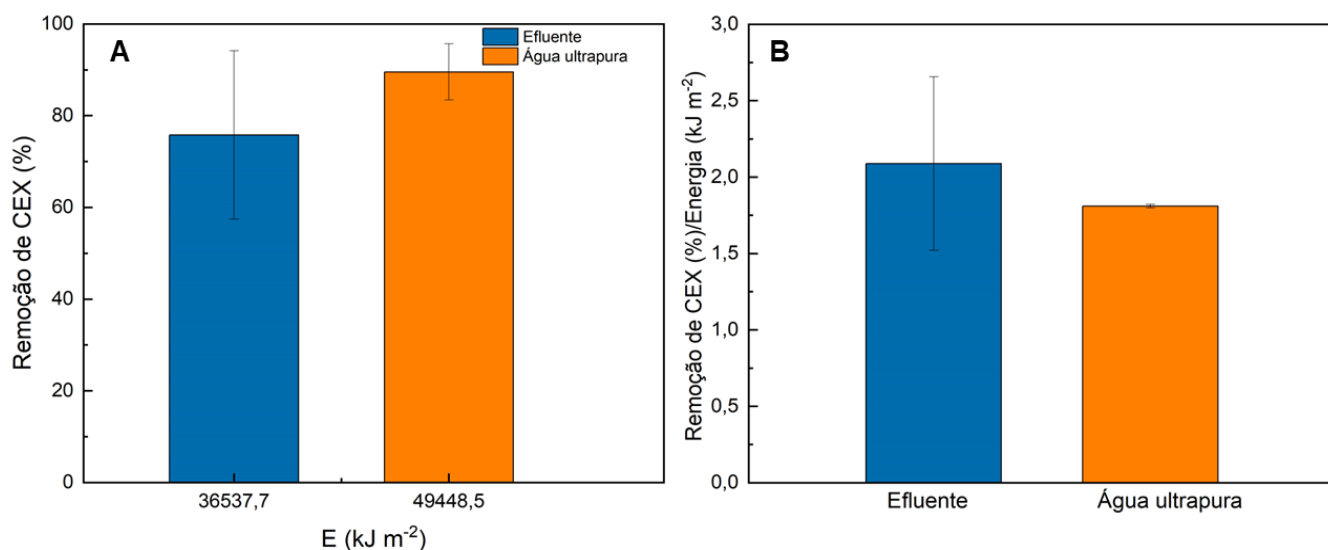


Figura 18 A. No entanto, os parâmetros mais influentes na degradação do antibiótico são a vazão e a concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 14).

Foi possível verificar que a complexidade da matriz utilizada afetou a degradação de CEX, sendo em água ultrapura 90% e em efluente 76%. No entanto, ao realizar análise através do T-Student (95% de confiança) foi verificado que essa diferença, devido os seus desvios, não são significativos.

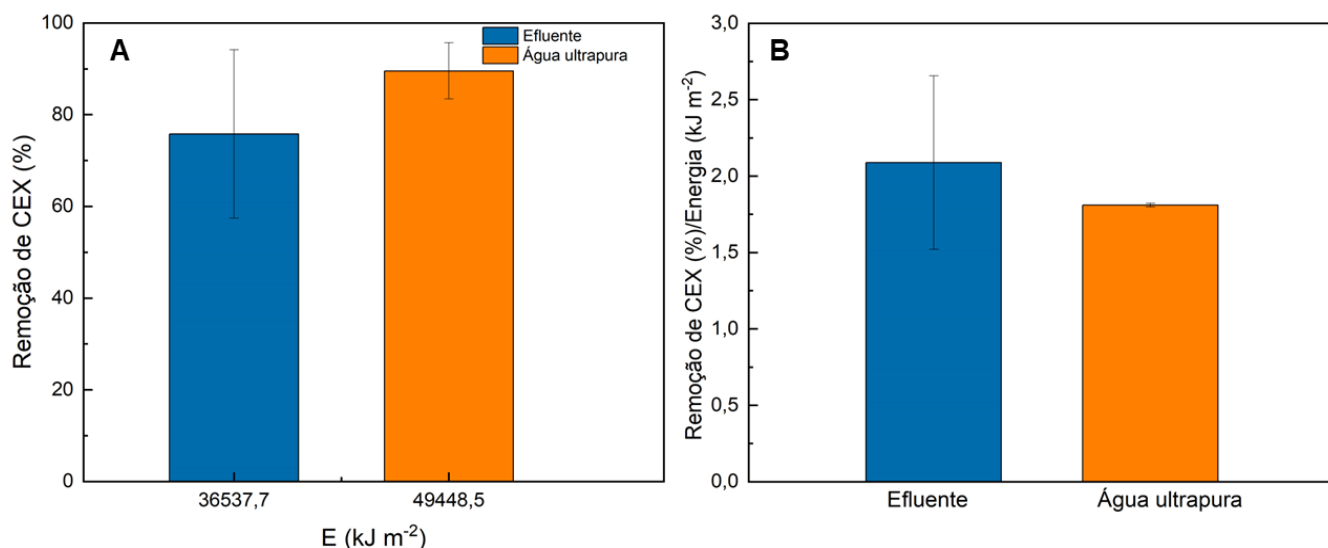


Figura 18. Remoção de CEX em água ultrapura e em efluente em reator contínuo sob irradiação solar (A); remoção da CEX normalizada pela energia irradiada em efluente e em água ultrapura (B). Condições Experimentais: [CEX]: 1,00 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 10 mmol L<sup>-1</sup>; 8 Telas de catalisador; Vazão: 50 mL min<sup>-1</sup>.

Devido a diferença de energia irradiada no sistema de reator contínuo nos experimentos em diferentes matrizes, a porcentagem de remoção do fármaco foi normalizada pela energia irradiada (Figura 18 B), sendo observado que apesar da degradação ser de 90% na matriz de água ultra pura e apresentar maior irradiação no mesmo tempo exposto ao sol comparado ao experimento em efluente, ao relacionar a remoção (%) por energia irradiada, apresentou um valor menor, de 1,7. Sendo o experimento de remoção em efluente, apresentou a relação de 2,15, no entanto apresentou um desvio grande de 56%.

Para verificar a reutilização do catalisador, foi realizado experimento de foto-Fenton solar nas condições otimizadas, sendo realizado 2 ciclos em água ultrapura e 3 ciclos em efluente, no tempo de 30 minutos. Conforme demonstrado na Figura 19 podemos verificar que do primeiro para o segundo ciclo, há uma pequena diferença, sendo o primeiro de 96% de degradação e o segundo de 86% de degradação. Essa atividade catalítica se mantém até o 4º ciclo, apresentando 86% de degradação de cefalexina. No entanto, o quinto ciclo apresentou somente uma degradação de 55%,

portanto podemos verificar que a tela aplicada em reator pode ser reutilizada em somente quatro ciclos.

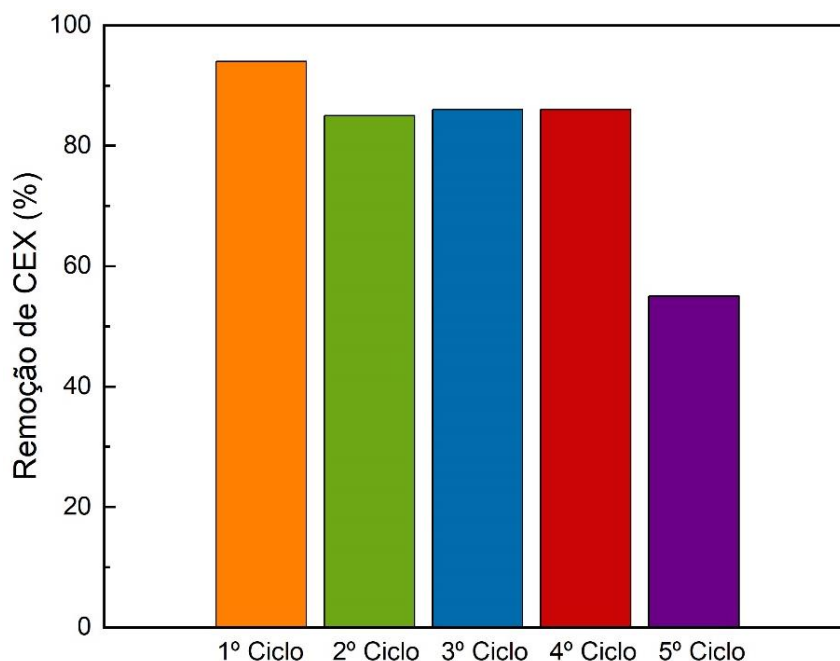


Figura 19. Degradação de CEX após 5 ciclos de reuso do catalisador em experimento de foto-Fenton solar contínuo em água ultrapura. Condições Experimentais: [CEX]: 1,00 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 10 mmol L<sup>-1</sup>; 8 Telas de catalisador; Vazão: 50 mL min<sup>-1</sup>.

## 1.5 Conclusão

As telas com óxido de ferro eletrodepositado apresentaram bons resultados em 30 minutos de deposição (-296C) em reutilização de solução para somente duas deposições.

A caracterização das telas como DRX, XPS e MEV confirmou que a eletrodeposição em 30 minutos formou um filme uniforme, cobriu de maneira uniforme o material de suporte e o óxido depositado foi a magnetita.

O modelo utilizado de 2<sup>k</sup> e três pontos centrais demonstrou significância nas variáveis de vazão de alimentação do reator e da concentração de peróxido de hidrogênio, sendo que maiores degradações foram obtidas com o valor mínimo de vazão

avaliado ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e máximo de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ). A interação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o número de telas também foi significativa, o que indica que apesar de o número de telas não apresentar significância isoladamente, ao relacionar o catalisador com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  há a reação de Fenton, agindo na degradação do contaminante.

Sabendo que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso pode causar uma reação competitiva no sistema e ser decomposto a água e gás oxigênio, podemos observar que a concentração não está em excesso no sistema, uma vez que o planejamento experimental demonstra que quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio, maior será a degradação.

O sistema na melhor condição avaliada (8 telas de catalisador,  $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  e  $50 \text{ mL min}^{-1}$  de vazão) mostrou que apesar da complexidade do efluente de estação de tratamento de esgotos, o sistema foi fracamente afetado por esta matriz, pois 76% de cefalexina foram degradados sob luz solar, com passagem única, uma diminuição de apenas 14% na degradação em relação ao obtido em água ultrapura.

O catalisador apresentou também estabilidade em quatro ciclos, uma vez que foram utilizadas as mesmas telas nos experimentos em água ultrapura e no efluente, portanto, apresentando característica de fácil manuseio e reutilização, além de lixiviação desprezível.

## **CAPÍTULO 2: Efeito da magnetita imobilizada em tela de aço inox em sistema de eletro-Fenton**

### **2.1 Introdução**

Dentre os processos oxidativos avançados, o processo Fenton é altamente atrativo devido à simplicidade, baixo custo e alta eficiência na geração de radical hidroxila. No entanto, apresenta alguns desafios como o rápido consumo do catalisador, geração de lodo de ferro e dificuldades no armazenamento e estoque do reagente concentrado de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (He; Zhou, 2017). Devido a essas dificuldades, surgiram maneiras de potencializar a reação Fenton combinando-a com outros processos, como sono-Fenton (Chakma; Moholkar, 2013) e eletro-Fenton (Salazar; Ureta-Zañartu, 2012).



Segundo Brillas; Garcia-Segura (2020), o processo eletroquímico de oxidação avançada (PEOA) melhora o processo Fenton tradicional, aumentando a oxidação de poluentes orgânicos, sendo a vantagem desse sistema a geração *in situ* do  $H_2O_2$ . A produção de peróxido de hidrogênio ocorre pela redução parcial do oxigênio em superfície catódica (Eq. 5), consumindo oxigênio inserido na solução através de bomba de ar ou diretamente gás oxigênio. O peróxido de hidrogênio formado reage com o  $Fe^{2+}$ , que pode ser adicionado em forma de sal de ferro ou como um eletrodo imerso na solução, resultando na reação de Fenton, subsequentemente na formação do radical hidroxila ( $\cdot HO$ ) (Eq 6). O  $Fe^{3+}$  formado na reação de Fenton é reduzido na superfície do cátodo (Eq 7), regenerando  $Fe^{2+}$ , estabelecendo assim o ciclo do íon de ferro (NIDHEESH et al., 2018).



Outra vantagem do sistema eletro-Fenton (EF) é a produção do radical hidroxila também na superfície anódica pela oxidação da água (Eq 8).



Contaminantes orgânicos são degradados pela mistura homogênea de radicais  $HO^\bullet$  gerados a partir da reação de Fenton, pela oxidação direta no ânodo, ou oxidação mediada envolvendo os radicais  $HO^\bullet$  formados a partir de descarga de água anódica. O EF supera assim o processo básico de oxidação anódica (AO), onde os orgânicos são alvo apenas da oxidação direta ou mediada no ânodo da célula.

Devido à contribuição dos eletrodos na degradação dos contaminantes, materiais do cátodo e do ânodo são alvos de estudos, além da aplicação de catalisadores em meios heterogêneos. Os materiais de ânodo devem apresentar alta estabilidade e condutividade, além ser eficiente na produção de radical hidroxila e de preço acessível, sendo relatada a eficiência de materiais como Diamante Dopado com Boro (DDB)

(Panizza et al., 2014), Platina (Pt) (Sopaj et al., 2020) e Eletrodo Dimensionalmente Estável (DSA) (Alves; Ferreira; Lanza, 1981). Dentre esses, DDB e a Platina apresentam maior custo em comparação do DSA, mais atrativo para a aplicação nesses sistemas.

Para a aplicação como cátodo, são estudados materiais que apresentem alto desempenho na produção de peróxido de hidrogênio, eficiência de corrente e baixo custo, como materiais carbonáceos grafeno, papel de carbono, carvão ativado, biocarvão e placa de carbono, relatados em diversos estudos de revisão (Nair; Kumaravel; Pillai, 2021; Sopaj et al., 2020; Wang et al., 2023). Os cátodos podem ser aplicados em duas configurações, estruturas porosas inseridas no sistema, ou eletrodos de difusão de gás (EDG). O primeiro oferece uma grande área para a redução do oxigênio dissolvido, a geração de  $H_2O_2$  ocorre na interface do gás oxigênio com as fases sólida e líquida, sendo a solubilidade do  $O_2$  na solução o fator limitante da eficiência dessa configuração. Os EDGs consistem em duas camadas, uma de difusão de gás e outra de catalisador (material polimérico e carbono), devido ao fluxo direto de  $O_2$  gerando o peróxido de hidrogênio em maior concentração. Em estudos recentes, os eletrodos EDGs foram combinados ao feltro de grafite poroso com pano de carbono hidrofóbico, aumentando a eficiência na produção do reagente. (Brillas; Sirés; Oturan, 2009; Sirés; Brillas, 2021)

Assim como em sistemas Fenton, os sistemas EF podem ser homogêneos ou heterogêneos. Em sistemas heterogêneos, buscando a aplicação em materiais de menor custo, alta eficiência catalítica, facilidade de manuseio e maior faixa de pH de trabalho, são estudadas sínteses de materiais de ferro suportados em materiais carbonáceos como relatado por Song et al. (2021) que estudou a síntese de eletrodo de grafeno dopado com óxido de ferro, que apresentou eficiência na degradação de cloranfenicol em pH 13, e Jiang et al. (2018) em que foi modificada uma membrana catalítica de grafeno na degradação de antibiótico florfenicol.

## **2.2 Objetivos**

O objetivo deste capítulo foi avaliar a aplicação do catalisador imobilizado em tela de aço inox, desenvolvido no Brasil, em sistema eletro-Fenton heterogêneo na

degradação do antibiótico Cefalexina, utilizando como cátodo o eletrodo de difusão de gás e como ânodo o eletrodo dimensionalmente estável (DSA).

## **2.3 Materiais e Métodos**

### **2.3.1 Técnicas analíticas e caracterização de materiais**

A concentração de cefalexina durante a degradação foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector de arranjo de fotodiodos em um instrumento Waters e2695 LC-U (CLAE) com uma coluna analítica C18 3,5  $\mu\text{m}$  (4,6 mm  $\times$  75 mm) na temperatura de 30 °C. A fase móvel foi solução de ácido acético (1%) e metanol 80:20 (v/v) com eluição isocrática e vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup> e detecção do comprimento de onda foi fixada em 260 nm.

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzido no sistema foi determinado por método espectrofotométrico padrão pela reação de formação de um complexo de Titânio (IV) amarelo, cuja absorbância em  $\lambda = 408$  nm foi medida em espectrofotômetro Shimadzu 1800 UV/Vis. A determinação do ferro solúvel foi feita em equipamento de plasma indutivamente acoplado a um detector de massa (ICP/MS). O carbono orgânico total (COT) foi determinado em analisador de carbono Shimadzu TOC-L Series.

O catalisador foi caracterizado por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro analítico PAN Aeris para identificar a composição cristalográfica e o sistema XPS continha uma fonte dupla monocromática de Al/Ag com alta resolução energética (Al K $\alpha$  = 1486,6 eV e Ag L $\alpha$  = 2984,2 eV).

### **2.3.2 Configurações do sistema eletro-Fenton**

O sistema eletro-Fenton foi estudado utilizando a tela com magnetita eletrodepositada (conforme descrito no capítulo I, seção 3.3.) como catalisador, sendo aplicado em diferentes configurações. Foi utilizado o eletrodo de difusão de gás como cátodo para produzir peróxido de hidrogênio.

Foram considerados três diferentes sistemas para aplicação do catalisador em eletro-Fenton com dois eletrodos, sendo o cátodo, o eletrodo de difusão de gás (EGD) e

como ânodo, a placa de DSA, conforme mostrado na Figura 20, sendo o primeiro (Figura 20 A) sem catalisador (EDG + DSA); no segundo sistema (Figura 20 B), o catalisador foi inserido no eletrodo de difusão de gás (EDG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  + DSA), no terceiro sistema (Figura 20 C) foi aplicado o catalisador inserido na solução, mas sem a aplicação de corrente no catalisador (EDG +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  + DSA).

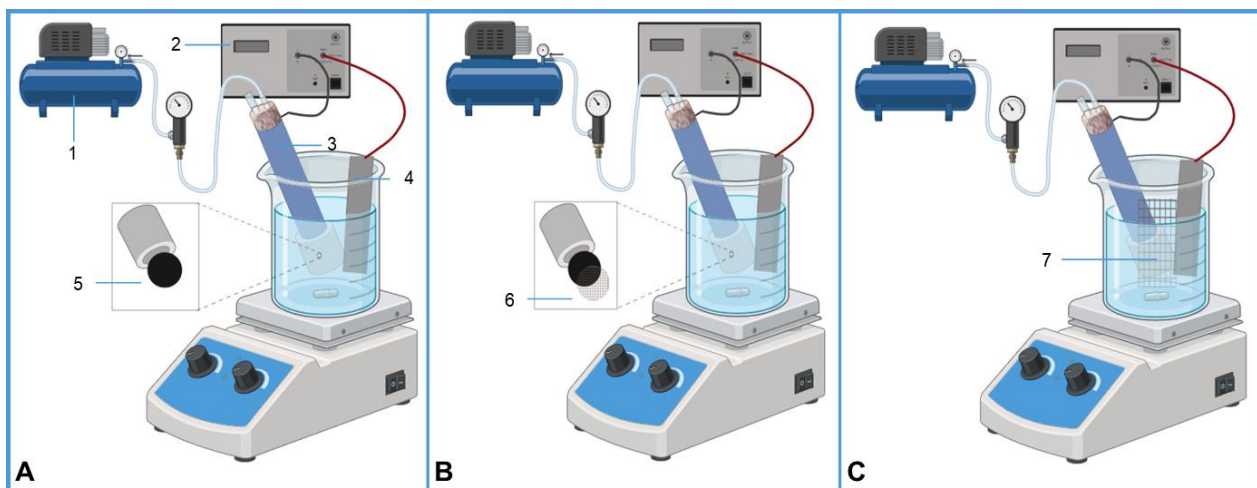


Figura 20. Sistema de avaliação de eletro-Fenton de dois eletrodos. (A) sistema sem catalisador, EDG como cátodo e placa de DSA como ânodo; (B) catalisador inserido no EDG como cátodo e placa de DSA como ânodo; (C) catalisador inserido na solução diretamente, EDG como cátodo e placa de DSA como ânodo. NOTA: (1) Bomba de ar; (2) Fonte de alimentação; (3) Eletrodo de Difusão de Gás (EDG); (4) Eletrodo de DSA; (5) Tecido de carbono hidrofóbico; (6) Tela com magnetita imobilizada inserida no EDG de 2 cm de diâmetro (7) Tela com magnetita imobilizada inserida diretamente em solução.

A quarta configuração avaliada foi a utilização de quatro eletrodos, conforme demonstrado na Figura 21, sendo essa configuração aplicada em três diferentes sistemas, com a finalidade de avaliar a interação do ânodo no processo Fenton, verificando se com o aumento da quantidade de ânodos haveria aumento da degradação da CEX, sendo duas placas de DSA como ânodo em todos os modelos. No primeiro, o eletrodo de difusão de gás com o catalisador e tela de aço inox limpa (SS) foram aplicados como cátodos (EDG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  + DSA // SS + DSA) (Figura 21 A); no segundo, foi utilizado EDG sem o catalisador como cátodo (EDG + DSA // SS + DSA) (Figura 21 B); e

no terceiro (Figura 21 C) foi utilizado EDG com catalisador como cátodos (EDG + DSA //  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  + DSA).

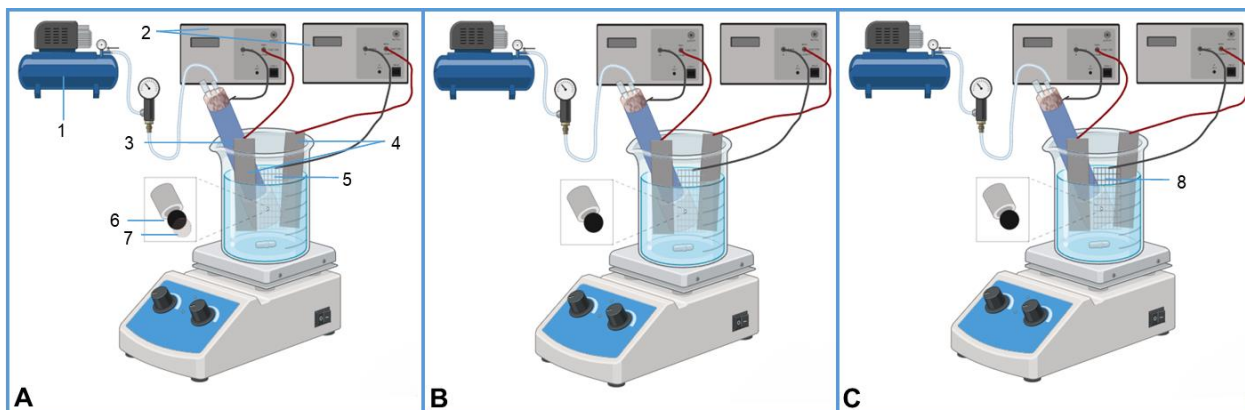


Figura 21. Sistema de avaliação de eletro-Fenton de quatro eletrodos. (A) Tela de aço inox e EDG como cátodos com magnetita imobilizada em tela de aço inox inserido no EDG e duas placas de DSA como ânodo; (B) EDG e tela de aço inox como cátodos e duas placas de DSA como ânodo; (C) Magnetita imobilizada em tela de aço inox e EDG como cátodos e duas placas de DSA como ânodo. NOTA: (1) Bomba de ar; (2) Fonte de alimentação; (3) Eletrodo de Difusão de Gás (EDG); (4) Eletrodo de DSA; (5) Tela de aço inox (6) Tecido de carbono hidrofóbico (7) Tela de aço inox com magnetita imobilizado inserido no EDG de 2 cm de diâmetro (8) Tela de aço inox com magnetita imobilizada inserido diretamente em solução.

O eletrodo difusor de gás (Figura 22) é um tubo, no qual na ponta superior é inserida uma tampa com dois tubos, um no tubo para o gás e o outro para a saída do excesso de gás sem criar pressão, e um filete de metal para criar o contato eletrônico, o qual percorre todo o tubo até a outra extremidade, na qual é colocada uma outra tampa rosqueada, e que tem uma abertura de 2 cm de diâmetro. Nessa tampa é colocado na sequência, o tecido de carbono com PTFE voltado para o exterior do tubo, e por último uma tela de metal para o contato elétrico e auxílio na transferência de elétrons para o material carbonáceo.

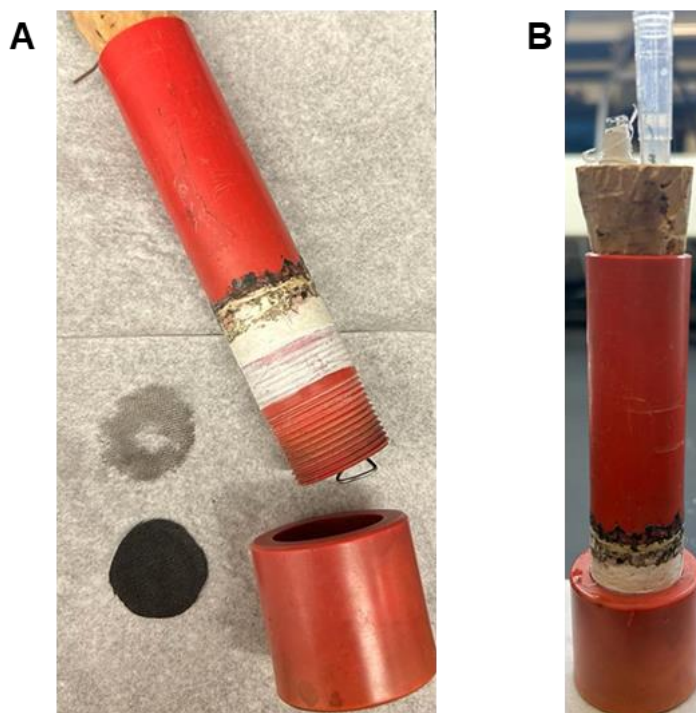


Figura 22. Imagens do eletrodo de difusão de gás utilizado no sistema de eletro-Fenton (A) desmontado e ao lado a tela para contato elétrico e o tecido de carbono hidrofóbico e (B) o eletrodo montado para uso.

Nos sistemas em que foi utilizado catalisador, e denominado EDG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a tela de aço inox com magnetita imobilizada foi cortada em formato circular e colocado no eletrodo difusor de gás na seguinte sequência: a tela com catalisador, o tecido de carbono com PTFE e tela de metal para contato elétrico.

Foram estudados diferentes densidades de corrente (2, 5, 10 e 20  $\text{mA cm}^{-2}$ ) foram aplicadas utilizando uma fonte de alimentação. A área efetiva foi de 3,14  $\text{cm}^2$  para o cátodo e o ânodo, sendo o cátodo de 2 cm de diâmetro. O estudo focou na degradação da CEX em soluções com pH modificado para 3 e 7, em experimentos realizados em um período de 30 minutos.

A solução CEX, com concentração de 10  $\text{mg L}^{-1}$ , foi preparada utilizando 50  $\text{mmol L}^{-1}$  de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) como eletrólito de suporte e agitada por 12 horas antes dos experimentos. O ajuste de pH foi realizado utilizando soluções de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) conforme o necessário. Todos os reagentes eram de grau analítico, fornecidos pela Sigma Aldrich.

### 2.3.3 Sistema foto eletro-Fenton

Os experimentos de foto-eletro-Fenton foram realizados a fim de comparar o efeito de duas lâmpadas diferentes, UV-C (280 nm) e UV-A (365 nm), sendo imerso na solução por duas horas durante o experimento (Figura 23).

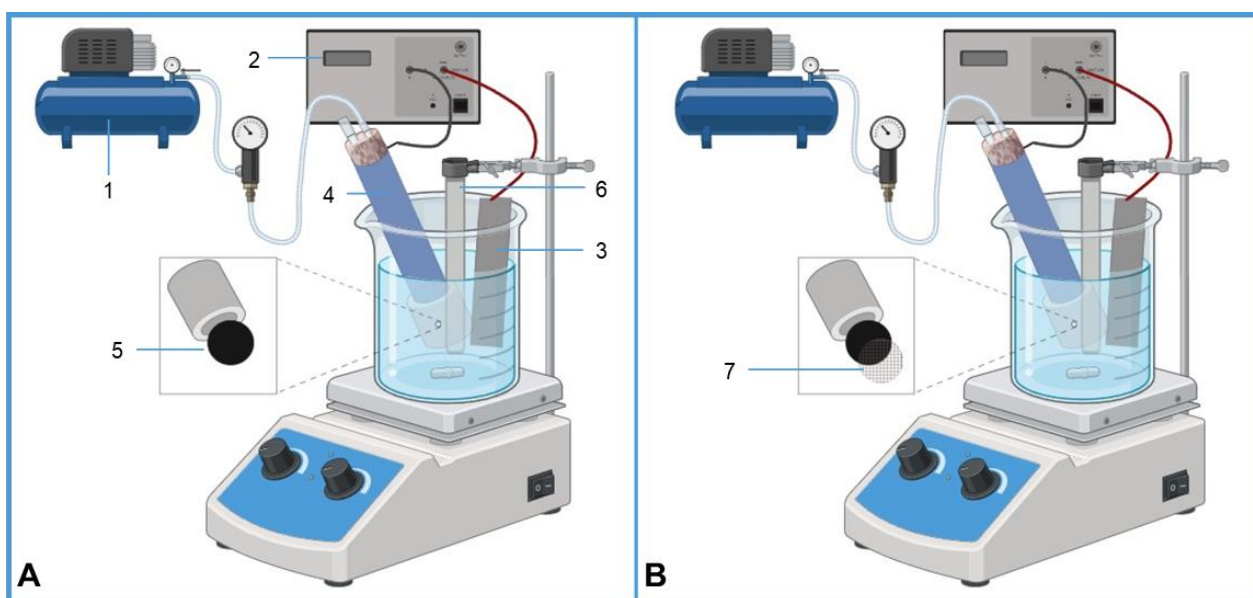


Figura 23. Sistema de avaliação de foto-eletro-Fenton. (A) EDG como cátodo e DSA como ânodo e lâmpada inserida em solução; (B) Magnetita imobilizada em tela de aço inox inserido no EDG como cátodo e DSA como ânodo e lâmpada inserida em solução. NOTA: (1) Bomba de ar; (2) Fonte de alimentação; (3) Eletrodo de DSA, (4) Eletrodo de Difusão de Gás (EDG); (5) Tecido de carbono hidrofóbico (6) Lâmpada de UV-A ou UV-C em bastão (7) Tela de aço inox com magnetita imobilizada inserido no EDG de 2 cm de diâmetro.

A Tabela 8 resume os sistemas de eletro-Fenton que foram aplicados, a denominação de cada um deles e como foi aplicada a tela com magnetita imobilizada.

Tabela 8: Resumo dos sistemas de eletro-Fenton estudados e siglas

| <b>SISTEMAS<br/>(SIGLAS)</b>                             | <b>CÁTODO</b>                                              | <b>ÂNODO</b> | <b>CATALISADOR</b>                   |                |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------|----------------|
| <b>EDG + DSA</b>                                         | Eletrodo Difusor de Gás                                    | DSA          | Sem                                  | 2<br>Eletrodos |
| <b>EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + DSA</b>             | Eletrodo Difusor de Gás com Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | DSA          | Tela com magnetita dentro do EDG     |                |
| <b>EDG + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + DSA</b>           | Eletrodo Difusor de Gás                                    | DSA          | Tela com magnetita dentro da solução |                |
| <b>EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + DSA // SS + DSA</b> | Eletrodo Difusor de Gás com Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | DSA          | Tela com magnetita dentro do EDG     | 4<br>Eletrodos |
|                                                          | Tela de aço inox (SS)                                      | DSA          | -                                    |                |
| <b>EDG + DSA // SS + DSA</b>                             | Eletrodo Difusor de Gás                                    | DSA          | Sem                                  |                |
|                                                          | Tela de aço inox (SS)                                      | DSA          | -                                    |                |
| <b>EDG + DSA // Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + DSA</b>    | Eletrodo Difusor de Gás                                    | DSA          | -                                    |                |
|                                                          | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                             | DSA          | Tela com magnetita como cátodo       |                |
| <b>EDG + DSA (LÂMPADA)</b>                               | Eletrodo Difusor de Gás                                    | DSA          | Sem                                  | 2<br>Eletrodos |
| <b>EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + DSA (LÂMPADA)</b>   | Eletrodo Difusor de Gás com Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | DSA          | Tela com magnetita dentro do EDG     | e<br>Lâmpada   |



## 2.4 Resultados e Discussão

### 2.4.1 Efeito de diferentes ânodos

A oxidação eletroquímica de poluentes pode ser realizada por oxidação direta ou indireta. A oxidação direta requer transferência de elétrons para o eletrodo para oxidar as espécies, enquanto a oxidação indireta gera espécies reativas que reagem com os poluentes. Durante a oxidação da água, a superfície do ânodo pode gerar HO• conforme equação 9. Este radical pode reagir com o peróxido de hidrogênio, causando a formação do HO<sub>2</sub>•, conforme apresentado na equação (10).



Como é relatado que o eletrodo de platina apresenta maior produção de radicais e é mais eficiente que o eletrodo DSA na degradação da sulfametazina (Xiaochenge *et al.*, 2018), foi realizado um experimento para comparar a eficiência da degradação da cefalexina usando ambos os ânodos. A Figura 24 demonstra a avaliação eletroquímica do sistema a 20 mA cm<sup>-2</sup> considerando a presença de 10 mg L<sup>-1</sup> de Cefalexina (CEX) e avaliação do material anódico entre Pt e ânodo estável adimensional (DSA).

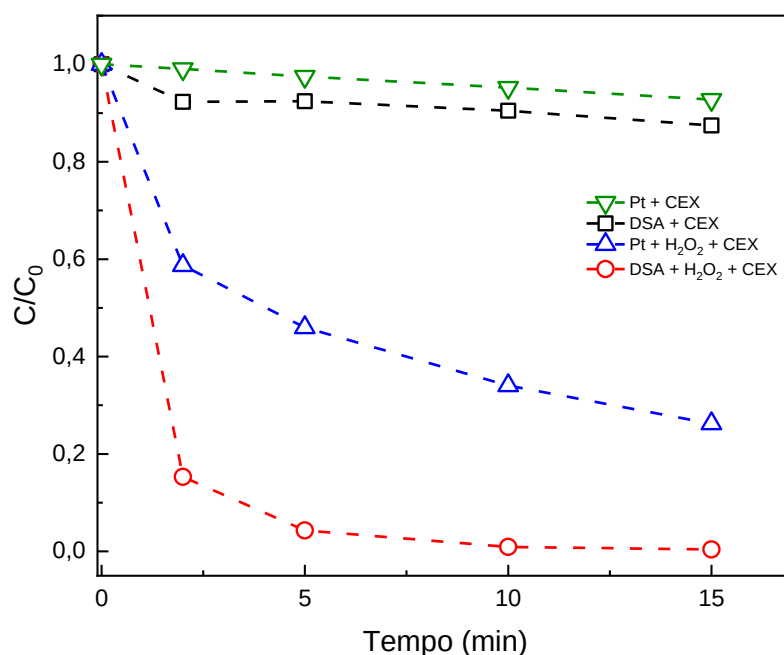


Figura 24. Comparação de eletrodos no sistema eletroquímica utilizando Pt ou DSA como ânodo na ausência e presença de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições experimentais: eletrodo difusor de gás como cátodo,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de CEX inicial e  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

De acordo com Figura 24, a formação de  $\text{M}(\text{HO}\cdot)$  é insignificante para eletrodo de Pt, mas ligeiramente maior usando o DSA. Enquanto isso, na presença de  $150 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , a geração de  $\text{HO}\cdot$  é a causa da oxidação do CEX. Nesta densidade de corrente, o DSA demonstrou uma maior ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  do que o eletrodo Pt, demonstrando diferentes remoções de CEX. Considerando o melhor desempenho do DSA, este foi escolhido para ser utilizado como ânodo.

## 2.4.2 Caracterização do Catalisador

Na análise de DRX, registrada na faixa  $2\theta$   $20\text{-}70^\circ$ , pode-se verificar que o material depositado apresenta picos que podem ser de magnetita e com o mesmo valor relatado anteriormente (WANG et al., 2023) indicando assim que o óxido de ferro desejado foi formado (Figura 25).

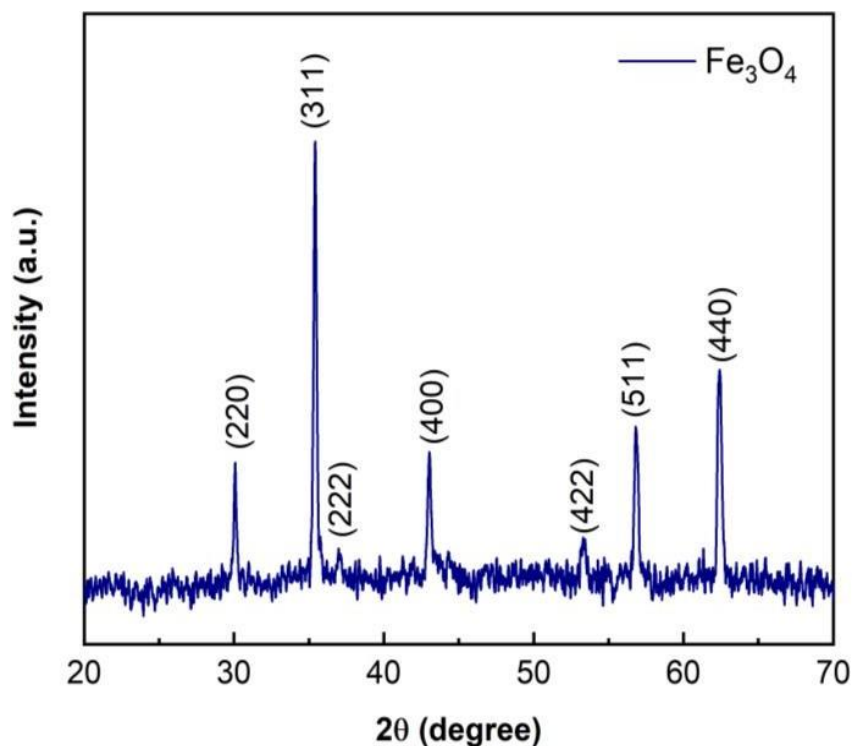


Figura 25. XRD de tela de aço inox após eletrodeposição de óxido de ferro.

Foram realizadas análises de XPS das telas antes de serem utilizadas (Figura 26 A e B) e depois de 4 ciclos de eletro-Fenton (Figura 26 C e D) em pH 7, sendo observadas as espécies de ferro II e ferro III característicos da magnetita (apresentados também no capítulo I). Ao observar as diferenças antes e depois de 4 ciclos, podemos concluir que há uma diminuição nos picos de ferro III devido ao uso e ao ciclo de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  existente na reação Fenton. No entanto, ainda há ferro presente sem modificações em comparação ao analisado no inicial na superfície do catalisador, o que implica na possível utilização do catalisador por mais ciclos, demonstrando assim a estabilidade do catalisador.

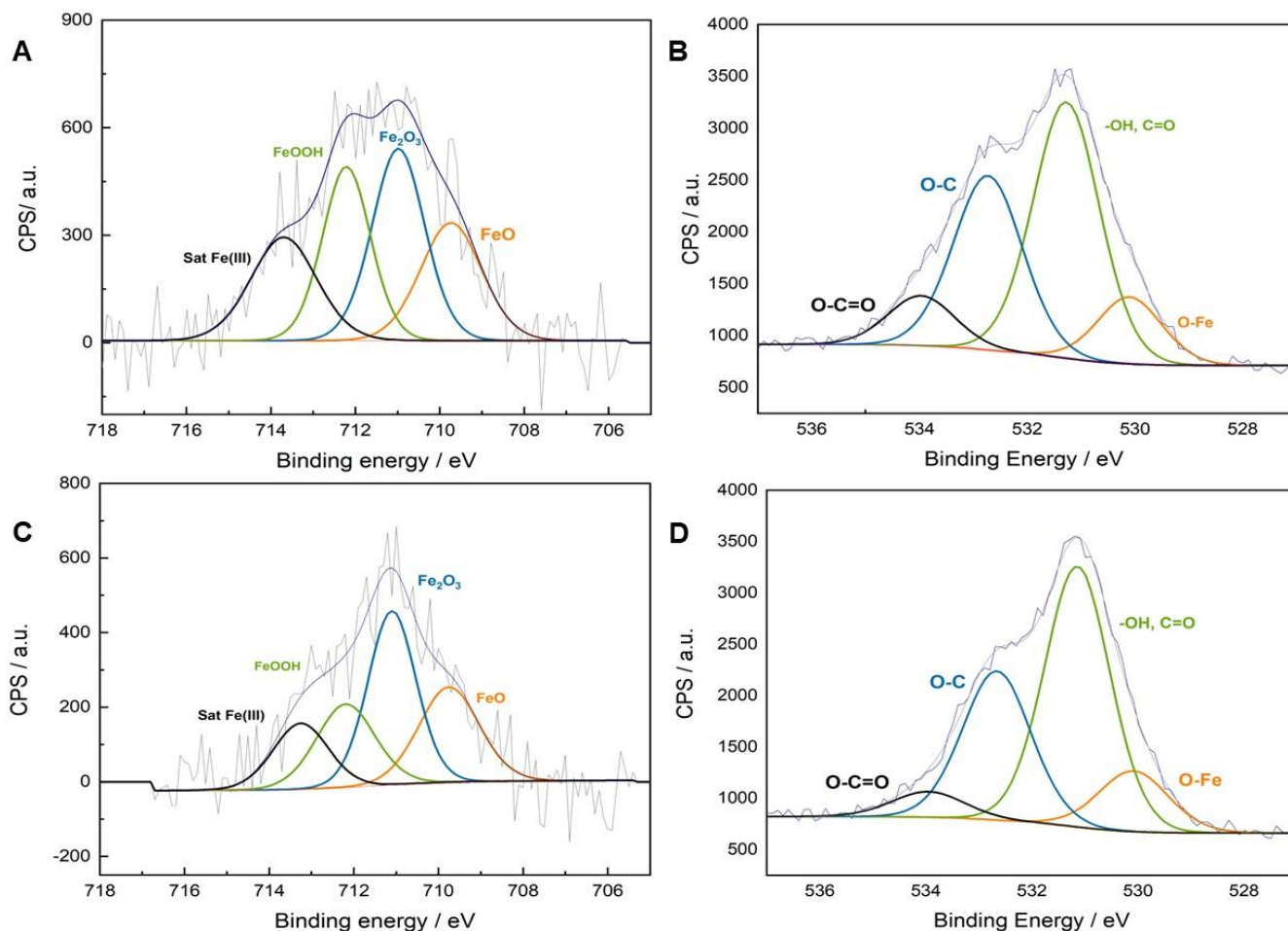


Figura 26. Análise de XPS de Fe 2p e O 1s da tela com óxido de ferro eletrodepositado (A e B) por 30 minutos, e (C e D) tela com deposição de óxido de ferro após uso de 4 ciclos em pH 7 no sistema eletro-Fenton.

### 2.4.3 Consumo de peróxido de hidrogênio na ausência do contaminante

Para verificar a produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o experimento foi conduzido utilizando uma solução de 50 mmol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aplicando 10 mA cm<sup>-2</sup> de densidade de corrente por 30 minutos, no sistema EDG + DSA, sem a presença do contaminante. Conforme mostrado na Figura 27, o experimento controle produziu grande quantidade de peróxido de hidrogênio, próximo a 80 mg L<sup>-1</sup> em pH 3 e 70 mg L<sup>-1</sup> em pH 7.

Foi realizado também o experimento do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelo catalisador nos sistemas EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e EDG + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O modelo de sistema no qual o catalisador é colocado dentro do EDG (EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) apresentou o maior consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em ambos

os valores de pH, sendo consumido de 78 mg L<sup>-1</sup> para 18 mg L<sup>-1</sup> em pH 3, e em pH 7 consumiu de 75 mg L<sup>-1</sup> para 38 mg L<sup>-1</sup>, e no sistema EDG + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentou a concentração de 22 e 58 mg L<sup>-1</sup> nos pH 3 e 7 respectivamente. Essa diferença ocorre devido à configuração com o catalisador dentro do eletrodo favorecer a transferência de massa, fazendo com que o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seja maior que no sistema EDG + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Portanto, o sistema aplicado nos outros experimentos foi EDG/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ou seja, com o catalisador inserido no EDG.

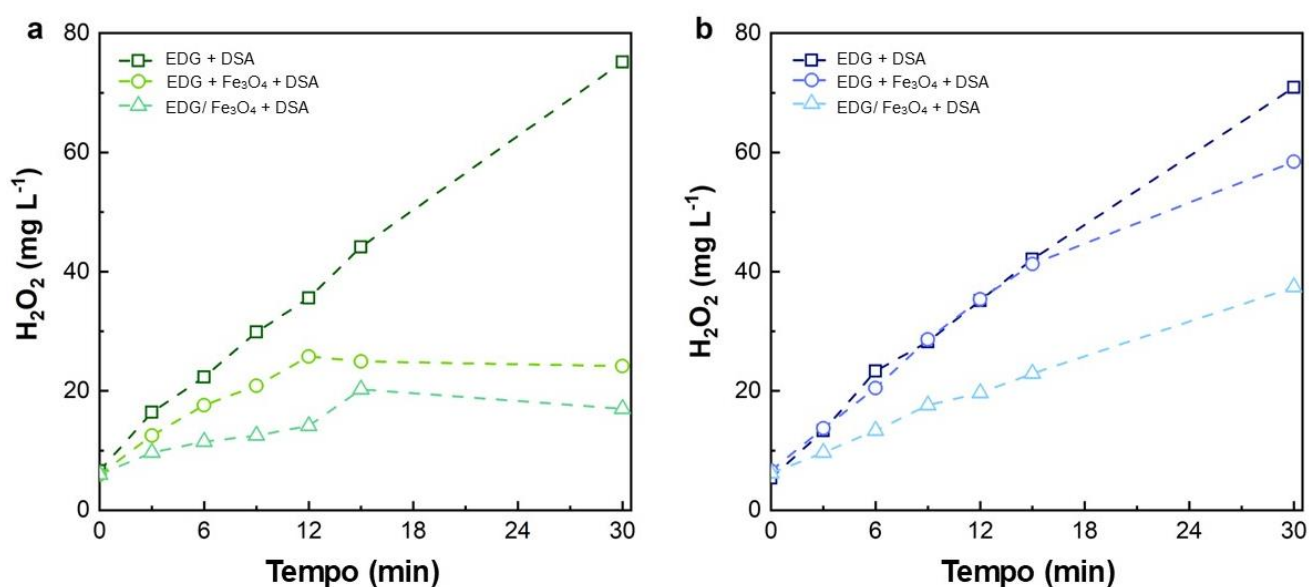


Figura 27. Produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em três sistemas em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: densidade de corrente: 10 mA cm<sup>-2</sup>, 50 mmol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 2.4.4 Efeito do pH na degradação da Cefalexina

Os experimentos de degradação de CEX foram realizados em pH 3 e pH 7 em um tempo de 30 minutos, e em um experimento controle foi adicionado peróxido de hidrogênio na concentração de 150 mg L<sup>-1</sup> sendo avaliada a degradação do fármaco na presença de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em comparação ao produzido pelo sistema. É possível observar na Figura 28 que em ambos os valores de pH o catalisador apresenta atividade catalítica, e o sistema com o catalisador inserido no EDG apresentou melhor desempenho (EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + DSA), responsável pela degradação de 97% em pH 3 após

6 min e 80% em pH 7 após 30 min, enquanto o sistema em que o catalisador foi imerso na solução em ambos os valores de pH, resultou em degradação de 95% após 6 e 30 minutos, respectivamente. Portanto, os próximos experimentos foram conduzidos no sistema EDG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  + DSA.

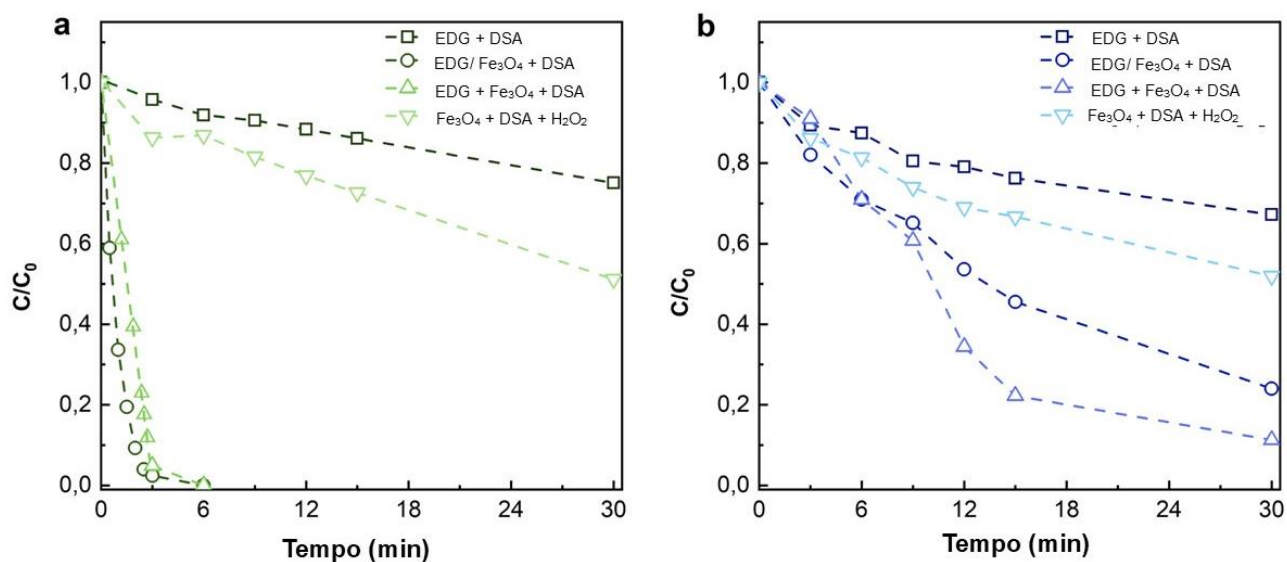


Figura 28. Degradação de CEX em diferentes sistemas em pH 3 (a) e pH 7 (b). Condições experimentais: [CEX]:  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , densidade de corrente:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ :  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

#### 2.4.5 Densidade de Corrente

Os primeiros experimentos foram conduzidos a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , mas diferentes densidades de corrente poderiam interferir na cinética de degradação porque maior densidade de corrente poderia produzir mais  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que pode interagir com o eletrodo e produzir mais radicais hidroxila. Porém, no excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a degradação do CEX pode diminuir devido à decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou ocorrer o sequestro de radicais hidroxila, conforme mostrado na eq. 10. Por outro lado, uma maior densidade de corrente também facilita a transferência de elétrons. Conforme relatado por He; Zhou (2017), o aumento da densidade de corrente pode melhorar a cinética de degradação do composto orgânico. No entanto, apresenta desvantagens como alto consumo de energia e diminuição da eficiência de corrente. Usando o catalisador dentro do EDG (EDG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  +

DSA) as densidades de corrente de 2, 5, 10 e 20 mA cm<sup>-2</sup> foram avaliadas na remoção de cefalexina e o consumo de peróxido de hidrogênio produzido pelo sistema (Figura 29).

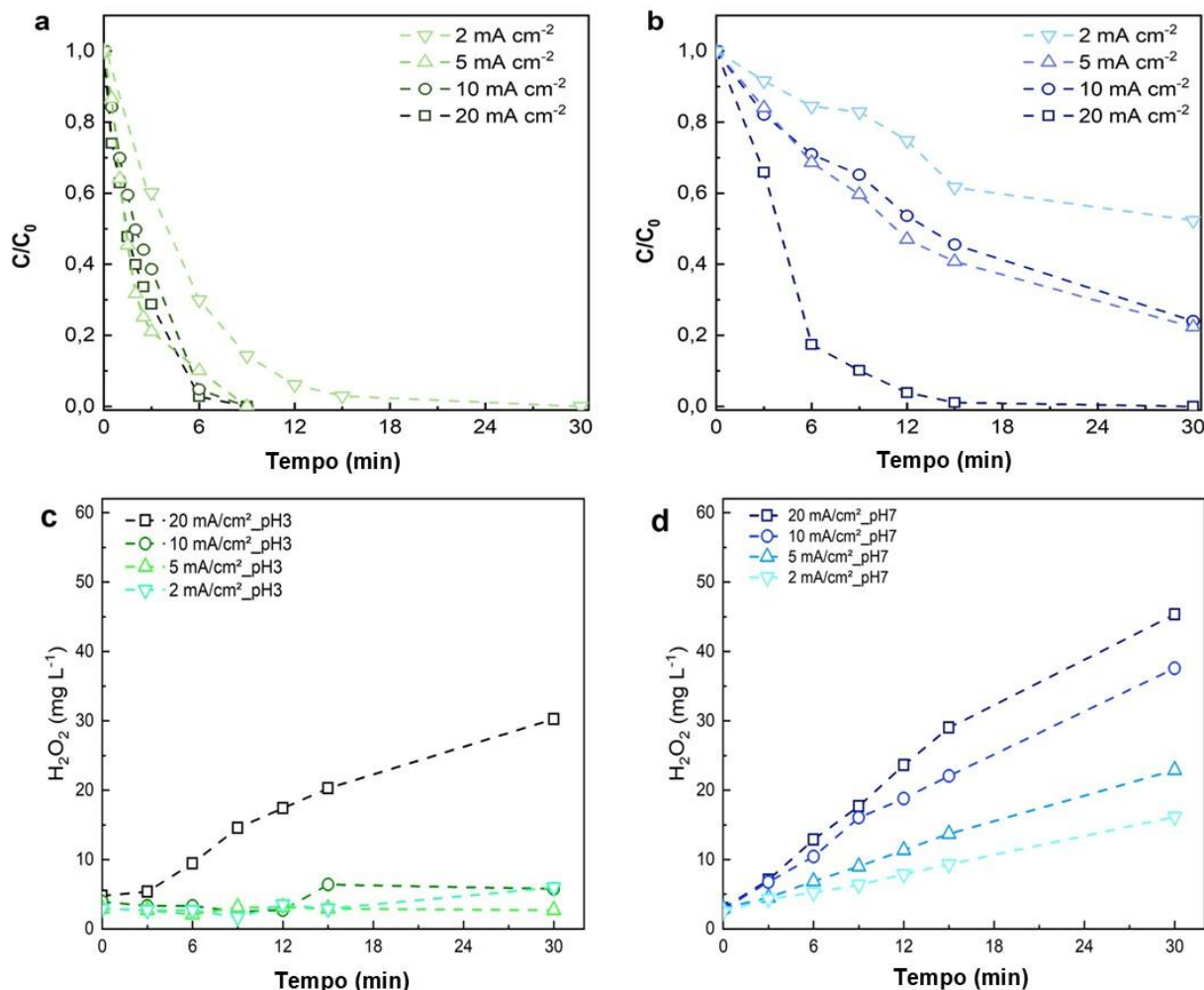


Figura 29. Degradação de CEX usando diferentes densidades de corrente em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Produção de peróxido de hidrogênio em diferentes densidades de corrente em pH 3 (c) e em pH 7 (d). Condições experimentais: [CEX]: 10 mg L<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 50 mmol L<sup>-1</sup>, EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como cátodo, DSA como ânodo.

Em pH 3 é possível verificar que a densidade de corrente influencia a concentração de peróxido de hidrogênio, que é significativamente maior em 20 mA cm<sup>-2</sup>, que, no entanto, não influencia significativamente a degradação de CEX em comparação com outras densidades de corrente, resultando em 97%, 95% e 80% de remoção de CEX após 6 minutos com as correntes 20, 10 e 5 mA cm<sup>-2</sup> respectivamente, e alcançando 97%

em 15 minutos com  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ . Ao mesmo tempo, em pH 7 é possível verificar que no aumento da densidade de corrente aumenta diretamente a remoção de CEX. Usando 20 e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  foram atingidos 98% de degradação, e com 5 e  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ , 77% e 47% de remoção após 30 minutos de experimento. Porém, o objetivo foi otimizar a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a degradação do antibiótico sem gerar excesso no sistema.

#### **2.4.6 Quatro eletrodos**

Outra possibilidade para promover a degradação de CEX no sistema eletro-Fenton é pela aplicação de quatro eletrodos no sistema, permitindo assim a avaliação da contribuição da oxidação anódica. Aplicando quatro eletrodos, dois serão os ânodos, podendo mostrar se aumentará a eficiência do sistema na degradação do fármaco e na sua mineralização.

No sistema com quatro eletrodos sem catalisador foi observado que a presença de dois ânodos contribui para a degradação de CEX, pois atingiu 80% de degradação em pH 3 e 85% em pH 7, ambos em 30 minutos. Na presença do catalisador no sistema de dois ânodos, a concentração de CEX em pH 3 atingiu valores abaixo do limite de detecção em 6 minutos, e em pH 7 foi observado o mesmo resultado em 12 minutos, portanto, apesar da degradação somente na presença de dois ânodos, o catalisador apresentou remoção em menor tempo (Figura 30).



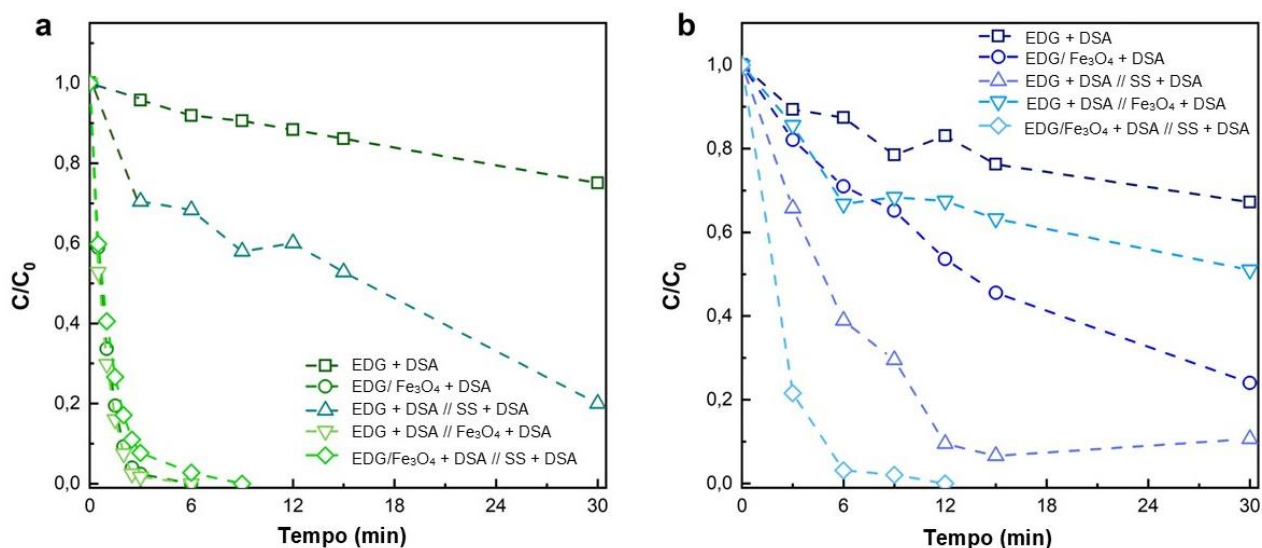


Figura 30: Degradação de CEX em diferentes sistemas em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: [CEX]: 10 mg L<sup>-1</sup>, densidade de corrente: 10 mA cm<sup>-2</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 50 mmol L<sup>-1</sup>. NOTA: SS – Tela de aço inox.

Devido à rápida degradação, foi também determinada a mineralização de CEX, pela determinação do carbono orgânico total (COT).

O carbono orgânico teórico, calculado pela fórmula química do da CEX e a massa molar do carbono, é de 5,0 mg L<sup>-1</sup> na solução de 10 mg L<sup>-1</sup>, concentração inicial dos experimentos, representado na Figura 31 pela linha tracejada vermelha. Foi possível verificar que o COT inicial foi de 6,5, e em pH 3 houve diminuição do COT para 5,0 no sistema com apenas dois eletrodos e para 4,0 no sistema com quatro eletrodos, pois em pH 3 pode haver lixiviação de Fe(II) do catalisador para a solução, facilitando a degradação do contaminante e sua mineralização.

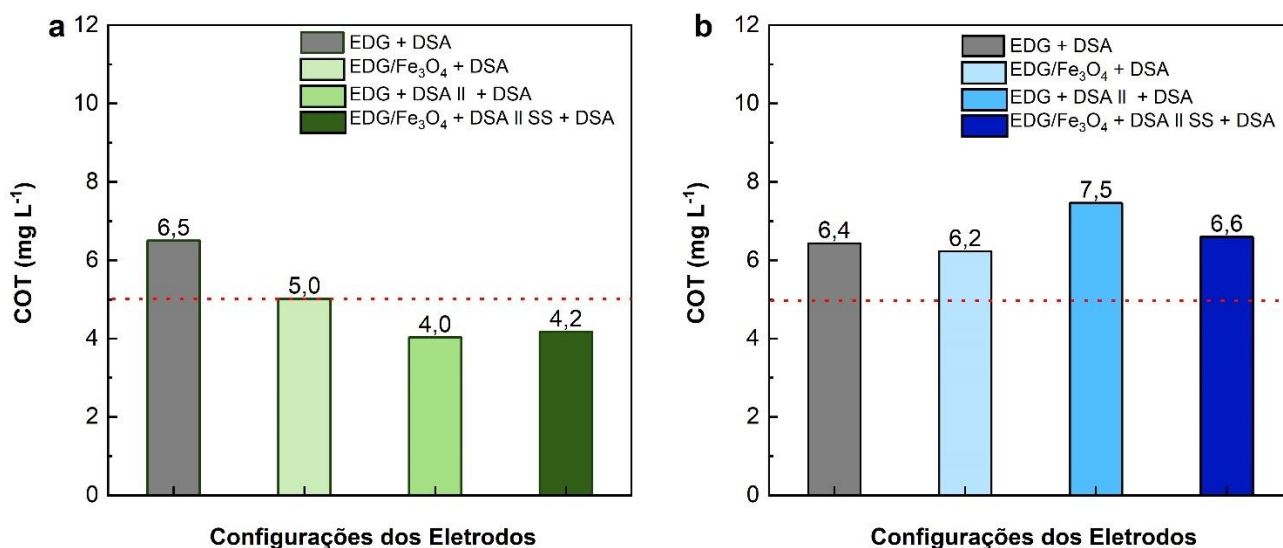


Figura 31: Carbono Orgânico Total da degradação de CEX em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: [CEX]: 10 mg L<sup>-1</sup>, densidade de corrente: 10 mA cm<sup>-2</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 50 mmol L<sup>-1</sup> Tempo de Experimento: 2 horas.

Porém, em pH 7, há aumento do COT, que pode ser proveniente tecido de carbono hidrofóbico utilizado no EDG, que pode contaminar a solução pelo fluxo de ar. Não sendo possível verificar a mineralização dos sistemas de dois e quatro eletrodos devido aos valores superiores ao valor teórico em pH 7, uma forma de favorecer a mineralização da cefalexina foi expor o sistema à irradiação UV por duas horas.

#### 2.4.7 Foto-Eletro-Fenton

Uma forma de aumentar a degradação do contaminante é pelo uso de luz no sistema que aumenta a cinética da reação de Fenton pois promove a regeneração de Fe<sup>2+</sup> pela redução de Fe<sup>3+</sup>.

Pode-se verificar a contribuição da irradiação na degradação do fármaco na ausência de catalisador, sendo 95% em 60 min tanto em pH 3 quanto em pH 7, no entanto, a presença do catalisador permite que a remoção do antibiótico alcance os 97% em 6 min e 15 min em pH 3 e pH 7, respectivamente (Figura 32).

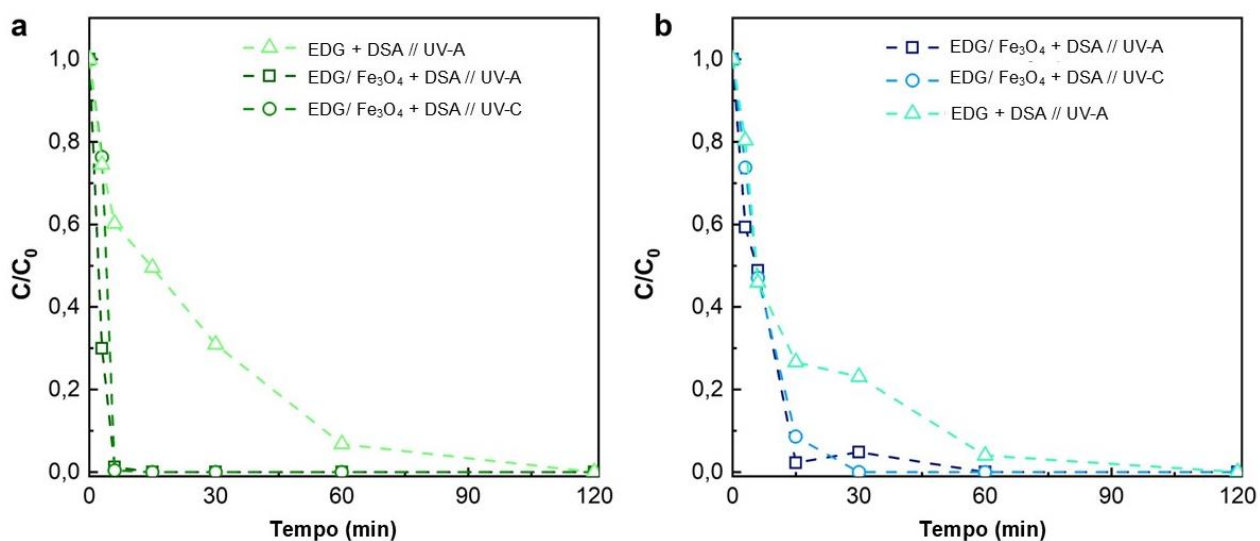


Figura 32. Degradação de CEX em foto-eleto-Fenton usando UV-A e UV-C por duas horas em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: [CEX]:  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , densidade de corrente:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ :  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

As determinações de COT das amostras mostrou que o uso da irradiação melhorou a degradação, diminuindo a concentração de COT em 50% em pH 3 em duas horas de experimento. Porém, em pH 7, os resultados mostraram novamente um aumento na concentração de COT, reforçando a ideia de que pode haver contaminação pelo uso de tecido de carbono (Figura 33). Embora também estivesse presente nos experimentos de pH 3, devido ao pH, foi possível mineralizar o fármaco e o carbono lixiviado do tecido de carbono.

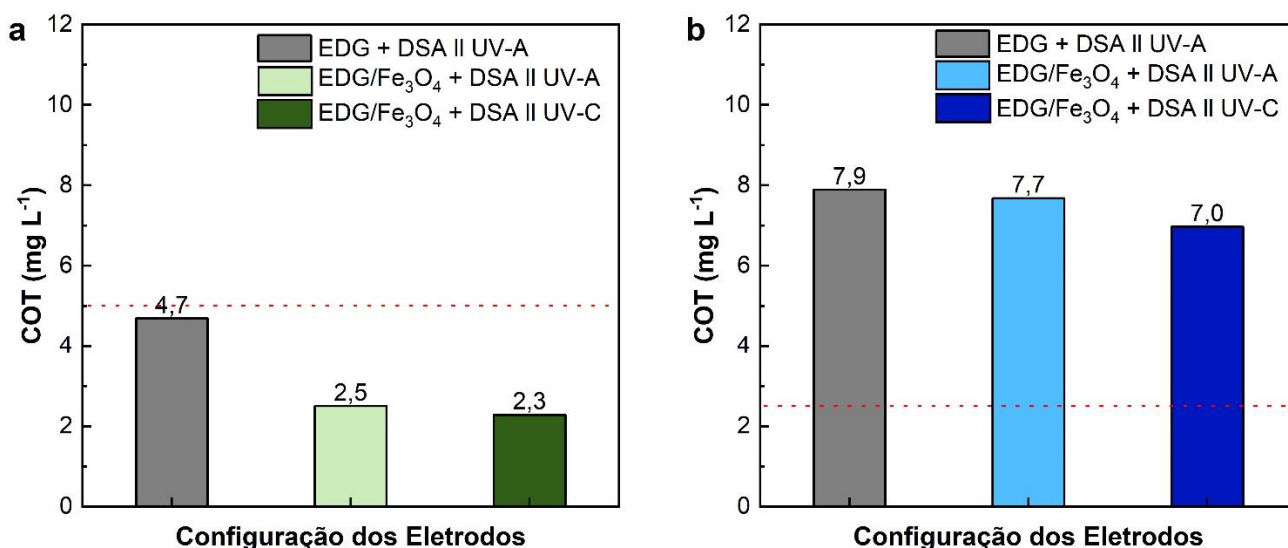


Figura 33. COT da degradação de CEX no processo foto-eleto-Fenton em pH 3 (a) e em pH 7(b). Condições Experimentais: [CEX]: 10 mg L<sup>-1</sup>, densidade de corrente: 10 mA cm<sup>-2</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 50 mmol L<sup>-1</sup> Tempo de Experimento: 2 horas.

#### 2.4.8 Lixiviação de Ferro

A lixiviação de ferro foi avaliada para verificar o comportamento do óxido de ferro em cada sistema aplicado, conhecendo a interferência do pH nas soluções contendo ferro. Foi possível observar que em pH 3 há maior lixiviação de ferro do que em pH 7 (Figura 34).

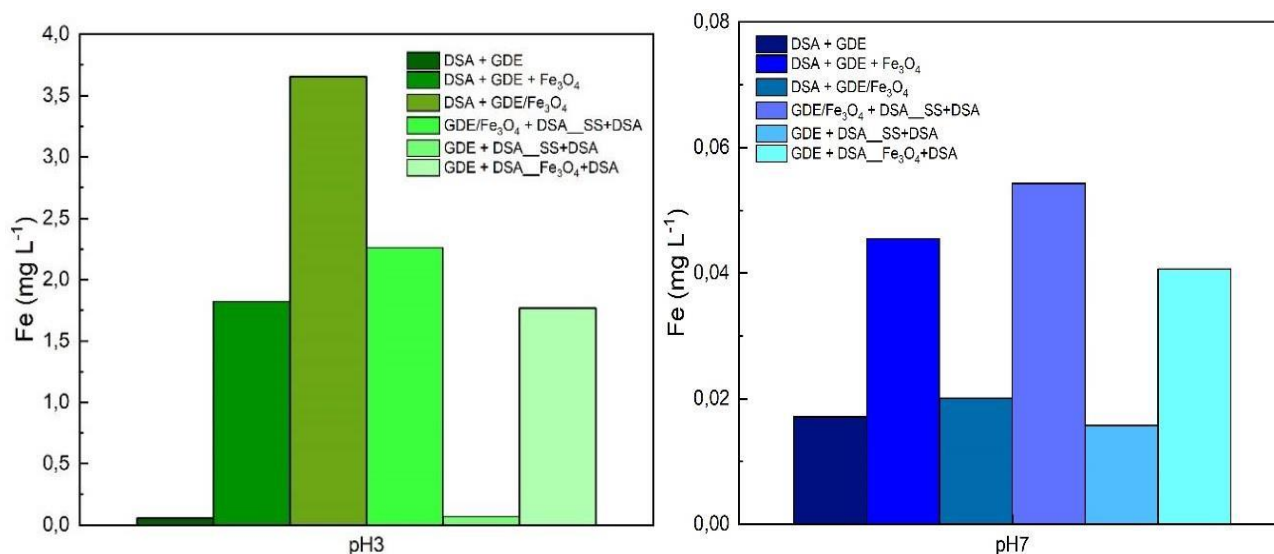


Figura 34. Concentração de ferro total gerado no processo eletro-Fenton após 120 min em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: [CEX]: 10 mg L<sup>-1</sup>, densidade de corrente: 10 mA cm<sup>-2</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 50 mmol L<sup>-1</sup> Tempo de Experimento: 2 horas.

Os experimentos em pH 3 no EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resultaram em maior lixiviação de ferro que o sistema EDG + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na qual não houve aplicação de corrente no catalisador, que foi de 3,9 e 1,9 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para os mesmos sistemas aplicados em pH 7 foram encontradas concentrações bem mais baixas, 0,05 e 0,02 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Essa diferença pode ser explicada pelo diagrama Iron Pourbaix, pois o meio ácido favorece a dissolução de ferro, enquanto em pH 7, favorece a permanência do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na fase sólida.

## 2.5 CONCLUSÃO

As configurações estudadas apresentaram excelentes resultados, principalmente com o catalisador inserido no EDG (EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), com maior consumo de peróxido de hidrogênio, e o catalisador não eletrificado (EDG + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), os melhores sistemas na degradação da cefalexina em pH 7, que apresentaram 80% e 90% de degradação de CEX em 30 minutos, respectivamente. Em pH 3, experimentos mostraram que a densidade de corrente (2 - 10 mA cm<sup>-2</sup>) não influencia a degradação de CEX no sistema

EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com o mesmo consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após 30 minutos. Nos experimentos em pH 7, foi observado que aumentando a densidade de corrente, a degradação do CEX foi aumentada, atingindo 98% em 20 mA em 12 min, 43% em 2 mA cm<sup>-2</sup>, 75% em 10 e 5 mA cm<sup>-2</sup> em 30 minutos e 98% em 20 mA cm<sup>-2</sup> em 12 minutos.

Ao analisar a aplicação de dois ânodos, foi possível observar a contribuição do ânodo na degradação do CEX, sendo o sistema EDG + DSA // SS + DSA responsável por 80% da degradação em pH 7, enquanto o sistema com o catalisador EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + DSA // SS + DSA, apresentou 99% em pH 7 em 12 minutos de experimento.

Apesar de remover 50% do TOC no sistema foto-eleto-Fenton em 2 horas de tratamento, e não apresentar degradação completa em pH 7, o catalisador apresentou boa atividade catalítica, sendo um bom material para estudos futuros.

## CONCLUSÃO GERAL

A eletrodeposição de óxido de ferro em tela de aço inox apresentou atividade catalítica em dois diferentes sistemas de processos oxidativos avançados, sistema foto-Fenton heterogêneo em reator contínuo solar e eletro-Fenton.

Em sistema de foto-Fenton no reator em reciclo sob luz solar, apresentou também 97% de degradação na presença de 4, 6 e 8 telas de catalisador. E em sistema de fluxo contínuo, apresentou 90% de degradação nas condições de variáveis vazão (50 mL min<sup>-1</sup>) e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mmol L<sup>-1</sup>), no tempo de 30 minutos.

O reator contínuo com as telas como catalisador apresentou também resultado acima de 80% de remoção de cefalexina em efluente nas condições do planejamento experimental de máximo de peróxido de hidrógeno e mínimo de vazão.

No sistema eletro-Fenton, o catalisador apresentou estabilidade após 4 ciclos em pH 7 e a análise de XPS mostrou uma ligeira diminuição dos picos de Fe(III), mas não houve alteração nas espécies de ferro após 4 experimentos. Entre as configurações testadas, duas se destacaram nos experimentos, EDG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inserido no eletrodo, o qual degradou 80% da cefalexina em pH 7 e EDG + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, imerso em solução, o qual degradou 90%.

O aumento da densidade de corrente resultou em maiores taxas de degradação, alcançando 98% em 20 mA cm<sup>-2</sup> em 12 minutos.

Portanto podemos verificar que o catalisador desenvolvido apresentou estabilidade em ambos os sistemas, podendo ser aplicado em diferentes processos oxidativos de forma eficaz na degradação da cefalexina, além de ser de fácil manuseio e reutilização.

## REFERÊNCIAS

ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V. **OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA TEBUTIURON UTILIZANDO ELETRODO DO TIPO DSA ®Quim. Nova.** [s.l: s.n.].

ARAUJO, F. V. F. et al. HETEROGENEOUS FENTON PROCESS USING THE MINERAL HEMATITE FOR THE DISCOLOURATION OF A REACTIVE DYE SOLUTION. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 04, p. 605–616, 2011.

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. **Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. Separation and Purification Technology**Elsevier B.V., , 15 abr. 2020.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 9 dez. 2009.

CARDONA, Y. et al. Heterogeneous Fenton- and photo-Fenton-like catalytic degradation of emerging pollutants using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/pillared clays synthesized from aluminum industrial wastes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 52, 1 abr. 2023.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Advanced oxidation and mineralization of simazine using Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 688–694, 15 set. 2009.

CHAKMA, S.; MOHOLKAR, V. S. Physical mechanism of sono-fenton process. **AIChE Journal**, v. 59, n. 11, p. 4303–4313, nov. 2013.

DUONG, H. A. et al. Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. **Chemosphere**, v. 72, n. 6, p. 968–973, jun. 2008.

GRENNI, P.; ANCONA, V.; BARRA CARACCILO, A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 25–39, 1 jan. 2018.

HAMMAD, M. et al. Large-scale synthesis of iron oxide/graphene hybrid materials as highly efficient photo-Fenton catalyst for water remediation. **Environmental Technology and Innovation**, v. 21, 1 fev. 2021.

HE, H.; ZHOU, Z. Electro-fenton process for water and wastewater treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 21, p. 2100–2131, 15 dez. 2017.

HERNÁNDEZ, F. et al. Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, p. 447–456, 5 fev. 2019.

HUANG, W. et al. Enhanced heterogeneous photo-Fenton process modified by magnetite and EDDS: BPA degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 11, p. 10421–10429, 1 abr. 2017.



JEON, S. H.; SONG, G. D.; HUR, D. H. Electrodeposition of magnetite on carbon steel in Fe(III)-triethanolamine solution and its corrosion behavior. **Materials Transactions**, v. 56, n. 7, p. 1107–1111, 2015.

JIANG, W. L. et al. Graphene Modified Electro-Fenton Catalytic Membrane for in Situ Degradation of Antibiotic Florfenicol. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 17, p. 9972–9982, 4 set. 2018.

JJEMBA, P. K. **The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review** **Ecosystems and Environment**. [s.l: s.n.].

KLEIN, E. Y. et al. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 115, n. 15, p. E3463–E3470, 2018.

KÜMMERER, K. **Resistance in the environment**. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, ago. 2004.

KÜMMERER, K. **Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I**. **Chemosphere**, abr. 2009.

LIMA, K. V. L.; DE JESUS, J. H. F.; NOGUEIRA, R. F. P. **Occurrence of Antibiotics in Aqueous Matrices: An Outlook about the Situation in Brazil**. **Journal of the Brazilian Chemical Society** Sociedade Brasileira de Quimica, , 2023.

LOJO-LÓPEZ, M. et al. Degradation of simazine by photolysis of hydrogen peroxide Fenton and photo-Fenton under darkness, sunlight and UV light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, 1 ago. 2021.

MA, D. et al. **Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment.** *Chemosphere*Elsevier Ltd, , 1 jul. 2021.

MALPASS, G. R. P. et al. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 565–572, 2006.

MESQUITA, I. et al. 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.

MONTAGNER, C. C. et al. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019.

MOURA, M. L. et al. The impact of restricting over-the-counter sales of antimicrobial drugs: Preliminary analysis of national data. **Medicine (United States)**, v. 94, n. 38, 25 set. 2015.

NAIR, K. M.; KUMARAVEL, V.; PILLAI, S. C. **Carbonaceous cathode materials for electro-Fenton technology: Mechanism, kinetics, recent advances, opportunities and challenges.** *Chemosphere*Elsevier Ltd, , 1 abr. 2021.

NAKAMURA, K. C. et al. Electrochemically-driven mineralization of Reactive Blue 4 cotton dye: On the role of in situ generated oxidants. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 840, n. March, p. 415–422, 2019.

NIDHEESH, P. V. et al. Heterogeneous electro-Fenton process: Principles and applications. Em: **Handbook of Environmental Chemistry**. [s.l.] Springer Verlag, 2018. v. 61p. 85–110.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. **FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON** *Quim. Nova*. [s.l.: s.n.].

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 31 mar. 2005.

PANIZZA, M. et al. Complete mineralization of the antibiotic amoxicillin by electro-Fenton with a BDD anode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 12, p. 1327–1335, 6 set. 2014.

Preparation of Common Types of Desk Reagents Specified in Standard Methods. [s.d.].

PRIYADARSHINI, M. et al. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, n. February, p. 115295, 2022.

PUPO NOGUEIRA, R. F. et al. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

RAMIREZ, J. H. et al. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 3–4, p. 312–323, 26 set. 2007.

RIAL, J. B.; FERREIRA, M. L. Challenges of dye removal treatments based on IONzymes: Beyond heterogeneous Fenton. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, n. March, 2021.

ROJAS-MANTILLA, H. D. et al. Influence of irradiation sources on the efficiency of copper-modified magnetite for photo-Fenton degradation of sulfathiazole. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 9, p. 2723–2732, 2021.

SALAZAR, R.; URETA-ZAÑARTU, M. S. Mineralization of triadimefon fungicide in water by electro-fenton and photo electro-fenton. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 7, p. 4199–4207, set. 2012.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Ultraviolet-light-assisted heterogeneous Fenton reaction of Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites for the degradation of organic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

SANTOS DE LIMA, A.; FERNANDES PUPO NOGUEIRA, R. Cerium-modified iron oxides applied as catalysts in the heterogeneous Fenton system for degradation of cephalexin. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 19, p. 23767–23777, 2021.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. **Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes. Current Opinion in Electrochemistry** Elsevier B.V., , 1 jun. 2021.

SONG, X. et al. In situ electrogeneration and activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by atomic Fe catalysts for the efficient removal of chloramphenicol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, 15 jun. 2021.

SOPAJ, F. et al. Effect of cathode material on electro-Fenton process efficiency for electrocatalytic mineralization of the antibiotic sulfamethazine. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, 15 mar. 2020.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. Metcalf & Eddy, Inc AMGH**, 2016.

TUC DINH, Q. et al. Measurement of trace levels of antibiotics in river water using on-line enrichment and triple-quadrupole LC-MS/MS. **Talanta**, v. 85, n. 3, p. 1238–1245, 15 set. 2011.

ULLOA-OVARES, D. et al. Simultaneous degradation of pharmaceuticals in fixed and fluidized bed reactors using iron-modified diatomite as heterogeneous Fenton catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 152, p. 97–107, 2021.

VAN BOECKEL, T. P. et al. Global antibiotic consumption 2000 to 2010: An analysis of national pharmaceutical sales data. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 14, n. 8, p. 742–750, 2014.

WANG, K. et al. **Making cathode composites more efficient for electro-fenton and bio-electro-fenton systems: A review. Separation and Purification Technology**Elsevier B.V., , 1 jan. 2023.

WILL, I. B. S. et al. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 1–3, p. 51–57, 2004.

XIN, S. et al. High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO<sub>2</sub> for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 280, 1 jan. 2021.

XU, T. et al. Mechanisms for the enhanced photo-Fenton activity of ferrihydrite modified with BiVO<sub>4</sub> at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 212, p. 50–58, 2017.

ZHANG, M. HUI et al. **A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. Science of the Total Environment**Elsevier B.V., , 20 jun. 2019.

# ANEXO

