

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 17/08/2023.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL
PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO”**



**Instituto de Química Campus de
Araraquara**

**HETEROGENEOUS FENTON PROCESS
BASED ON LAYERED DOUBLE HYDROXIDES
FOR URBAN WASTEWATER TREATMENT**

Ph. D. Thesis

NAYARA DE MELO COSTA SERGE

Araraquara

2023

NAYARA DE MELO COSTA SERGE

**HETEROGENEOUS FENTON PROCESS BASED ON LAYERED
DOUBLE HYDROXIDES FOR URBAN WASTEWATER TREATMENT**

**Thesis presented to the Institute of
Chemistry, São Paulo State University, to
obtain the degree of Doctor in Chemistry**

Supervisor: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

**Araraquara
2023**

NAYARA DE MELO COSTA SERGE

**PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO BASEADO EM HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE
URBANO**

**Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obter o título de Doutora em Química**

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

**Araraquara
2023**

S484h Serge, Nayara de Melo Costa
Heterogeneous Fenton process based on layered
double hydroxides for urban wastewater treatment /
Nayara de Melo Costa Serge– Araraquara: [s.n.],
2023
202 p.: il.

Thesis (doctor) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Advisor: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Wastewater purification. 2. Layered double
hydroxides. 3. Disinfection. 4. Catalysts. 5.
Environmental recovery and remediation. I. Title.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Heterogeneous Fenton process based on layered double hydroxides for urban wastewater treatment"

AUTORA: NAYARA DE MELO COSTA SERGE

ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

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

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

Prof. Dr MARIO CESAR GUERREIRO (Participação Virtual)
Departamento de Química / Universidade Federal de Lavras - UFLA - Lavras

Prof. Dr. ALAM GUSTAVO TROVÓ (Participação Virtual)
Instituto de Química - UFU - Uberlândia

Prof. Dr. RICARDO ANTONIO TORRES PALMA (Participação Virtual)
Instituto de Química - UDEA - Colômbia

Prof.^a Dr.^a JULIANA FERREIRA DE BRITO (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 17 de março de 2023

I dedicate this thesis to my parents José Osvaldo and Ilma, my brothers Thiago and Camila, and my dear husband York.

ACKNOWLEDGMENT

First, I want to thank God for giving wisdom to conduct this Ph.D in the best way for achieving all my goals.

To my parents Ilma and José Osvaldo, my grandmother Maria, my brothers Thiago and Camila and all my family for always supporting me and believing in me.

Special thanks to Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira, for everything she has taught me over the years with so much patience and wisdom, her constant advice and for the support she has given me.

I want to thank Prof.Dr. Serge Chiron and his entire team at HydroSciences Montpellier in Montpellier - France, for the opportunity, support, and hospitality during my research internship abroad.

I am very grateful to my co-worker, Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves, for everything he taught me about Layered Double Hydroxides, his advice and guidance.

I am also very grateful to the other co-workers Hernan Dario Rojas Mantilla, Manuel Alejandro Ramirez Ubillus and Chan Li, for all their support in carrying out the experiments and contributions to the scientific articles.

I am extremely grateful to the Institute of Chemistry of the São Paulo State University and to all the professors who directly or indirectly influenced my Ph. D studies, especially Prof. Dr. Peter Hammer for his help with the XPS analysis and Prof.Dr. Celso Valentim Santilli for the support provided in his laboratory.

I sincerely appreciate all my lab-mates of the Laboratory of Advanced Oxidation Processes at IQ- UNESP Araraquara with whom I shared good moments, experiences, and knowledge.

My most sincere and deepest acknowledgment go to my dear husband, York Estewin Serge Correales, for sharing life with me, for all his help mainly in the graphical abstract of the scientific articles, as well as for motivating me every day to be better and work harder.

I would like to thank the financial support from the Brazilian agencies: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for the grants N° 2018/17517-0 and 2019/24624-0, and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) code 001, for all financing.

DATA

Personal Information

Full name: Nayara de Melo Costa Serge

Name in bibliography citation: Costa-Serge, N.M; Costa, N. M; Costa, Nayara M; Costa-Serge, Nayara De M; De Melo Costa Serge, Nayara

Nationality: Brazilian

Birth city: São Gotardo, Minas Gerais, Brazil

Profession: Chemist

Address: Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Av. Prof. Francisco Degni, 55 - Jardim Quitandinha – Araraquara – SP

CEP: 14800-060

e-mail: nayara.melo@unesp.br

Academic education

Bachelor's degree in Chemistry (2014), Federal University of Viçosa (UFV) Campus Rio Paranaíba, Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brazil.

Licensed degree in Chemistry (2017), University of Uberaba, Uberaba, Minas Gerais, Brazil.

Master's degree in Chemistry (2018), Federal University of Uberlândia (UFU) Uberlândia, MG, Brazil.

Professional Experience

Substitute professor of general and inorganic chemistry (Aug/2014- Aug/2015). Federal University of Viçosa (UFV), Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brazil. Full-time.

Research internship abroad (BEPE-FAPESP) (Sept/2020 to Nov/2021). HSM - Hydrosiences Montpellier, Montpellier University, Montpellier- France.

Internship substitute professor of qualitative analytical chemistry (Jun/2022 - Dez/2022)
Institute of Chemistry, São Paulo State University, Araraquara, São Paulo, Brazil.

Participation in scientific events

1) Costa-Serge, N. M.; Gonçalves, R. G. L.; Lima, K. V. L.; Hammer, P.; Nogueira, R. F. P. XIX Brazil MRS Meeting (Sep 25 – 29, 2022, Foz do Iguaçu - Pr – Brasil). Effect of heat treatment on CuMgFe-LDH on the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole (Poster presentation).

2) Costa-Serge, N. M.; Gonçalves, R. G. L.; Ramirez-Ubillus, M. A.; Li, C; Hammer, P.; Chiron, S.; Nogueira, R. F. P. XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials (Aug 14 – 19, 2022, Cancun, Mexico). The effect of interlamellar anion on CuMgFe-LDH in solar photo-Fenton degradation of the anticancer drug 5-fluorouracil. (Oral presentation).

3) Costa-Serge, N. M.; Li, C.; Nogueira, R. F. P.; Chiron, S. Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (Jun 5 – 10 Turin – Italy, 2022). Heterogeneous Fenton oxidation process using CuMgFe-B(OH)₄ Layered Double Hydroxide for simultaneous disinfection and antibiotics removal from urban wastewater. (Oral and poster presentation)

4) Costa-Serge, N. M.; Gonçalves, R. G. L.; Ramirez-Ubillus, M. A.; Li, C; Hammer, P.; Chiron, S.; Nogueira, R. F. P. XIX Brazil MRS Meeting (2021, online format). Influence of the interlamellar anion in CuMgFe-LDH on the degradation of the anticancer drug 5-Fluorouracil. (Poster presentation).

5) Costa-Serge, N. M.; Gonçalves, R. G. L.; Rojas-Mantilla, H. D.; Santilli, C. V.; Hammer, P.; Nogueira, R. F. P. 42^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2019, Joinville-SC-Brasil). Effect of Cu²⁺ in CuMgFe-CO₃ Layered Double Hydroxide as catalysts in the degradation of the antibiotic sulfatiazole in heterogeneous photo Fenton process. (Poster presentation).

6) Costa-Serge, N. M.; Gonçalves, R. G. L.; Rojas-Mantilla, H. D.; Santilli, C. V.; Hammer, P.; Nogueira, R. F. P. I Workshop São Paulo-Germany (2018, Limeira, SP, Brazil) Layered Double Hydroxide as catalysts in heterogeneous photo-Fenton degradation of the antibiotic sulfathiazole. (Oral Presentation).

7) Costa, N.M.; Gonçalves, B. R.; Neto, W.B.; Machado, A. E. H.; Trovó, A. G. XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (2017, Uberlândia, MG, Brazil). Tratamento de águas residuais de biodiesel por coagulação - floculação: avaliação e otimização dos parâmetros operacionais. (Poster presentation).

8) Costa, N.M.; Soares, M. S.; Soares, F. S. C. Simpósio de Integração Acadêmica Rio Paranaíba – MG, Brazil, 2013. Identificação dos compostos presentes na própolis da Região do Alto Paranaíba. (Poster presentation).

9) Costa-Serge, N. M. I Ciclo de palestra da Química 2011, Rio Paranaíba, MG, Brazil. O Ano Internacional da Química - Homenagem ao Centenário do Prêmio Nobel de Marie Curie. (Oral presentation).

Awards

1) Best Poster in Environmental Chemistry, 42a. SBQ Meeting, Brazilian Chemical Society, Brazilian Chemical Society, 2019.

2) Honorable Mention for the work “Prática simples e sustentável que assegura um solo fértil e produtivo”. Simpósio de Integração Acadêmica - Federal University of Viçosa (UFV), 2014.

Published scientific articles

1) N. de M. Costa-Serge, R.G. Lima Gonçalves, M.A. Ramirez-Ubillus, C. Li, P. Hammer, S. Chiron, R.F. Pupo Nogueira, Effect of the interlamellar anion on CuMgFe-LDH in solar photo-Fenton and Fenton-like degradation of the anticancer drug 5-fluorouracil, Appl. Catal. B Environ. 315 (2022) 121537. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121537>.

- 2) C. Li, N. de M. Costa Serge, R.F.Pupo Nogueira, S. Chiron, V. Goetz, Peroxydisulfate activation by CuO pellets in a fixed-bed column, operating mode and assessments for antibiotics degradation and urban wastewater disinfection, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 71709–71720. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20847-1>.
- 3) M.A. Ramirez-ubillus, N. de.M. Costa-Serge, P. Hammer, R. F. Pupo Nogueira, M.A. Ramirez-ubillus, A new approach on synergistic effect and chemical stability of graphene oxide-magnetic nanocomposite in the heterogeneous Fenton degradation of caffeine, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 55014–55028.
- 4) N. de Melo Costa-Serge, R.G.L. Gonçalves, H.D. Rojas-Mantilla, C.V. Santilli, P. Hammer, R.F.Pupo Nogueira, Fenton-like degradation of sulfathiazole using copper-modified MgFe-CO₃ layered double hydroxide, *J. Hazard. Mater.* 413 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125388>.
- 5) E.O. Marson, C.E.S. Paniagua, N.de M. Costa-Serge, R.M.F. Sousa, G.D. Silva, R.W. Becker, C. Sirtori, M.C.V.M. Starling, S.R. Carvalho, A.G. Trovó, Chemical and toxicological evaluation along with unprecedented transformation products during photolysis and heterogeneous photocatalysis of chloramphenicol in different aqueous matrices, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09756-3>.
- 6) N. de M. Costa, G.D. Silva, E.O. Marson, E.M. Richter, A.E.H. Machado, A.G. Trovó, Enhanced treatment of a biodiesel effluent using ferrioxalate in a photo-Fenton process based on the use of solar radiation, *Fuel.* 221 (2018) 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.086>.
- 7) N. de M. Costa, V.M. Silva, G. Damaceno, R.M.F. Sousa, E.M. Richter, A.E.H. Machado, A.G. Trovó, Integrating coagulation-flocculation and UV-C or H₂O₂/UV-C as alternatives for pre- or complete treatment of biodiesel effluents, *J. Environ. Manage.* 203 (2017) 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.069>

Submitted scientific articles

1) N. de M. Costa Serge, C. Li, R.F. Pupo Nogueira, S. Chiron. Simultaneous disinfection of urban wastewater and antibiotics degradation mediated by CuMgFe-B(OH)_4 layered double hydroxide with different oxidizing agents. Chemical Engineering Journal.

FOREWORD

This thesis was written in the format of chapters/articles in accordance with the presentation of dissertations and theses norms of the Chemistry Graduate Program at the Institute of Chemistry, UNESP – Araraquara. Two published articles and one submitted (being the first author in all of them) in refereed journals make up chapters 2, 3 and 4 of this thesis. All the results from chapter 4 were obtained at the HSM Hydrosciences Montpellier, Montpellier University, Montpellier- France, during the research internship abroad.

In chapter 1, a general introduction with the objectives is presented, starting with the problem of the presence of pollutants (chemical and biological) in wastewaters even after applying conventional treatments and the application of Layered Double Hydroxides (LDH) as an alternative for wastewater treatment in heterogeneous Fenton with different oxidizing agents to promote the removal of contaminants and inactivation of pathogens.

The next chapters present the complete scientific articles published during the Ph.D period, in the following sequence:

Chapter 2: Fenton-like degradation of sulfathiazole using copper-modified MgFe-CO_3 layered double hydroxide. Authors: Nayara de Melo Costa-Serge, Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves, Hernán Dario Rojas-Mantilla, Celso Valentim Santilli, Peter Hammer and Raquel Fernandes Pupo Nogueira. Journal: Journal of Hazardous Materials, Volume 413, 5 July 2021, 125388. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125388. State: Received 29 October 2020, Revised 20 January 2021, Accepted 9 February 2021, Available online 12 February 2021, Version of Record 23 February 2021.

Chapter 3: Effect of the interlamellar anion on CuMgFe-LDH in solar photo-Fenton and Fenton-like degradation of the anticancer drug 5-fluorouracil. Authors: Nayara de Melo Costa-Serge, Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves, Manuel Alejandro Ramirez-Ubillus, Chan Li, Peter Hammer, Serge Chiron and Raquel Fernandes Pupo Nogueira. Journal: Applied Catalysis B: Environmental, Volume 315, 15 October 2022, 121537. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121537. State: Received 26 January 2022, Revised 17 May 2022, Accepted 18 May 2022, Available online 21 May 2022, Version of Record 26 May 2022.

Chapter 4: Simultaneous disinfection of urban wastewater and antibiotics degradation mediated by CuMgFe-B(OH)_4 layered double hydroxide with different oxidizing agents.

Author: Nayara de Melo Costa-Serge, Chan Li, Raquel Fernandes Pupo Nogueira and Serge Chiron. Chemical Engineering Journal. State: Under review.

Finally, chapter 5 summarizes the general conclusion of this Ph.D thesis.

Abstract

The interest in the application of Layered Double Hydroxides (LDHs) as catalysts in heterogeneous Fenton has become frequent due to their interesting structural properties, low production cost, ease of synthesis, the possibility of incorporation of different types of elements in the same structure and application under neutral conditions. The improvement and use of these materials as catalysts in secondary treated urban wastewater (STWW), would bring benefits to human health and the environment. These perspectives motivated this study, where LDHs based on CuMgFe were synthesized for the activation of different oxidizing agents, hydrogen peroxide (H_2O_2), persulfate ($\text{PDS} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), and peroxymonosulfate ($\text{PMS} = \text{HSO}_5^-$) in the generation of reactive species for the degradation of pharmaceuticals and inactivation of pathogens in STWW. Initially, two pyroaurite-type LDHs (MgFe-CO_3 and CuMgFe-CO_3) were synthesized by the coprecipitation method at constant pH to evaluate the influence of the insertion of Cu in the LDH on the degradation of the sulfathiazole antibiotic (STZ) in the dark and under LED-Vis irradiation. XPS analyzes confirmed the insertion of Cu(II) in the LDH structure and the presence of Cu(I), which increased the degradation efficiency of $150 \mu\text{g L}^{-1}$ of STZ, and achieving non detectable concentration was after 90 min using 4 mmol L^{-1} of H_2O_2 and 0.5 g L^{-1} of CuMgFe-CO_3 at pH 7.5, under LED-Vis irradiation. In view of the potential of the LDH with copper to remove the antibiotic at a pH close to neutral and the high stability of the catalyst even after 4 cycles of reuse, it was decided to study the influence of the interlamellar anion on the activity. Four LDHs of CuMgFe were synthesized, with a variation of the interlamellar anion: B(OH)_4^- , CO_3^{2-} , NO_3^- and SO_4^{2-} , for the removal of the anticancer 5-fluorouracil (5-FU) in the dark and under solar radiation. XRD and XPS results showed the phase purity of the catalysts synthesized and the intercalation of the respective anions. The degradation process in the dark showed that the interlamellar anion has a strong effect on the catalytic properties of the LDH, showing the following pseudo-first order (k) rate constant sequence: $\text{CuMgFe-B(OH)}_4 > \text{CuMgFe-NO}_3 > \text{CuMgFe-SO}_4 > \text{CuMgFe-CO}_3$. The highest efficiency of LDH with boron was explained based on FTIR and XPS results, which showed the interactions B-O and B-OH, which were responsible for inducing modifications on the electronic density of CuMgFe-B(OH)_4 , accelerating the reduction of Cu(II) and Fe(III) and thus favoring the generation of reactive oxygen species in the Fenton process. This catalyst allowed the complete degradation of $200 \mu\text{g L}^{-1}$ of 5-FU under solar radiation after 20 min and after 40

min in the dark, with degradation efficiency maintained above 90% until the fourth cycle of use in the presence of 10 mmol L⁻¹ H₂O₂ and 0.5 g L⁻¹ LDH. The excellent performance of CuMgFe-B(OH)₄ in the degradation of 5-FU, motivated the studies on the application of this catalyst in the simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole (SMX), ciprofloxacin (CIP), cephalixin (CFX) and amoxicillin (AMX) and inactivation of *Escherichia coli* and *Enterococcus faecalis* pathogens with different oxidizing agents, H₂O₂, PDS, and PMS. In each system with different oxidants, CuMgFe-B(OH)₄ behaved differently. LDH-activated PMS was the most efficient process and provided more than 90% removal of all antibiotics after 120 min and complete inactivation of pathogens using 0.5 g L⁻¹ LDH and 4 mmol L⁻¹ PMS. However, the LDH system with H₂O₂ was efficient for disinfection, but not for the degradation of antibiotics due to the formation of complexes between the cations present in the catalyst structure and H₂O₂. The PDS activated system occurred by a non-radical pathway involving mainly singlet oxygen (¹O₂) and Cu(III) with the removal of antibiotics, but limited disinfection capacity for *Escherichia coli*.

In the experiments performed in this thesis, high stability of the synthesized LDHs and excellent performance under neutral conditions were observed, which is important for the application of these materials as catalysts.

Resumo

O interesse na aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) como catalisadores no processo Fenton heterogêneo tem se tornado frequente devido às suas interessantes propriedades estruturais, baixo custo de produção, facilidade de síntese, possibilidade de incorporação de diferentes tipos de elementos em uma mesma estrutura e aplicação em condições de neutralidade. O aprimoramento e uso desses materiais como catalisadores no tratamento de efluente de uma estação de tratamento de esgoto (ETE), traria benefícios à saúde humana e ao meio ambiente. Estas perspectivas, motivaram a realização deste trabalho, onde foram sintetizados HDLs baseados em CuMgFe para a ativação de diferentes agentes oxidantes, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), persulfato ($\text{PDS} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), e peroximonosulfato ($\text{PMS} = \text{HSO}_5^-$) na geração de espécies reativas para a degradação de fármacos e inativação de patógenos em efluente de ETE. Inicialmente foram sintetizados dois tipos de HDLs do tipo piroaurita (MgFeCO_3 e CuMgFeCO_3) pelo método de coprecipitação a pH constante para avaliar a influência da inserção de Cu no HDL na degradação do antibiótico sulfatiazol (STZ) no escuro e sob radiação LED-Vis. As análises de XPS confirmaram a inserção de Cu(II) na estrutura do HDL e a presença de Cu(I) após a reação, o que aumentou a eficiência de degradação de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de STZ, onde após 90 min de reação não foi possível detectar o contaminante utilizando 4 mmol L^{-1} de H_2O_2 e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de CuMgFeCO_3 , em pH 7,5, sob irradiação LED-Vis. Tendo em vista o potencial do HDL com cobre em remover o antibiótico em pH próximo ao neutro e a alta estabilidade mesmo após 4 ciclos de reuso, decidiu-se estudar a influência do ânion na atividade catalítica. Quatro HDLs de CuMgFe foram sintetizados, com variação do ânion interlamelar: B(OH)_4^- , CO_3^{2-} , NO_3^- e SO_4^{2-} , para a remoção do fármaco anticâncer 5-fluorouracil (5-FU) no escuro e sob radiação solar. Os resultados de DRX e XPS mostraram que os catalisadores foram sintetizados com pureza de fase e os respectivos ânions foram intercalados. A aplicação do processo de degradação no escuro, mostrou que o ânion interlamelar tem um forte efeito nas propriedades catalíticas do HDL, apresentando a seguinte sequência de constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k): $\text{CuMgFe-B(OH)}_4 > \text{CuMgFe-NO}_3 > \text{CuMgFe-SO}_4 > \text{CuMgFe-CO}_3$. A alta eficiência do HDL com boro foi explicada com base nos resultados de FTIR e XPS, que mostraram as interações B-O e B-OH, as quais foram responsáveis por induzir modificações na densidade eletrônica de CuMgFe-B(OH)_4 , acelerando a redução de Cu(II) e Fe(III) e favorecendo assim a geração de espécies reativas de oxigênio no processo Fenton. Este

catalisador propiciou a completa degradação de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de 5-FU sob radiação solar após 20 min e após 40 min no escuro, com eficiência de degradação mantida acima de 90% até o quarto ciclo de reuso na presença de 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de HDL. O excelente desempenho de CuMgFe-B(OH)_4 na degradação de 5-FU, motivou os estudos para a aplicação deste catalisador na degradação simultânea dos antibióticos sulfametoxazol (SMX), ciprofloxacina (CIP), cefalexina (CFX) e amoxicilina (AMX) e inativação dos patógenos *Escherichia coli* e *Enterococcus faecalis* com diferentes oxidantes, H_2O_2 , PDS e PMS. Em cada sistema com os diferentes oxidantes, CuMgFe-B(OH)_4 se comportou diferente. O PMS ativado pelo HDL foi o processo mais eficiente e proporcionou mais de 90% de remoção de todos os antibióticos após 120 min e inativação completa dos patógenos usando $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de HDL e 4 mmol L^{-1} de PMS. Entretanto, o sistema HDL com H_2O_2 foi eficiente para a desinfecção, mas não para a degradação de antibióticos devido à formação de complexos entre os cátions presentes na estrutura do catalisador e H_2O_2 . O sistema ativado por PDS ocorre por uma via não radicalar envolvendo principalmente oxigênio singlete e Cu(III) com remoção de antibióticos, mas com capacidade de desinfecção limitada para *Enterococcus faecallis*. Nos experimentos realizados nesta tese, observou-se uma elevada estabilidade dos HDLs sintetizados e um excelente desempenho em condições neutras, o que é importante para a aplicação destes materiais como catalisadores.

LIST OF FIGURES

Figure 1.1	Representation of the most studied AOPs for wastewater treatment and reactions involved in the generation of reacting species.	31
Figure 1.2	Energy diagram of the molecular orbital of oxygen in the triplet ground state and in the singlet excited state.	38
Figure 1.3	Transformation of brucite into LDH.	39
Figure 1.4	Synthesis of CuMgFe-LDH by the coprecipitation method at pH = 11 and under nitrogen atmosphere.	41
Figure 1.5	Number of published articles about use of LDH in Fenton processes since 2008. Source: Web of Science database, Institute for Scientific Information – ISI. keywords: “Layered Double Hydroxide” AND “Fenton”.	42
Figure 2.1	X-ray diffractograms of MgFe-CO ₃ and CuMgFe-CO ₃	62
Figure 2.2	FTIR-ATR spectra of the synthesized MgFe-CO ₃ and CuMgFe-CO ₃ LDHs.	64
Figure 2.3	SEM images of the synthesized LDHs: (a) MgFe-CO ₃ and (b) CuMgFe-CO ₃	65
Figure 2.4	UV-Vis absorption spectra of MgFe-CO ₃ and CuMgFe-CO ₃	65
Figure 2.5	TG, dTG, and dTA thermal analyses of the synthesized materials: MgFe-CO ₃ and CuMgFe-CO ₃	66
Figure 2.6	Effect of LDH concentration on STZ degradation. Conditions: pH 7.5; 150 µg L ⁻¹ STZ; 4 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; Vis-LED irradiation, (a) MgFe-CO ₃ and (b) CuMgFe-CO ₃	69
Figure 2.7	Effect of H ₂ O ₂ concentration on STZ degradation. Conditions: pH 7.5; 150 µg L ⁻¹ STZ; Vis-LED irradiation; (a) MgFe-CO ₃ at 1.0 g L ⁻¹ ; (b) CuMgFe-CO ₃ at 0.5 g L ⁻¹	70
Figure 2.8	Influence of the presence of TBA and BQ on STZ degradation in the using (a) MgFe-CO ₃ (1.0 g L ⁻¹) and (b) CuMgFe-CO ₃ (0.5 g L ⁻¹). Conditions: pH 7.5; 150 µg L ⁻¹ STZ; 4 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; 100 mmol L ⁻¹ TBA; 1 mmol L ⁻¹ de BQ.	71
Figure 2.9	XPS Fe 2p _{3/2} (a, b) and Cu 2p _{3/2} (c, d) spectra of CuMgFe-CO ₃ , before (a, c) and after (b, d) four cycles of use in the Fenton process.	73

Figure 2.S1 N ₂ adsorption/desorption isotherms of the MgFe-CO ₃ and CuMgFe-CO ₃ catalysts. The inset shows the pore size distributions of the materials.	82
Figure 2.S2 Increases of pH in aqueous suspensions of 0.5 g L ⁻¹ MgFe-CO ₃ and CuMgFe-CO ₃	83
Figure 2.S3 Evaluation of consumption of H ₂ O ₂ . Conditions: pH 7.5; 150 µg L ⁻¹ STZ; 4 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; Vis-LED irradiation, (a) MgFe-CO ₃ and (b) CuMgFe- CO ₃	84
Figure 2.S4 Influences of H ₂ O ₂ photolysis, STZ photolysis, and adsorption of STZ on the surfaces of the catalysts. Conditions: pH 5.6; 150 µg L ⁻¹ STZ; 4 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; 1.0 g L ⁻¹ MgFe-CO ₃ ; 0.5 g L ⁻¹ CuMgFe-CO ₃	84
Figure 2.S5 STZ degradation during four 120-min cycles using the CuMgFe-CO ₃ catalyst in the dark Fenton process. Conditions: 0.5 g L ⁻¹ CuMgFe-CO ₃ ; 150 µg L ⁻¹ STZ; 4 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂	85
Figure 2.S6 FTIR-ATR spectra of CuMgFe-CO ₃ , before and after four cycles of use in the Fenton process.	85
Figure 2.S7 X-ray diffractograms of the CuMgFe-CO ₃ catalyst, before and after four cycles of use in the Fenton process.	86
Figure 3.1 X-ray diffractograms with Rietveld refinement of CuMgFe-SO ₄ , CuMgFe-NO ₃ , CuMgFe-B(OH) ₄ and CuMgFe-CO ₃	95
Figure 3.2 SEM images for the LDHs containing a) CuMgFe-B(OH) ₄ , b) CuMgFe-SO ₄ , c) CuMgFe-CO ₃ , and d) CuMgFe-NO ₃	97
Figure 3.3 TEM images of a) CuMgFe-B(OH) ₄ , b) CuMgFe-SO ₄ , c) CuMgFe-CO ₃ , and d) CuMgFe-NO ₃	98
Figure 3.4 FTIR spectra of the synthesized materials CuMgFe-B(OH) ₄ (a), CuMgFe-NO ₃ (b), CuMgFe-CO ₃ (c), and CuMgFe-SO ₄ (d).	99
Figure 3.5 TG, dTG, and dTA thermal analyses of the synthesized materials: a) CuMgFe-CO ₃ , b) CuMgFe-B(OH) ₄ , c) CuMgFe-NO ₃ , and d) CuMgFe-SO ₄	100
Figure 3.6 XPS high resolution spectra of Cu 2p _{3/2} (a), (b), (c), (d), and Fe 2p _{3/2} spectra (e), (f), (g), (h) of CuMgFe-CO ₃ , CuMgFe-NO ₃ , CuMgFe-B(OH) ₄ and CuMgFe-SO ₄ , respectively.	102

Figure 3.7	High-resolution XPS spectra of N 1s (a), B 1s (b), C 1s (c), and S 2p (d) of the synthesized LDHs.	103
Figure 3.8	Proposed surface reaction between CuMgFe-B(OH) ₄ and B(OH) ₃	104
Figure 3.9	Influence of the interlamellar anion on the degradation of 5-FU in the dark (a) and consumption of H ₂ O ₂ (b). Initial conditions: 5-FU = 200 µg L ⁻¹ , LDHs = 0.5 g L ⁻¹ and H ₂ O ₂ = 10 mmol L ⁻¹	106
Figure 3.10	Influence of the interlamellar anion on the degradation of 5-FU under solar radiation (a) and consumption of H ₂ O ₂ (b). Initial conditions: 5-FU = 200 µg L ⁻¹ , LDHs = 0.5 g L ⁻¹ and H ₂ O ₂ = 10 mmol L ⁻¹	108
Figure 3.11	Degradation of 5-FU after four cycles reuse of CuMgFe-B(OH) ₄ in purified water (W) and wastewater (STWW). Conditions: pH 7.5; 200 µg L ⁻¹ 5-FU; 10 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ and CuMgFe-B(OH) ₄ : 0.5 g L ⁻¹ in the dark.	111
Figure 3.S1	HR-TEM images with representation of the calculation of the interlamellar domain for the synthesized catalysts.	120
Figure 3.S2	N ₂ adsorption/desorption isotherms of the CuMgFe-CO ₃ (a) CuMgFe-B(OH) ₄ (b), CuMgFe-NO ₃ (c) and CuMgFe-SO ₄ (d) catalysts. The inset shows the pore size distributions of the materials.	121
Figure 3.S3	UV-Vis absorption spectra of LDHs synthesized.	121
Figure 3.S4	Evaluation of 5-FU adsorption on the surface of CuMgFe-B(OH) ₄ , CuMgFe-NO ₃ , CuMgFe-SO ₄ and CuMgFe-CO ₃ in the dark (a) and under solar radiation (b). Initial conditions: 5-FU = 200 µg L ⁻¹ , LDHs = 0.5 g L ⁻¹	122
Figure 3.S5	Effect of the radical scavengers NB, NaN ₃ , BQ and MeOH on 5-FU degradation in the dark. Conditions: pH 7.5; 200 µg L ⁻¹ 5-FU; 10 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; 200 mg L ⁻¹ de BQ, NB, MeOH and NaN ₃ ; 0.5 g L ⁻¹ of CuMgFe-B(OH) ₄	122
Figure 3.S6	5-FU transformation products (TPs) generated in Fenton processes using CuMgFe-B(OH) ₄ in the dark.	124
Figure 3.S7	Extracted Ion Chromatograms (EIC) of detected 5-FU transformation products in the system using CuMgFe-B(OH) ₄	124

Figure 3.S8 XPS high resolution spectra of Cu 2p _{3/2} and Fe 2p _{3/2} before use (a) and (d), after Fenton process (b) and (e), and after solar photo-Fenton process (c) and (f), respectively in CuMgFe-B(OH) ₄	125
Figure 3.S9 High-resolution spectra of XPS of B 1s in CuMgFe-B(OH) ₄ after Fenton process.	126
Figure 4.1 Evaluation of LDH catalytic activity (a), consumption of oxidizing agent (b), and increases of pH in deionized water (c) in SMX degradation using 1 mM H ₂ O ₂ , PDS and PMS. Conditions: 500 µg L ⁻¹ SMX; 0.5 g L ⁻¹ LDH.....	138
Figure 4.2 Effect of PDS concentration on SMX degradation (a), consumption of PDS in the presence (solid symbols) and in the absence of SMX (open symbols) (b), and effect of LDH concentration on SMX degradation (c). Conditions: pH = 9.0 ± 0.1; 500 µg L ⁻¹ SMX; 0.5 g L ⁻¹ LDH and 4 mM PDS.	142
Figure 4.3 Direct SMX oxidation with PDS, PMS and H ₂ O ₂ in STWW (a) and in SMX degradation in LDH/PDS, LDH/PMS and LDH/H ₂ O ₂ systems in STWW (b). Conditions: pH = 7.5; 500 µg L ⁻¹ SMX, 0.5 g L ⁻¹ LDH; 4 mM of PDS, PMS and H ₂ O ₂	144
Figure 4.4 Proposed transformation pathways of SMX in LDH/PMS, LDH/PDS, LDH/H ₂ O ₂ and direct oxidation of PMS systems.	146
Figure 4.5 Effects of different radical scavengers using 200 mg L ⁻¹ BQ, MeOH, NB and FFA on SMX degradation in LDH/PDS system. Conditions: 500 µg L ⁻¹ SMX; 4 mM PDS and 0.5 g L ⁻¹ LDH.....	147
Figure 4.6 Raman spectrum of PDS, LDH before and after reaction with PDS, without SMX.....	148
Figure 4.7 Effect of the adsorption, direct oxidation by PDS and PMS and catalytic degradation with LDH/PMS and LDH/PDS for removing SMX, AMX, CFX and CIP in deionized water after 120 min of the reaction. Conditions: 2.0 mg L ⁻¹ of SMX, CIP, AMX and CFX; 0.5 g L ⁻¹ LDH; 4 mM of PDS and PMS; pH 8.31 ± 0.20 for LDH/PDS and 5.74 ± 0.18 for LDH/PMS.	150
Figure 4.8 Inactivation profiles of <i>E. Coli</i> (a) and <i>Enterococcus</i> (b) in secondary treated urban wastewater before and after treatment in direct oxidation with PMS, PDS and H ₂ O ₂	

and with different systems LDH, LDH/PMS, LDH/PDS and LDH/H ₂ O ₂ (c and d). Conditions: 0.5 g L ⁻¹ LDH, 4 mM of PMS, PDS and H ₂ O ₂	152
Figure 4.S1 Direct oxidation of SMX (a) and pH variation (b) without LDH with the oxidants PDS, PMS and H ₂ O ₂ . Conditions: 500 µg L ⁻¹ of SMX; 1 mM of H ₂ O ₂ , PMS and PDS.	162
Figure 4.S2 Chemical structure and activation mechanisms through electron transferring processes of PDS, PMS and H ₂ O ₂	162
Figure 4.S3 Effect of H ₂ O ₂ concentration on SMX degradation in the presence of LDH (a) and H ₂ O ₂ consumption (b). Solid symbols: consumption in the presence of SMX and open symbols: consumption in the absence of SMX. Conditions: 500 µg L ⁻¹ of SMX; 0.5 g L ⁻¹ of LDH.....	163
Figure 4.S4 Consumption of oxidizing agent in direct SMX oxidation of PMS, PDS and H ₂ O ₂ (a) and in LDH/PDS, LDH/PMS and LDH/H ₂ O ₂ systems in STWW (b). Conditions: pH = 7.5; 500 µg L ⁻¹ SMX, 0.5 g L ⁻¹ LDH; 4 mM of PDS, PMS and H ₂ O ₂	163
Figure 4.S5 Extracted Ion Chromatograms (EIC) of detected SMX transformation products in the system LDH/PDS (a), LDH/H ₂ O ₂ (b) and LDH/PMS (c).....	166
Figure 4.S6 Extracted Ion Chromatograms (EIC) of detected SMX transformation products under direct PMS oxidation.	166
Figure 4.S7 Consumption of PDS and PMS (a) and pH variation(b) in the LDH/PDS and LDH/PMS systems on the degradation of mixed compounds of the contaminants SMX, CIP, CFX and AMX. Conditions: 2.0 mg L ⁻¹ of SMX, CIP, AMX and CFX, 0.5 g L ⁻¹ CuMgFe-B(OH) ₄ , 4 Mm of PDS and PMS.	167
Figure 4.S8 X-ray diffractograms of the LDH catalyst after Fenton process with LDH/PMS, LDH/PDS and LDH/H ₂ O ₂	167
Figure 4.S9 SEM images of the LDH before (a) and after treatment with H ₂ O ₂ (b), PDS (c) and PMS (d) at two different magnifications.....	168
Figure 4.S10 XPS high resolution spectra of Cu 2p _{3/2} (a), (b), (c), and Fe 2p _{3/2} spectra (d), (e), (f), (g) of CuMgFe-B(OH) ₄ after reaction with H ₂ O ₂ , PDS and PMS.....	169

TABLE OF CONTENTS

1	INTRODUCTION AND OBJECTIVES	26
1.1	Pharmaceuticals and pathogens in the environment.....	26
1.2	Advanced Oxidation Processes (AOPs)	30
1.2.1	Classical and modified heterogeneous Fenton process: hydroxyl and sulfate radical reactions	33
1.3	Layered Double Hydroxides (LDHs) as catalysts in the heterogeneous Fenton process.....	38
2	FENTON-LIKE DEGRADATION OF SULFATHIAZOLE USING COPPER-MODIFIED MgFe-CO₃ LAYERED DOUBLE HYDROXIDE.....	55
2.1	Introduction.....	56
2.2	Experimental.....	58
2.2.1	Reagents.....	58
2.2.2	Preparation of the MgFe-CO ₃ and CuMgFe-CO ₃ LDHs.....	59
2.2.3	Characterization of the catalysts	59
2.2.4	Degradation experiments	60
2.2.5	Chemical analysis	60
2.3	Results and discussion	61
2.3.1	LDH characterization.....	61
2.3.2	Degradation of STZ	67
2.3.2.1	Effect of LDH dosage	67
2.3.2.2	Effect of H ₂ O ₂ concentration	69
2.3.2.3	Effect of radical scavengers in the dark process.....	70
2.3.2.4	Catalyst stability and CuMgFe-CO ₃ reuse.....	72
2.4	Conclusions.....	74
	Credit authorship contribution statement	74

Declaration of Competing Interest.....	75
Acknowledgements	75
3 EFFECT OF THE INTERLAMELLAR ANION ON CuMgFe-LDH IN SOLAR PHOTO-FENTON AND FENTON-LIKE DEGRADATION OF THE ANTICANCER DRUG 5-FLUOROURACIL	88
3.1 Introduction.....	89
3.2 Experimental.....	91
3.2.1 Reagents.....	91
3.2.2 Catalysts preparation	91
3.2.3 Characterization of the catalysts	92
3.2.4 Degradation experiments	93
3.2.5 Chemical analysis	94
3.3 Results and discussion	95
3.3.1 LDH characterization.....	95
3.3.2 Effect of interlamellar anion on catalytic activity of LDH.....	105
3.3.3 Identification of 5-FU transformation products (TPs) in the system CuMgFe-B(OH) ₄ /H ₂ O ₂	109
3.3.4 Catalyst stability and CuMgFe-B(OH) ₄ reuse	110
3.4 Conclusions.....	111
4 SIMULTANEOUS DISINFECTION OF URBAN WASTEWATER AND ANTIBIOTICS DEGRADATION MEDIATED BY CuMgFe-B(OH)₄ LAYERED DOUBLE HYDROXIDE WITH DIFFERENT OXIDIZING AGENTS.....	128
4.1 Introduction.....	129
4.2 Experimental.....	132
4.2.1 Reagents.....	132
4.2.2 Preparation of the CuMgFe-B(OH) ₄	132

4.2.3	Characterization of the CuMgFe-B(OH) ₄	132
4.2.4	Degradation and disinfection experiments	133
4.3	Results and discussion	135
4.3.1	SMX degradation in deionized water mediated by LDH/PDS, LDH/PMS and LDH/H ₂ O ₂	136
4.3.2	Application of LDH/PDS, LDH/PMS and LDH/H ₂ O ₂ systems for the degradation of SMX in wastewater	140
4.3.3	Mechanism of SMX transformation using LDH/PDS, LDH/H ₂ O ₂ , LDH/PMS, and PMS alone.....	145
4.3.4	Application of LDH/PDS and LDH/PMS to the removal of a mixture of antibiotics in urban wastewater	149
4.3.5	Application to urban wastewater disinfection	152
4.3.6	Catalyst stability	153
4.4	Conclusions.....	154
5	GENERAL CONCLUSION	171
6	RESUMO EXPANDIDO DA TESE EM PORTUGUÊS	173

6 RESUMO EXPANDIDO DA TESE EM PORTUGUÊS

Esta seção apresenta resumidamente os principais resultados desta tese de doutorado.

Tendo em vista que a ineficiência do tratamento convencional de águas residuais urbanas para a remoção de contaminantes emergentes e inativação de patógenos afeta negativamente a qualidade da água e pode contribuir para a transmissão de doenças infecciosas, ameaçando a saúde humana e o meio ambiente, estratégias de tratamento eficientes e de baixo custo precisam ser colocadas em prática.

Dentre as tecnologias eficientes para o tratamento adequado de efluentes, tem-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), devido à capacidade de produzir espécies reativas, principalmente radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que apresentam alto potencial padrão de redução ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) e baixa seletividade para a oxidação de contaminantes orgânicos, podendo levar à mineralização dos compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos. Além disso, essas espécies reativas podem reagir com a parede celular de bactérias atingindo enzimas e substâncias intracelulares, levando à inativação de patógenos.

Nas últimas décadas, os POA têm sido investigados visando sua aplicação isolada ou combinada a outros processos de tratamento de águas e efluentes. Além do $\text{HO}^\bullet$, outras espécies reativas podem ser geradas como $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, metais de alta valência e $^1\text{O}_2$. Diferentes agentes oxidantes e várias combinações podem ser usadas para produzir essas espécies reativas.

A Figura 1 apresenta os POAs mais aplicados para o tratamento de efluentes.

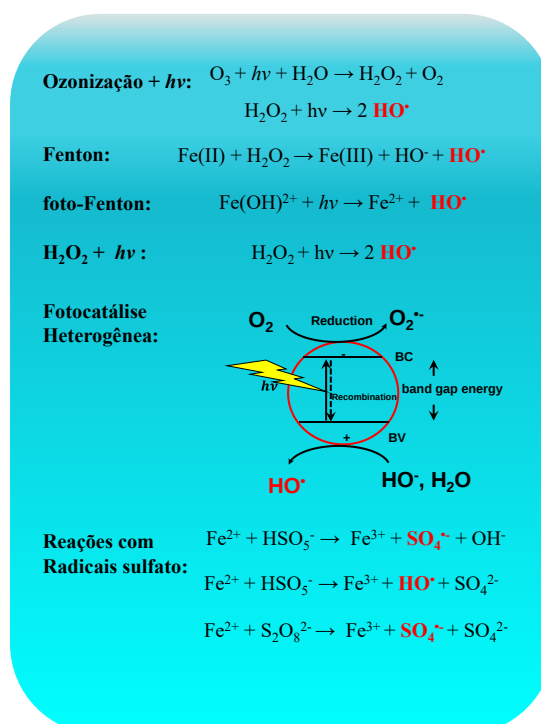
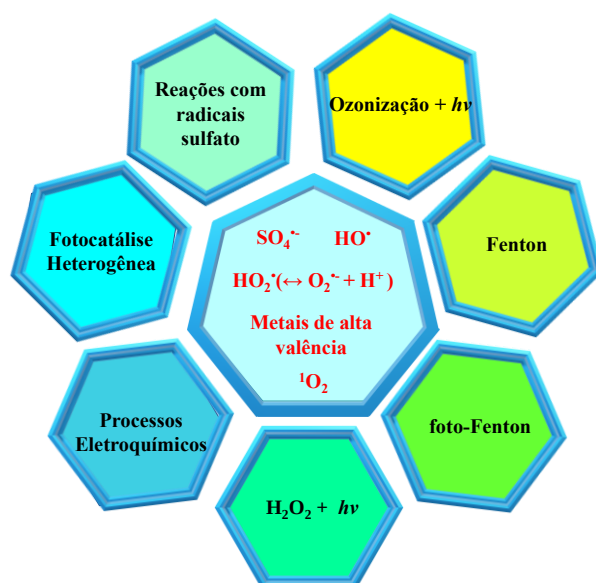


Figura 1 Representação dos principais POAs aplicados no tratamento de água residual.

Os oxidantes mais utilizados em POA para remediação ambiental são H_2O_2 , persulfato (PDS) e peroximonosulfato (PMS). Conforme demonstrado na Figura 2, esses oxidantes apresentam o grupo peroxo (ligação O-O), e após a decomposição catalítica por metais e transferência eletrônica tem-se a geração de radicais.

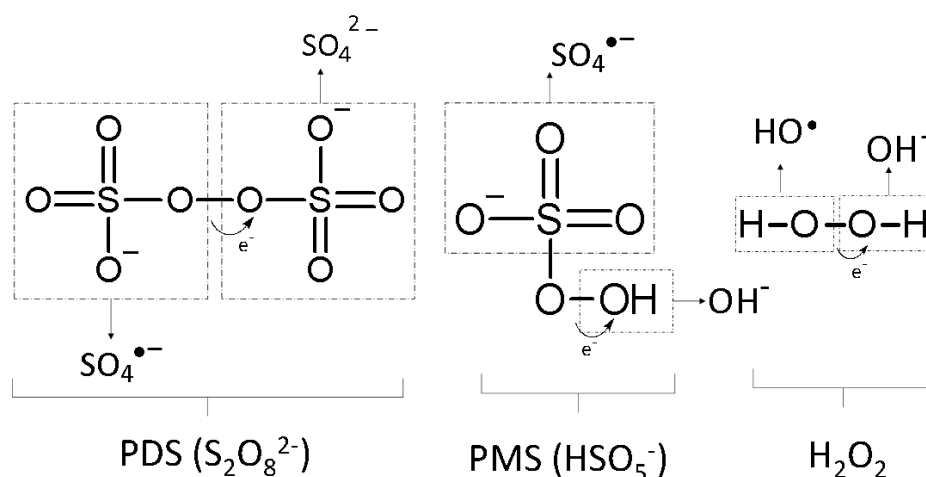


Figura 2 Estrutura química e mecanismos de ativação através de processos de transferência de elétrons de PDS, PMS e H_2O_2 .

A Tabela 1 mostra que esses três oxidantes têm propriedades diferentes e também que o PMS ativado pode gerar ambos os tipos de radicais, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{HO}^{\bullet}$. No entanto, é um oxidante mais caro.

Tabela 1 Propriedades e custo dos oxidantes H_2O_2 , PMS e PDS aplicados em POAs.

Oxidante	E^0 (V)	Principais espécies geradas	Solubilidade em água em 25 °C (g L^{-1})	USD Kg^{-1}
H_2O_2	1,77	$\text{HO}^{\bullet}$	Solúvel	1,5
PDS	2,01	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	730	0,74
PMS	1,82	$\text{SO}_4^{\bullet-}$ and $\text{HO}^{\bullet}$	298	2,2

A vantagem de usar H_2O_2 é sua total solubilidade em água em comparação com PDS e PMS. A aplicação de PDS também é interessante por ser a opção mais econômica dentre estes agentes oxidantes.

Dentre os POAs, tem-se o processo Fenton heterogêneo que utiliza partículas de catalisador na fase sólida para ativar oxidantes e pode ser interessante para aplicações operacionais de larga escala, principalmente quando combinado com a radiação solar. Estudos comprovaram a eficiência deste processo na remoção de várias classes de fármacos como antibióticos, antidepressivos, anticancerígenos, hormônios como os estrogênios, anti-inflamatórios e outros.

Estudos recentes têm relatado a aplicação de diferentes tipos de catalisadores no processo Fenton heterogêneo. Minerais de ferro como magnetita, hematita, ferridrita, goethita, lepidocrocita e maghemita apresentam baixa toxicidade e são os catalisadores mais comumente empregados em Fenton.

Além disso, vários minerais de ferro podem ser incorporados em vários materiais de suporte, como zeólitos, estruturas metal-orgânicas (MOFs), argilas, óxido de grafeno (GO) e sílica para aumentar a estabilidade térmica, resistência a solventes orgânicos e resistência mecânica. Além do ferro, outros cátions que participam das reações de Fenton como Cu, Ce, Mn, Cr, Co e Ru podem ser incorporados a esses materiais para acelerar o processo de degradação.

Apesar das inúmeras vantagens reportadas no emprego destes catalisadores no processo Fenton heterogêneo, a significativa lixiviação dos metais, a baixa eficiência no reuso do catalisador e a necessidade de ajuste do pH, foram algumas das limitações reportadas, as quais prejudicam a atividade catalítica destes materiais.

Entretanto, estas limitações podem ser contornadas com aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), uma vez que a atividade catalítica desses materiais pode ser melhorada variando tanto os cátions quanto os ânions interlamelares na estrutura do catalisador.

Devido às suas características estruturais únicas, as lamelas 2D podem incorporar diferentes metais, o que resulta em um alto sinergismo entre os cátions. Outras vantagens deste catalisador incluem dispersão em nível atômico de cátions estruturais, baixa toxicidade, alta porosidade, estabilidade térmica/química, baixa lixiviação de metais e simplicidade de síntese em escala de laboratório, o que é interessante para suas aplicações práticas. Essas características diferenciam os HDLs dos catalisadores comumente reportados.

Para entender a estrutura de um HDL é conveniente usar a estrutura da brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, onde os cátions M^{2+} estão nos centros dos octaedros com seis grupos hidroxila (OH^-) nos vértices, enquanto cada OH^- é circundado por três cátions metálicos e eles são apontados para os cantos e formam os empilhamentos das lamelas (Figura 3).

A transformação da brucita em HDL ocorre devido à substituição do cátion divalente (M^{2+}) pelo cátion trivalente (M^{3+}) na estrutura (Figura 3), resultando em uma carga residual positiva que requer a presença de um ânion interlamelar com carga compatível para contrabalançar as cargas na estrutura.

Esse processo gera uma expansão no empilhamento das lamelas (Figura 3), formando o HDL, que é representado pela fórmula geral: $[M(II)_{(1-x)}M(III)_x(OH)_2] (A^n)_{x/n} \cdot mH_2O$. O valor de x representa a razão molar de $M(III)/(M(II) + M(III))$. Neste caso, a faixa de $0,2 \leq x \leq 0,33$ é geralmente reconhecida como adequada para HDL.

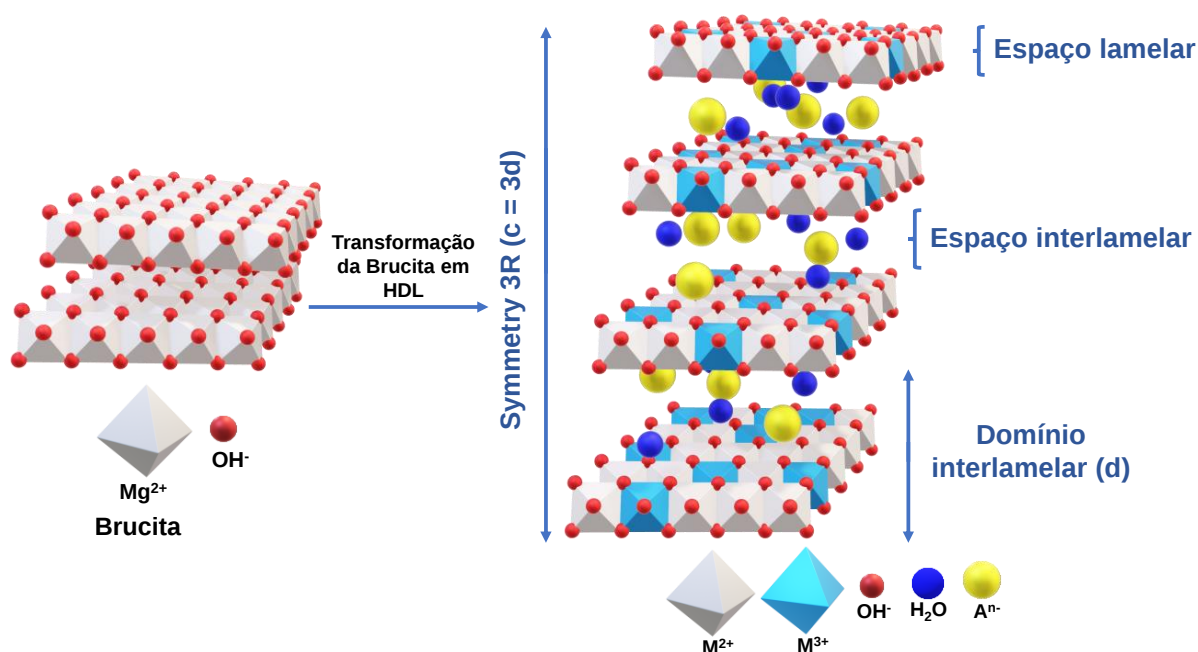


Figura 3 Transformação da brucita em HDL.

A incorporação de metais que participam das reações de Fenton como por exemplo Fe, Cu, Ce, Mn, Cr, Co e Ru, e diferentes ânions interlamelares como: as Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $NiCl_4^{2-}$, $CoCl_4^{2-}$ e $Fe(CN)_6^{3-}$ possibilita o emprego destes materiais como catalisadores em processo Fenton heterogêneo.

O objetivo geral desta tese foi avaliar a influência do cobre, diferentes ânions e diferentes oxidantes na atividade catalítica de HDL para a degradação de fármacos e inativação de patógenos via processo Fenton heterogêneo aplicado em efluente após passar por uma estação de tratamento de esgoto (ETE).

Desta forma, os experimentos foram realizados em água deionizada e em efluente urbano. Todos os catalisadores foram sintetizados pelo método de co-precipitação a $pH = 11$

(constante) e os experimentos de degradação foram realizados em diferentes condições experimentais, conforme será discutido a seguir.

Inicialmente foi avaliada a atividade catalítica em processo Fenton heterogêneo de um (HDL) de MgFe-CO_3 com e sem a inserção de cobre na estrutura, utilizando H_2O_2 como oxidante para a remoção do antibiótico sulfatiazol (STZ) em água. Foi adicionado 7% cobre (com relação ao número total de mols de Mg e Fe). Os dois catalisadores apresentaram difratogramas de raios X semelhantes, com planos basais correspondentes aos empilhamentos das lamelas: (003), (006) e (009), característico da estrutura HDL (Figura 4).

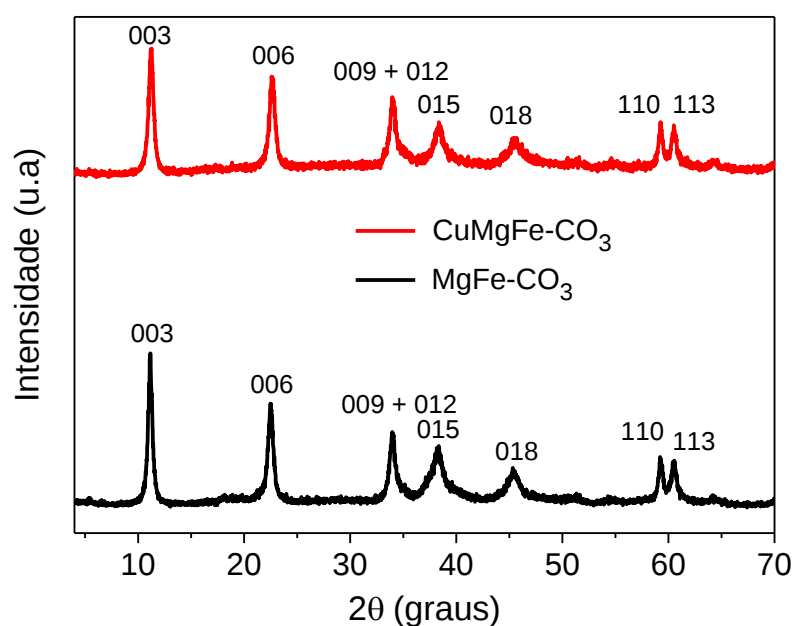
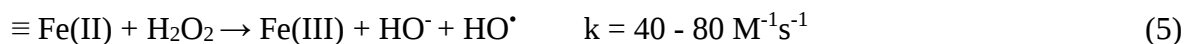
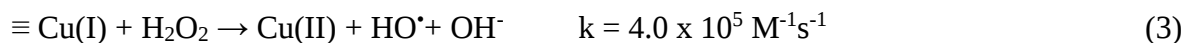
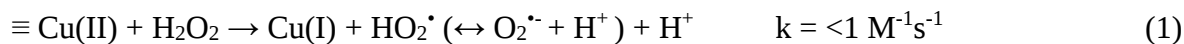


Figura 4 Difratogramas de raios-X de MgFe-CO_3 e CuMgFe-CO_3 .

A inserção de cobre aumentou a área específica do catalisador, de 42 para 91 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, o que melhorou as propriedades catalíticas do material devido ao aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis para as reações de Fenton.

Para avaliar o efeito da inserção de cobre na estrutura do HDL, estudos cinéticos de degradação em diferentes concentrações do catalisador (0,2 – 1,0 g L^{-1}) e de H_2O_2 (0 – 6 mmol L^{-1}) foram realizados. O HDL CuMgFe-CO_3 apresentou melhor atividade catalítica do que o HDL sem cobre nas diferentes condições investigadas. Isso pode ser explicado devido a incorporação de cobre no HDL favorecer a transferência de elétrons de H_2O_2 para o Cu(II) , o que reflete no aumento da taxa de formação $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ e levando à redução de Cu(II) a Cu(I) , acelerando a degradação devido à reação mais rápida de Cu(I) com H_2O_2 (Eq. 1-3), quando comparada com Fe(II) e H_2O_2 no clássico processo Fenton (Eq. 4 e 5).



As melhores concentrações de HDL e H_2O_2 nos experimentos com o HDL de cobre foram $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e 4 mmol L^{-1} , respectivamente. Nestas condições e sob irradiação LED- Vis ($1,3 \text{ W}$; $460 \pm 20 \text{ nm}$), a concentração de STZ diminuiu para níveis indetectáveis após 90 min, enquanto que com MgFe-CO_3 $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador foi necessário para atingir total remoção de STZ após 120 min, conforme representado na Figura 5.

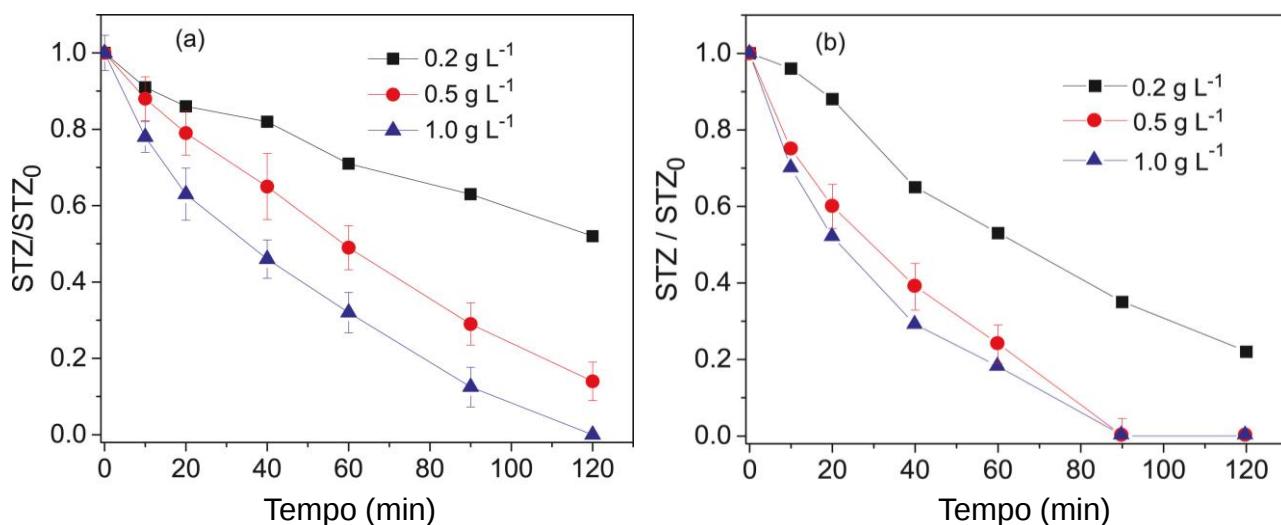


Figura 5 Efeito da concentração de HDL na degradação de STZ. Condições: pH 7,5; $150 \mu\text{g L}^{-1}$ STZ; 4 mmol L^{-1} H_2O_2 ; Irradiação Vis-LED, (a) MgFe-CO_3 e (b) CuMgFe-CO_3 .

Os experimentos no escuro e na ausência de H_2O_2 não mostraram capacidade de adsorção de STZ por HDL. Da mesma forma, a fotólise de H_2O_2 resultou em apenas 10% de remoção de STZ, enquanto nenhuma remoção significativa foi observada somente com aplicação de irradiação com LED visível.

Uma propriedade interessante destes materiais é a capacidade de funcionarem em meio neutro e manterem o pH da solução após a inserção do HDL. Experimentos para avaliar o aumento do pH nas suspensões em água com os catalisadores foram realizados com 0.5 g L^{-1} do HDL com cobre e sem cobre. O pH natural da solução STZ foi de 5,6.

É possível observar na Figura 6, um rápido aumento para pH 7,5 no sistema com CuMgFe-CO_3 e pH 7,2 no sistema com MgFe-CO_3 no primeiro minuto de reação, seguido de

estabilização em torno de pH 7,8 até o final do experimento. Este aumento no pH foi devido aos grupos hidroxila presentes na estrutura do catalisador, que neutralizaram a solução. Embora esse pH não seja ideal para a reação de Fenton, o material não é estável em $\text{pH} < 4$ e interessante o aumento do pH ocorreu mesmo com a acidificação prévia da solução.

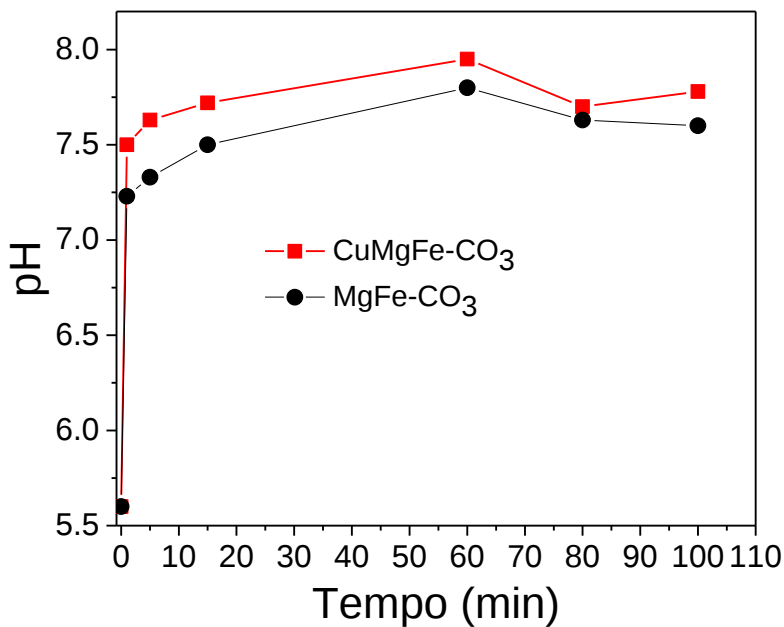


Figura 6 Aumento do pH em suspensões aquosas de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ MgFe-CO_3 e CuMgFe-CO_3 .

Para melhor entendimento do mecanismo de degradação do antibiótico com o HDL com cobre e sem cobre, o papel das espécies reativas de oxigênio no mecanismo de degradação foi investigado pela adição com álcool terc-butilico (TBA) e p-benzoquinona (BQ), sequestradores de radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, respectivamente (Figura 7). Além disso análises de XPS foram usadas para identificar os estados de ligação das espécies de Cu e Fe na superfície do catalisador com cobre, antes e depois de quatro ciclos de degradação de Fenton (Figura 8).

É possível observar na Figura 7, que para ambos os catalisadores, na ausência dos sequestradores, 90% de degradação de STZ foi obtida após 120 min, seguindo um modelo de reação de primeira ordem com uma constante de velocidade (k) de $0,019 \text{ min}^{-1}$. No entanto na presença de TBA e o HDL com cobre, a degradação de STZ foi mais reprimida do que com o HDL sem cobre e atingiu apenas 19% de degradação ($k = 0,002 \text{ min}^{-1}$) enquanto que 48% de degradação foi atingida com o HDL sem cobre ($k = 0,006 \text{ min}^{-1}$). Da mesma forma, na presença de BQ, a degradação atingiu 30% ($k = 0,004 \text{ min}^{-1}$) e 69% ($k = 0,010 \text{ min}^{-1}$) usando o HDL sem e com cobre, respectivamente.

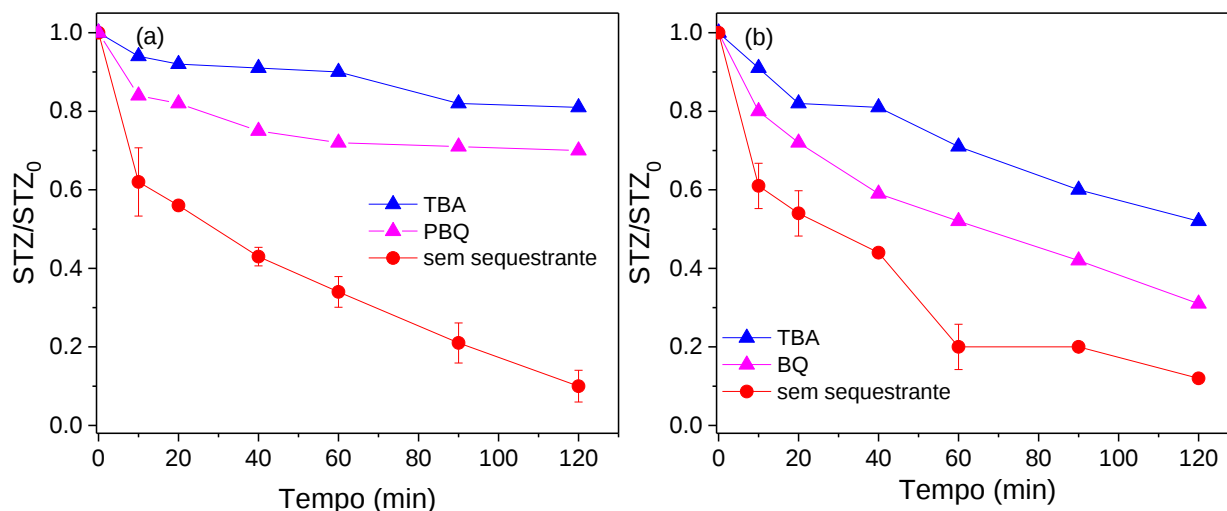


Figura 7 Influência da presença de TBA e BQ na degradação de STZ no escuro com (a) MgFe-CO_3 ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e (b) CuMgFe-CO_3 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$). Condições: pH 7,5; $150 \mu\text{g L}^{-1}$ STZ; $4 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$; 100 mmol L^{-1} TBA; 1 mmol L^{-1} de BQ.

Conforme demonstrado na Figura 7 os radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, têm um papel importante no mecanismo de oxidação de STZ, sendo o radical hidroxila a principal espécie oxidativa, uma vez que a degradação foi mais afetada na presença de sequestrante deste radical.

Os espectros de XPS de alta resolução de Fe $2p_{3/2}$ foram deconvoluídos em quatro componentes em 709,5, 711,1, 712,3 e 514,3 eV, relacionados à presença de Fe(II), Fe(III) (Fe_2O_3 e FeOOH) e um satélite “shake-up” de Fe(III), respectivamente. A comparação dos espectros mostrou que os sítios de ferro permaneceram inalterados após o processo de degradação. Desconsiderando os satélites “shake-up” de Cu (II) em energias de ligação mais altas dos espectros de Cu $2p_{3/2}$, os três componentes em 932,2, 933,7 e 934,8 eV podem ser atribuídos às espécies Cu(I) e Cu(II) (CuO e Cu(OH)_2), respectivamente (Figura 8).

É importante ressaltar que é bastante comum observar nos espectros de XPS a presença de um componente fraco atribuído à redução de espécies provenientes dos sais precursores, como por exemplo, a presença de Cu(I) em amostras preparadas com precursores de Cu(II), o que pode ser explicado devido a uma possível redução parcial de Cu(II) induzida por raios X.

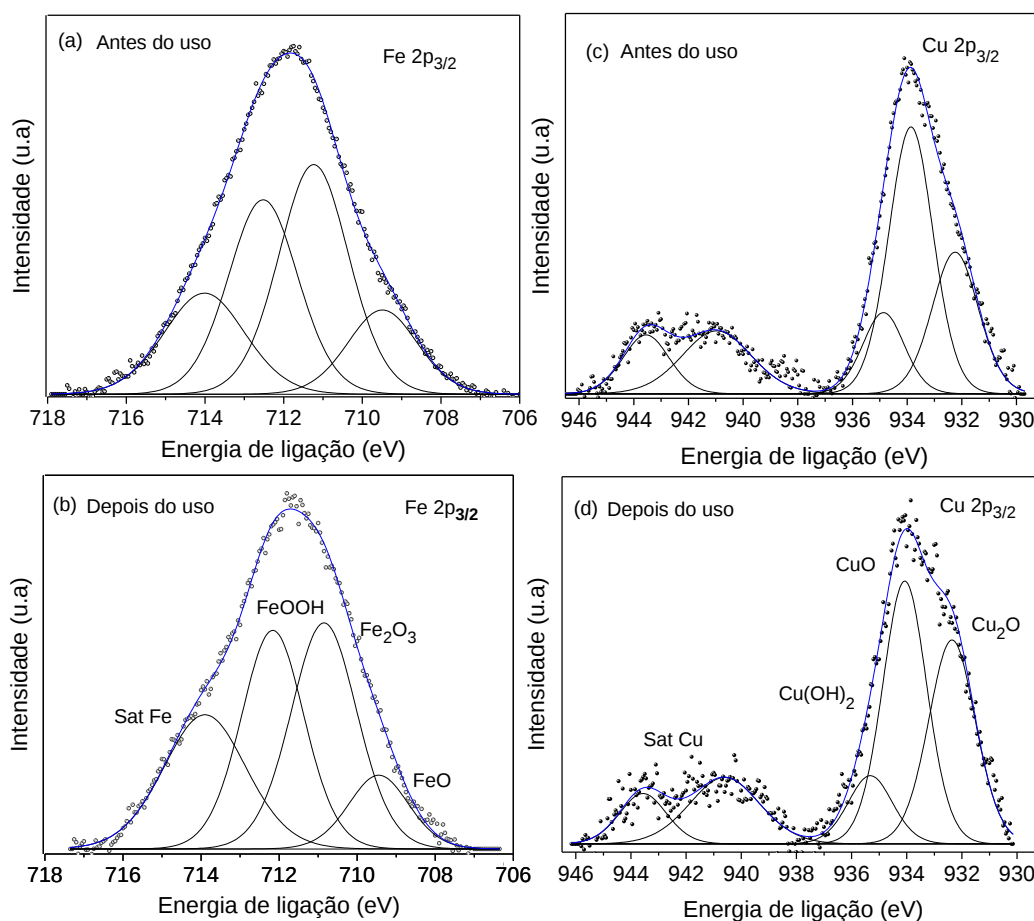


Figura 8 XPS Fe 2p_{3/2} (a, b) e Cu 2p_{3/2} (c, d) espectros de CuMgFe-CO₃, antes (a, c) e após (b, d) quatro ciclos de uso no processo Fenton.

O aumento observado de Cu(I) após quatro ciclos de processo sugere a redução de Cu(II) durante a decomposição catalítica de H₂O₂ (Eq. 1). A presença de sítios de Cu(I) na superfície da estrutura do HDL é importante, pois pode contribuir significativamente para a geração de radicais hidroxila conforme a Eq.3, contribuindo para a eficiência do processo de degradação.

O reuso do catalisador é fundamental de ser investigado. Neste sentido, experimentos de degradação de STZ foram realizados durante quatro ciclos de 120 min do processo Fenton no escuro e os resultados mostraram que a atividade catalítica do CuMgFe-CO₃ diminuiu apenas 10% após o quarto ciclo, indicando uma boa estabilidade do catalisador.

Nesta etapa foi possível concluir que a inserção de cobre na superfície do catalisador foi muito importante para o processo de degradação de STZ via reações de Fenton. A formação de pares redox Cu(II)/Cu(I) e Fe(III)/Fe(II) propiciaram a decomposição efetiva de H₂O₂ para formar HO[•] e HO₂[•] /O₂^{•-}, resultando em degradação aprimorada de STZ, em comparação com o HDL sem cobre.

O foco principal dos estudos sobre o uso de HDLs do tipo piroaurita nas reações de Fenton reportados na literatura, tem sido avaliar os efeitos de diferentes cátions nas lamelas, como Mn, Fe, Cu e Co, sem considerar o efeito do ânion interlamelar, que também pode influenciar a atividade catalítica.

Com base na capacidade do ânion ser trocado, a seguinte ordem de estabilidade já foi relatada para a intercalação do ânion no espaço interlamelar no HDL: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. Essa sequência foi proposta levando em consideração a densidade de carga do ânion, que geralmente, quanto maior a densidade de carga, maior a interação eletrostática com as lamelas, o que contribui para a tendência de serem intercalados no espaço interlamelar.

Sendo assim, para avaliar se o ânion interlamelar na estrutura do HDL poderia causar algum efeito positivo na atividade catalítica do material, decidiu-se sintetizar HDLs de CuMgFe, com variação dos ânions: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , B(OH)_4^- e NO_3^- .

Em particular, o ânion B(OH)_4^- foi selecionado para ser intercalado no HDL, uma vez que estudos recentes descreveram a influência de espécies de boro na alteração da densidade de carga superficial, e consequentemente aumentando a cinética de reação de Fenton.

Os difratogramas de raios-X (Figura 9) mostram três picos principais (003), (006) e (009) atribuídos à estrutura lamelar e aos planos de empilhamento, característicos da estrutura do HDL. Além disso é possível observar que esses materiais possuem pureza de fase e cristalinidade.

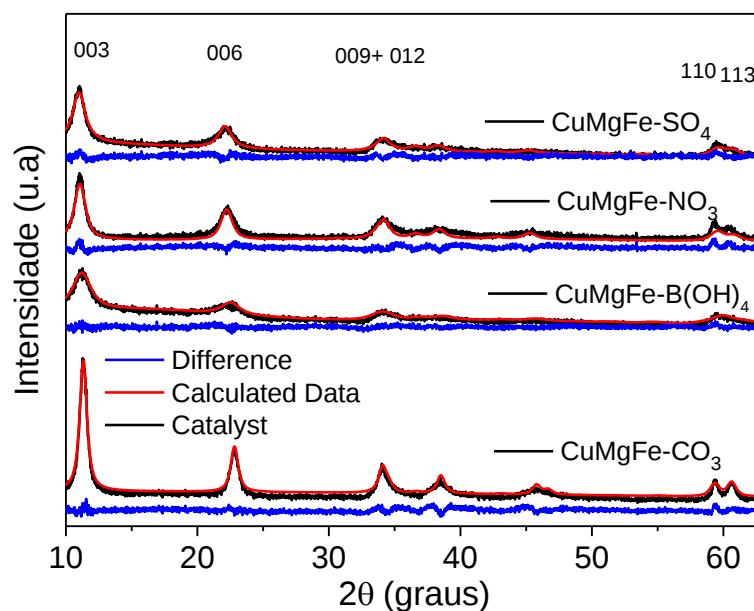


Figura 9 Difrátogramas de raios-X com refinamento Rietveld de CuMgFe-SO₄, CuMgFe-NO₃, CuMgFe-B(OH)₄ e CuMgFe-CO₃.

A Tabela 2 mostra que o ânion interlamelar afeta principalmente o tamanho de cristalito e a área específica dos catalisadores.

Tabela 2 Efeito de diferentes ânions no espaçamento basal (d_{003}), tamanho médio do cristalito na direção c e área específica para o CuMgFe-CO₃ (CO₃²⁻), CuMgFe-B(OH)₄ (B(OH)₄⁻), CuMgFe-NO₃ (NO₃⁻) e CuMgFe-SO₄ (SO₄²⁻).

Parâmetros	CO ₃ ²⁻	B(OH) ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
d₀₀₃ (nm)	0,78	0,79	0,80	0,81
Tamanho de cristalito na direção c (nm)	11,8	4,7	7,7	6,7
Área específica (m² g⁻¹)	68	17	10	25

Essas modificações estão relacionadas às diferenças de densidade de carga e tamanho de SO₄²⁻, NO₃⁻, B(OH)₄⁻ e CO₃²⁻ que interferem na estabilização da estrutura dos HDLs. Conforme mostrado na Tabela 2, o tamanho de cristalito e a área específica são menores para CuMgFe-B(OH)₄, CuMgFe-NO₃, CuMgFe-SO₄ do que para CuMgFe-CO₃, o que reflete a menor capacidade de estabilização da estrutura do HDL com esses ânions em comparação ao CO₃²⁻.

Os resultados de morfologia destes catalisadores ajudam a explicar os resultados da Tabela 2 e fazer uma relação com a facilidade de intercalação do ânion interlamelar. É possível observar nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 10), uma morfologia diferente para CuMgFe-B(OH)₄ (quando comparado aos demais HDLs), com formato irregular e partículas menores. Essas estruturas do tipo “stone-like” levam a um menor empacotamento das plaquetas o que justifica a menor área e tamanho de cristalito, e consequentemente o fato deste ânion apresentar menor capacidade de estabilizar a estrutura do HDL, quando comparado com os outros HDLs sintetizados.

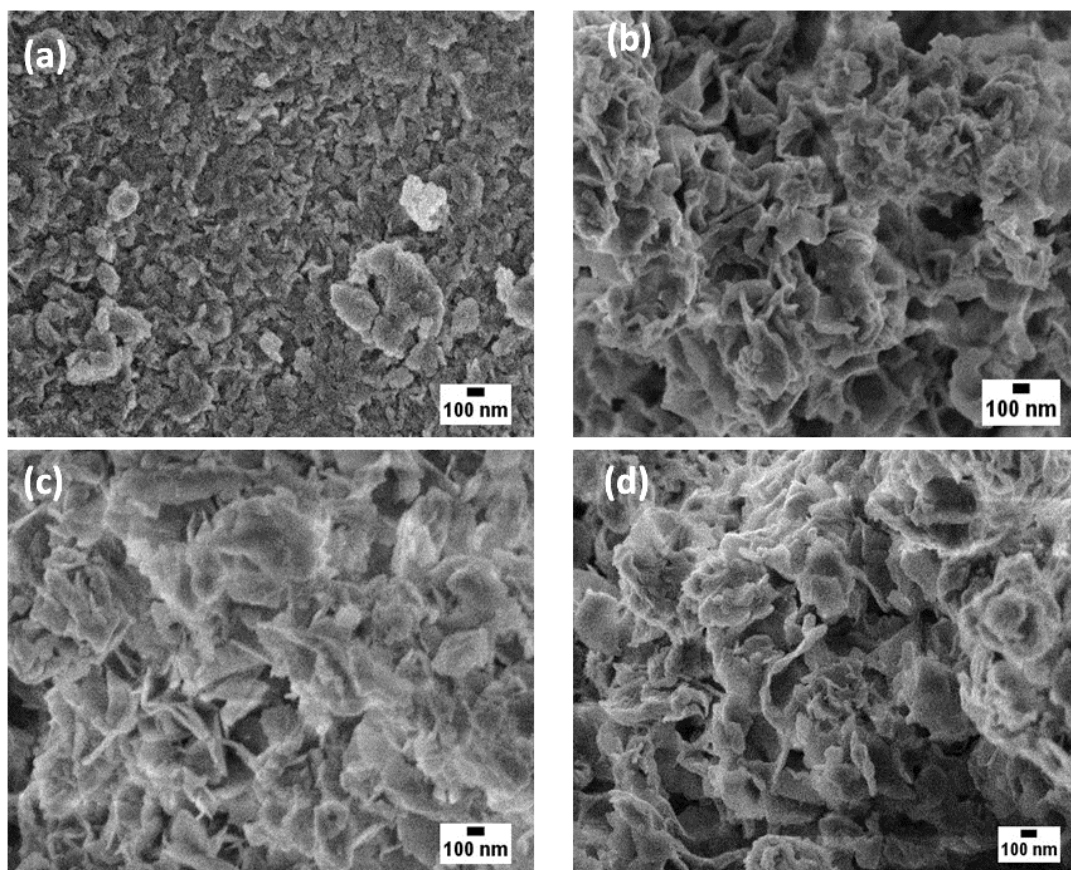


Figura 10 Imagens de MEV dos materiais sintetizados a) CuMgFe-B(OH)_4 , b) CuMgFe-SO_4 , c) CuMgFe-CO_3 , and d) CuMgFe-NO_3 .

Diferentemente, CuMgFe-CO_3 apresenta plaquetas maiores com morfologia do tipo rosa de areia o que resulta em maior estabilização na formação do hidróxido duplo e por isso apresenta maior capacidade de ser intercalado.

Os espectros de XPS de alta resolução de B 1s, C 1s, N 1s e S 2p mostram que os ânions B(OH)_4^- , CO_3^{2-} , NO_3^- e SO_4^{2-} foram intercalados no espaço interlamelar dos respectivos HDLs (Figura 11).

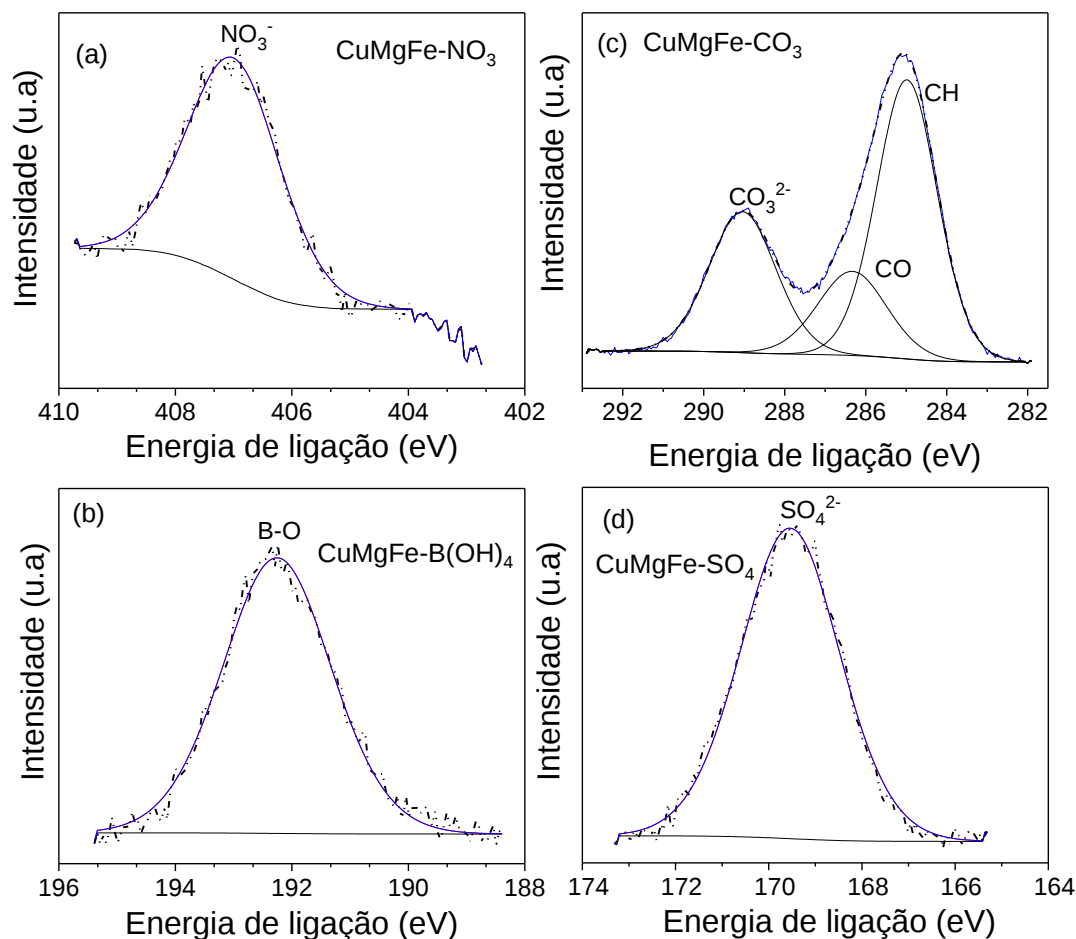


Figura 11 Espectros de XPS de alta resolução de N 1s (a), B 1s (b), C 1s (c) e S 2p (d) dos HDLs sintetizados.

O espectro de N 1s na Figura 12a apresentam um único pico em 407,07 eV, relacionado ao NO_3^- e nas Figuras 9c e d, o componente carbonato em 289,1 eV se sobrepõe com uma pequena contribuição de carboxil -CO característico do CuMgFe-CO_3 . O pico em 169,8 eV do espectro S 2p indica que o enxofre está na forma de sulfato (SO_4^{2-}) no caso de CuMgFe-SO_4 .

O sinal localizado em 192,3 eV está associado às ligações BO. Tendo em vista que o ânion interlamelar na estrutura do HDL está situado nas galerias interlamelares juntamente com as moléculas de água, é difícil confirmar o tipo de espécie de boro presente na superfície do catalisador. Para confirmar a presença do ânion B(OH)_4^- , os espectros de FTIR de CuMgFe-B(OH)_4 mostraram uma banda de baixa intensidade em 680 cm^{-1} , atribuída a vibrações assimétricas de B-O e uma banda adicional em $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ de B-OH (Figura 12). Esses resultados aliados aos de XPS permitem inferir que as ligações B-O e B-OH estão presentes no espaço interlamelar de CuMgFe-B(OH)_4 , o que pode influenciar as características estruturais e melhorar a atividade do catalisador.

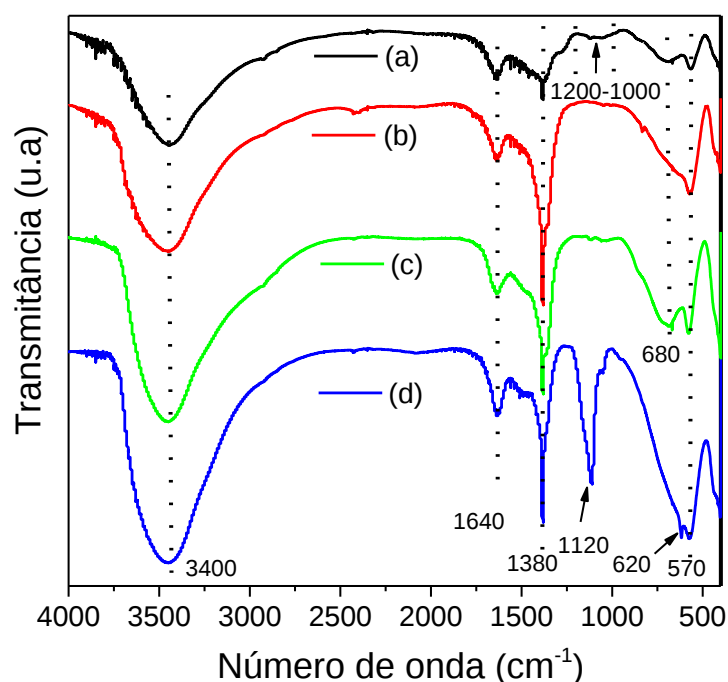


Figura 12 Espectros de FTIR de (a) CuMgFe-B(OH)_4 , (b) CuMgFe-NO_3 , (c) CuMgFe-CO_3 e (d) CuMgFe-SO_4 .

Além disso, os espectros de FTIR dos catalisadores mostram uma banda larga na faixa de 3750 cm^{-1} a 3250 cm^{-1} corresponde ao alongamento dos grupos hidroxila das moléculas de água presentes no espaço interlamelar na estrutura dos HDLs. Além disso, a banda centrada em 1640 cm^{-1} é atribuída a modos OH^- de vibrações de moléculas de água em diferentes catalisadores. A banda em 570 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento da ligação de oxigênio com o metal (MO , $\text{M} = \text{Mg}$, Fe e Cu).

Conforme mostrado acima, os resultados da caracterização de CuMgFe-B(OH)_4 permitem propor um mecanismo para explicar a possibilidade de reduções parciais de ferro e cobre na superfície do catalisador causadas pela presença de ácido bórico. O modelo (Figura 13) foi proposto para o cobre, devido já ter sido reportado um mecanismo semelhante para o ferro com goethitas modificadas com ácido bórico.

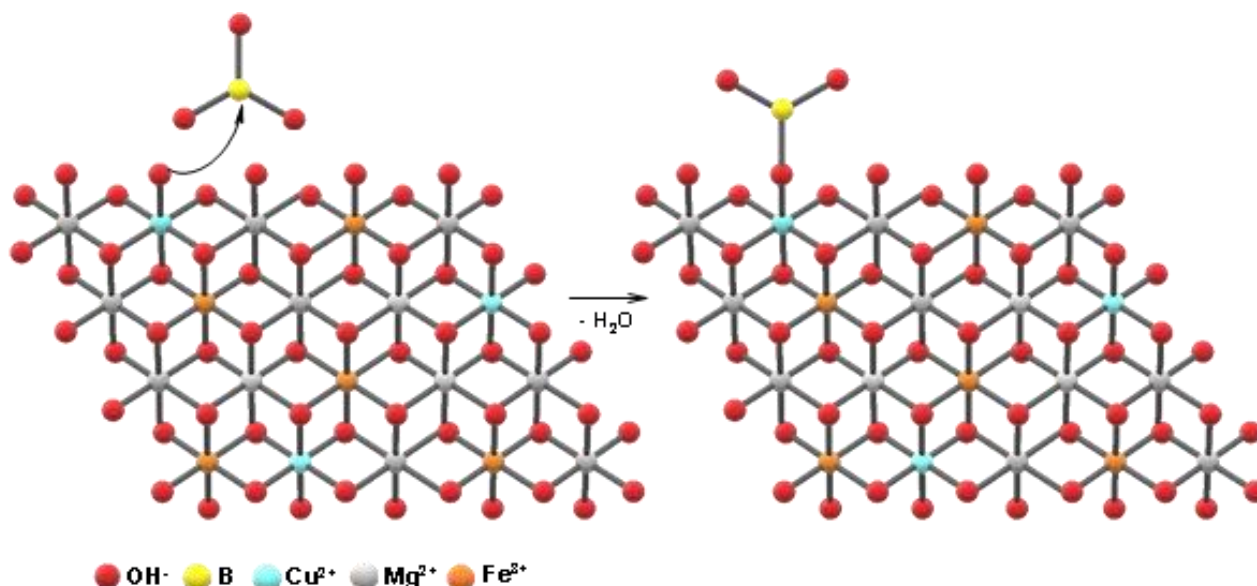


Figura 13 Reação de superfície proposta entre CuMgFe-B(OH)₄ e B(OH)₃.

Com base nas condições de síntese e no valor de $pK_a = 9,2$, o ácido bórico e o ânion borato podem estar presentes na superfície do catalisador.



A concentração teórica de $B(OH)_4^-$ é de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa durante a preparação de CuMgFe-B(OH)₄. Tendo em vista que mecanismos de reação na superfície de catalisadores com o ânion $B(OH)_4^-$ são menos estáveis, o reagente dominante pode ser B(OH)₃ cuja reação na superfície do HDL ocorre com formação de uma estrutura de estado de transição e eliminação de uma molécula de água (Figura 13).

O fortalecimento da ligação entre o boro e o oxigênio do grupo hidroxila presente na superfície do HDL auxilia na estabilidade da ligação de hidrogênio entre o grupo hidroxila do ácido bórico e o hidrogênio do grupo hidroxila presente em CuMgFe-B(OH)₄ (Figura 13). Após a remoção da molécula de água e complexação do ácido bórico na superfície do HDL, pode ocorrer redução de Cu(II) e Fe(III) na superfície do HDL. O mecanismo proposto mostra que B(OH)₃ pode atuar como promotor da transferência de elétrons na superfície de CuMgFe-B(OH)₄, modificando a densidade eletrônica e resultando na presença de Fe(II) e também na elevada quantidade de Cu(I) conforme verificado na análise por XPS (Figura 14).

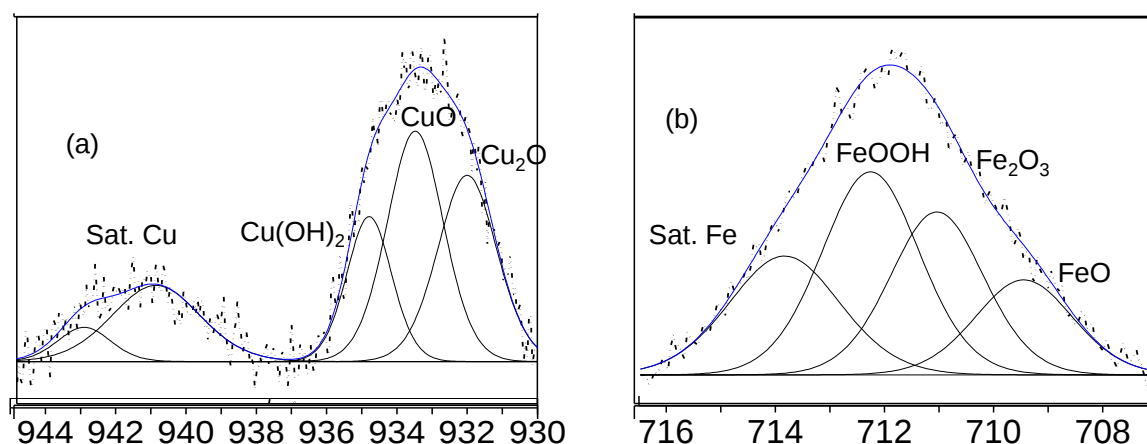


Figura 14 Espectros XPS de alta resolução de Cu $2p_{3/2}$ (a), Fe $2p_{3/2}$ (b) de CuMgFe-B(OH)₄.

Para avaliar o efeito dos diferentes ânions interlamelares na estrutura dos HDLs, os diferentes materiais foram aplicados tanto no escuro como sob irradiação solar na degradação do 5-FU.

Inicialmente, para avaliar a adsorção do contaminante na superfície do catalisador e uma possível contribuição do processo fotocatalítico sob radiação solar sem H₂O₂, experimentos controles foram realizados na ausência de H₂O₂ no escuro e sob radiação solar. Os resultados não mostraram adsorção significativa de 5-FU em HDLs no escuro ou degradação fotocatalítica de 5-FU sob radiação solar até 120 min.

Seguidamente o efeito do ânion interlamelar foi investigado na degradação de 5-FU e na presença de H₂O₂ (Figura 15). Notavelmente, o HDL contendo ânion borato (CuMgFe-B(OH)₄) promoveu uma taxa de degradação significativamente maior de 5-FU em comparação com outros HDLs, atingindo a degradação total de 5-FU após 40 min e seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem com uma constante de taxa de reação $k = 0,133 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$). O segundo HDL mais eficiente foi CuMgFe-NO₃, que promoveu a degradação total do 5-FU após 120 min com $k = 0,017 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$). É interessante notar que a eficiência do HDL contendo carbonato e sulfato como ânion interlamelar foi muito semelhante, alcançando cerca de 70% de degradação de 5-FU no escuro após 120 min com $k = 0,009 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,990$) e $k = 0,010 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,999$), respectivamente.

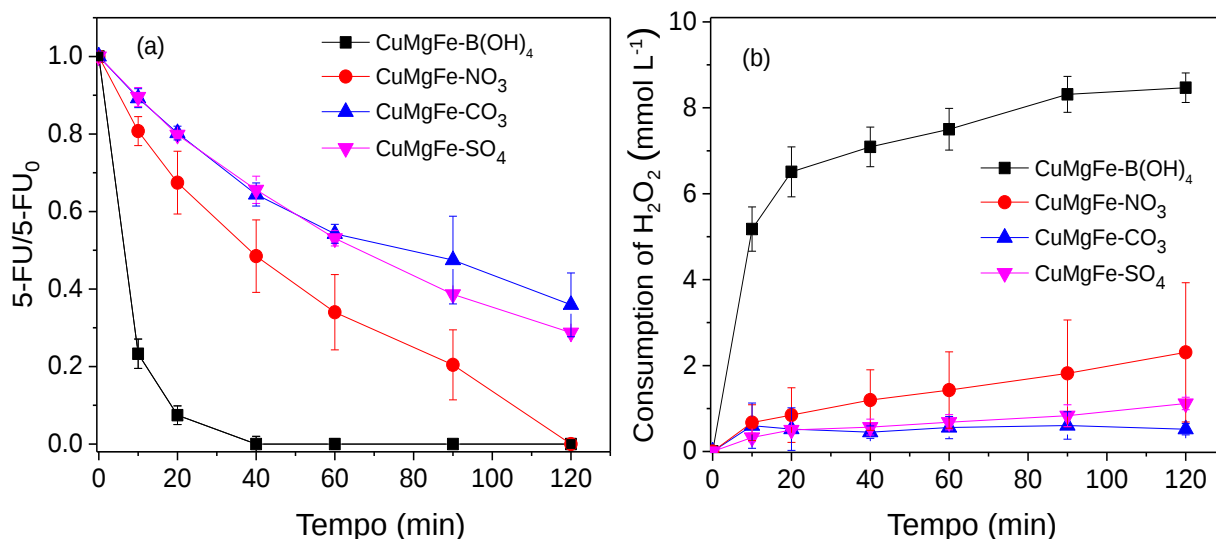


Figura 15 Influência do ânion interlamelar na degradação de 5-FU no escuro (a) e consumo de H_2O_2 (b). Condições iniciais: 5-FU = 200 $\mu g L^{-1}$, LDHs = 0,5 g L^{-1} e H_2O_2 = 10 mmol L^{-1} .

Esses resultados permitem propor uma sequência de eficiência catalítica para a degradação de 5-FU no escuro usando os HDLs investigados: $CuMgFe-B(OH)_4 > CuMgFe-NO_3 > CuMgFe-SO_4 > CuMgFe-CO_3$.

A alta atividade catalítica observada com $CuMgFe-B(OH)_4$ pode ser explicada pelas espécies de boro inseridas no espaço interlamelar, que podem modificar a densidade de eletrônica na superfície do material e facilitar as reduções de Fe(III) e Cu(II) melhorando a cinética de degradação (Eq.1-5). A quantidade significativa de Cu(I) na superfície de $CuMgFe-B(OH)_4$ indicada pela análise XPS (Figura 16) desempenha um papel importante na geração de radicais hidroxila (Eq. 1 e 3) e, conseqüentemente, na remoção do contaminante no escuro.

Ao realizar as reações sob irradiação solar, a eficiência de degradação foi melhorada com todos os catalisadores estudados em comparação com o escuro (Figura 16). Após 90 min (dose UV = 240,50 kJ m^{-2}), a degradação completa do 5-FU foi observada em todos os sistemas investigados e nenhuma diferença significativa foi observada para os materiais $CuMgFe-NO_3$, $CuMgFe-CO_3$ e $CuMgFe-SO_4$. Sob irradiação solar, $CuMgFe-B(OH)_4$ também apresentou a melhor atividade alcançando degradação completa com dose de energia cinco vezes menor (48,52 kJ m^{-2} , 20 min) e maior consumo de H_2O_2 (Figura 16 b) em relação aos outros catalisadores, confirmando a superioridade do HDL de borato na degradação em processo foto-Fenton. Entretanto, o notório aumento da degradação de 5-FU com outros HDLs reforça o papel da fotorredução de Fe(III) e Cu(II), conseguida sob irradiação solar, o que contribui também no caso do $CuMgFe-B(OH)_4$, porém em menor grau considerando o papel do borato.

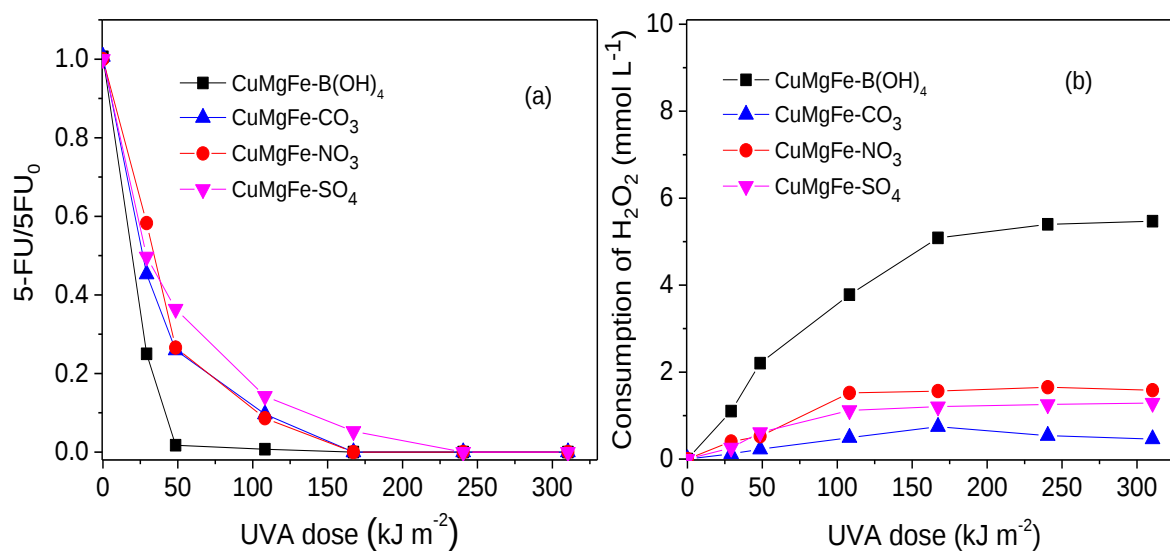


Figura 16 Influência do ânion interlamelar na degradação do 5-FU sob radiação solar (a) e consumo de H₂O₂ (b). Condições iniciais: 5-FU = 200 µg L⁻¹, LDHs = 0,5 g L⁻¹ e H₂O₂ = 10 mmol L⁻¹.

A estabilidade da atividade catalítica de CuMgFe-B(OH)₄ em processo Fenton foi avaliada após quatro ciclos de 120 min. Os resultados mostraram que o material manteve a atividade catalítica durante quatro ciclos resultando na remoção total de 5-FU após 90 min.

As possíveis modificações causadas pelo borato na estrutura do material podem manter a atividade catalítica após o uso do catalisador, o que evidencia ainda mais as propriedades catalíticas deste HDL. A atividade catalítica também foi mantida nos experimentos realizados em efluente urbano, embora tenha sido observada forte inibição da degradação neste caso devido ao efeito de matriz, resultando em 38% de degradação do 5-FU no efluente após 120 min.

A matéria orgânica natural e o carbonato são sequestrantes comuns de espécies reativas de oxigênio, que reduzem a eficiência da degradação. No entanto, a atividade catalítica de CuMgFe-B(OH)₄ foi mantida mesmo em uma amostra tão complexa. Portanto, é possível concluir que CuMgFe-B(OH)₄ tem potencial para aplicação para a remoção de contaminantes de corpos d'água no escuro e sob radiação solar, em pH ao redor da neutralidade.

A ativação de PMS, PDS e H₂O₂ por CuMgFe-B(OH)₄ foi investigada para a degradação de antibióticos frequentemente detectados em efluentes (SMX, CIP, CFX e AMX) e para a desinfecção bacteriana (*Escherichia coli* e *Enterococcus*) por processo Fenton heterogêneo. O processo de degradação foi realizado em água deionizada e em efluente após passar por uma estação de tratamento de esgoto.

O sistema HDL/PDS foi escolhido para avaliação das melhores concentrações de agente oxidante e HDL empregadas no processo.

Conforme mostrado na Figura 17, a presença de PDS foi necessária para promover a degradação de SMX, que resultou em 74% após 120 min ao aumentar sua concentração de 0 mmol L⁻¹ para 6 mmol L⁻¹. No entanto, como nenhuma diferença significativa foi observada usando 4 e 6 mmol L⁻¹ PDS, 4 mmol L⁻¹ PDS foi escolhido para ser usado em experimentos posteriores.

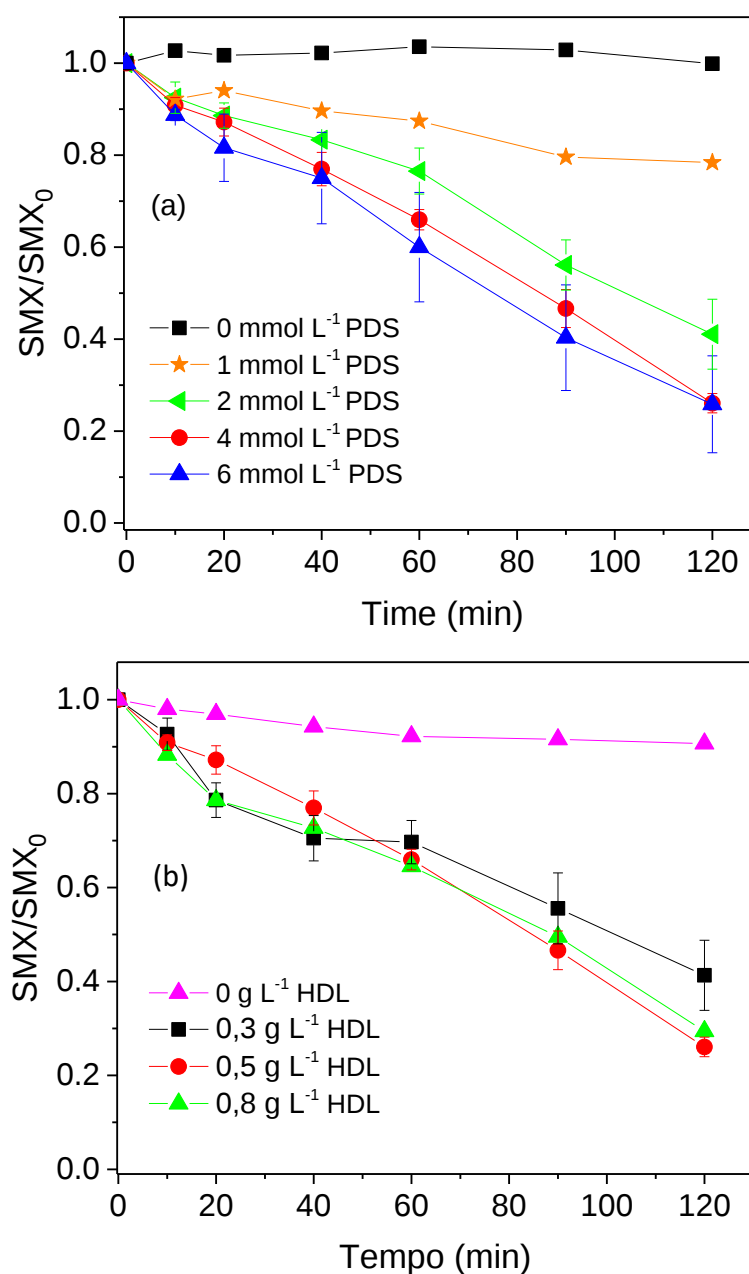
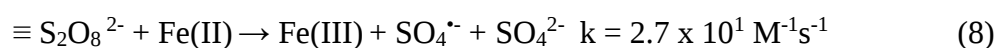


Figura 17 Efeito da concentração de PDS (a) e HDL (b) na degradação de SMX. Condições: pH = $8,7 \pm 0,8$; 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ SMX; 0,5 g L⁻¹ LDH e 4 mmol L⁻¹ PDS.

A degradação de SMX foi melhorada para 59% após 120 min na presença de 0,3 g L⁻¹ de HDL, que aumentou para 74% quando a concentração de HDL foi aumentada para 0,5 g L⁻¹ sem aumento adicional de 0,5 para 0,8 g L⁻¹. A concentração de 0,5 g L⁻¹ de HDL foi, portanto, selecionada para experimentos posteriores.

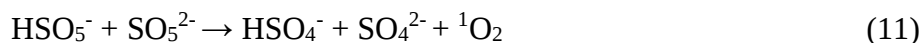
Conforme resultados de XPS (Figura 14), a presença das espécies Cu(I) e Fe(II) na estrutura do HDL foi identificada e contribuiu para a decomposição do PDS e geração de HO[•] e SO₄^{•-} (Eq. 7-9), e subsequente oxidação de SMX.



O potencial do par redox Cu(II)/Cu(I) ($E^0 = 0,17 \text{ V}$ em solução aquosa) é muito menor que o potencial redox do PDS ($E^0 = 2,01 \text{ V}$) e, portanto, no sistema com PDS a redução de Cu(II) é termodinamicamente desfavorável, indicando a vantagem do CuMgFe-B(OH)₄, que possui Cu(I) em sua composição. A ativação de PDS por Cu(II) precisa ser melhor investigada, particularmente em catálise heterogênea.

Após definir a concentração de oxidante (4 mmol L⁻¹) e catalisador (0,5 g L⁻¹) no sistema HDL/PDS, comparou-se o efeito dos três oxidantes na remoção de SMX em efluente urbano na ausência e presença de HDL.

A oxidação direta de SMX em águas residuais usando 4 mmol L⁻¹ H₂O₂, PDS ou PMS mostrou que o PMS foi o único oxidante que promoveu a oxidação completa de SMX após 40 min (Figura 16a). A alta eficiência da oxidação direta do SMX com PMS em efluente urbano se deve à auto-oxidação do PMS que gera oxigênio singlete (Eq. 10 e 11).



A Figura 18 mostra que a degradação de SMX em efluente urbano foi acelerada com todos os agentes oxidantes quando o HDL foi introduzido. No caso de HDL/PMS, SMX ficou abaixo do limite de detecção (8,76 µg L⁻¹) após 20 min de reação revelando a excelente atividade do catalisador para a geração de espécies reativas de oxigênio (Eq. 12-15) enquanto consumia 3 mmol L⁻¹. Em contraste, em LDH/PDS, prevalece um mecanismo não radicalar de degradação de SMX que será discutido mais adiante.

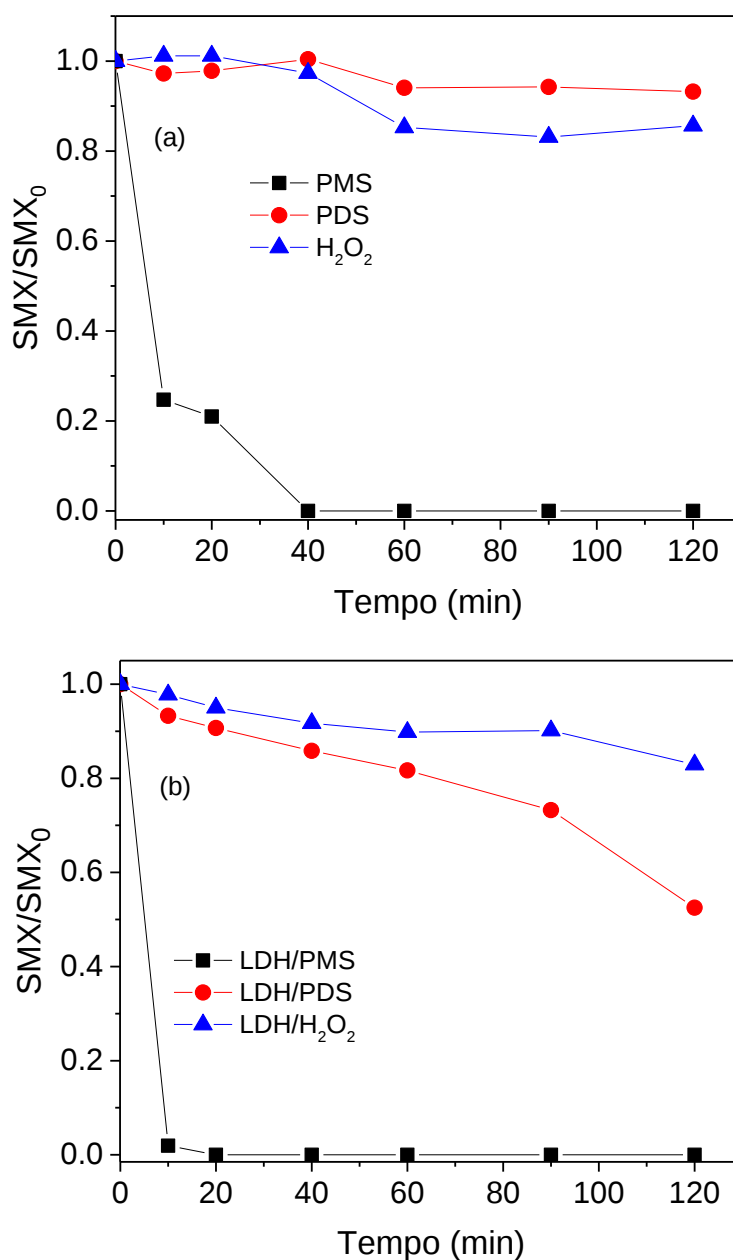
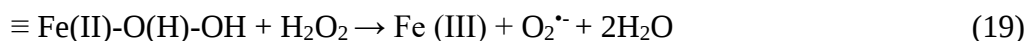
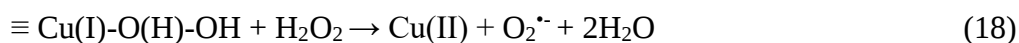


Figura 18 Oxidação direta de SMX com PDS, PMS e H₂O₂ a) e degradação de SMX em sistemas HDL/PDS, HDL/PMS e HDL/H₂O₂ (b) em efluente urbano pré-tratado. Condições: pH = 7,5; 500 µg L⁻¹ SMX, 0,5 g L⁻¹ HDL; 4 mmol L⁻¹ de PDS, PMS e H₂O₂.

No sistema HDL/PDS, após 120 min, 50% de SMX foram removidos em efluente urbano, enquanto apenas 18% de remoção de SMX foram obtidos no sistema HDL/H₂O₂ com

44% de consumo de H_2O_2 , devido à formação de um complexo entre HDL e H_2O_2 (Eq. 16 e 17), os quais posteriormente levam a formação do $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Eq. 18 e 19), que não é eficiente para a remoção de SMX.



Os resultados indicam maior eficácia do sistema com PMS, que após ativação por HDL pode ter gerado simultaneamente os dois tipos de radicais $\text{SO}_4^{\cdot-}$ e $\text{HO}^{\cdot}$ (Eq. 12-15) em relação aos sistemas PDS e H_2O_2 .

As vias de transformação de SMX em todos os sistemas investigados foram elucidadas com base na identificação de produtos de degradação utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução (ver Figura 19).

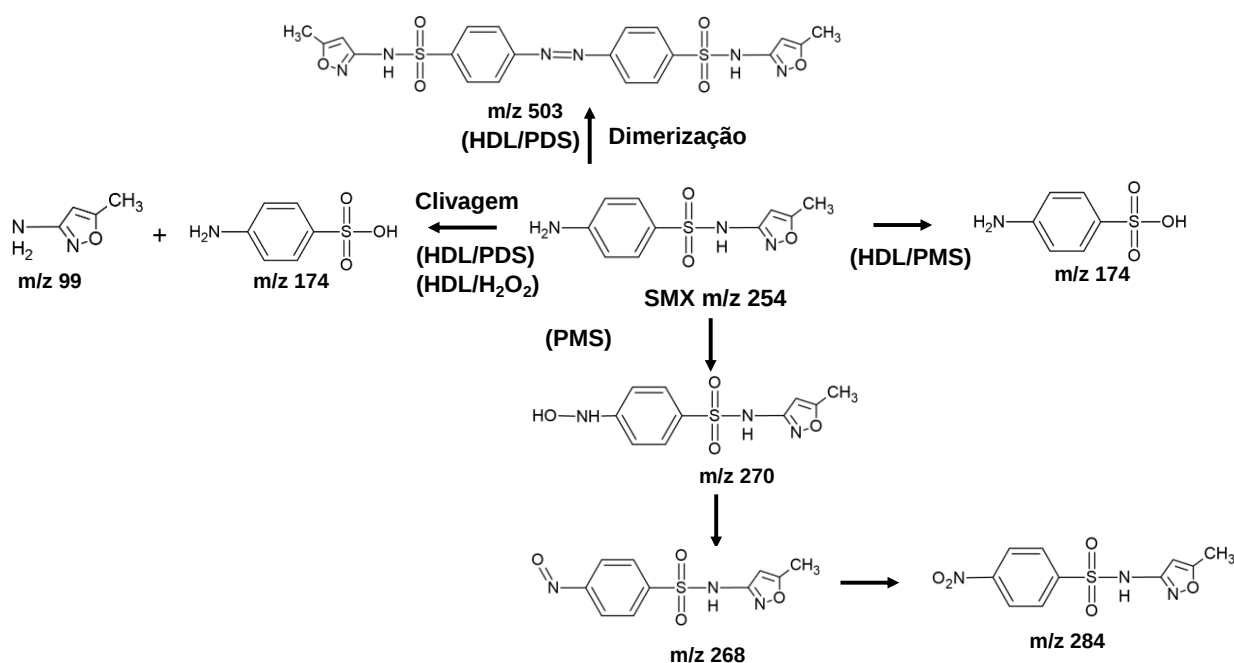


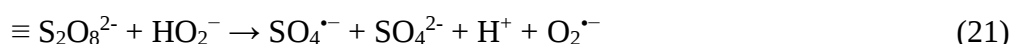
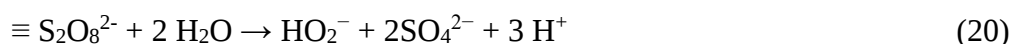
Figura 19 Proposta de produtos de degradação para SMX em sistemas HDL/PMS, HDL/PDS, HDL/ H_2O_2 e oxidação direta de sistemas PMS.

Dimerização, clivagem da ligação sulfonamida e reações de oxidação dominaram a transformação de SMX, o que pode indicar que diferentes espécies reativas contribuíram para o mecanismo de degradação (Figura 19).

Para entender o papel das espécies reativas de oxigênio no mecanismo de degradação do SMX, o efeito dos sequestrantes na degradação foi investigado no sistema HDL/PDS (Figura 20). Os sequestrantes utilizados foram metanol, com uma constante cinética de segunda ordem $k(\text{HO}^\bullet) = 9,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k(\text{SO}_4^{\bullet-}) = 2,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, p-benzoquinona (BQ) ($k(\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}) = 2,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), nitrobenzeno (NB) ($k(\text{HO}^\bullet) = 3,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) e álcool furfurílico (FFA) ($k(^1\text{O}_2) = 1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

FFA mostrou inibição significativa da degradação de SMX, indicando a contribuição de $^1\text{O}_2$ na degradação.

O $\text{O}_2^{\bullet-}$ pode levar à formação de $^1\text{O}_2$ (Eq. 20-22) durante a ativação catalítica do PDS e desta forma contribuir para a degradação do SMX:



Os resultados obtidos com os diferentes sequestrantes permitem concluir que no sistema HDL/PDS, as espécies reativas predominantes seguem a sequência: $^1\text{O}_2 > \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-} > \text{HO}^\bullet > \text{SO}_4^{\bullet-}$.

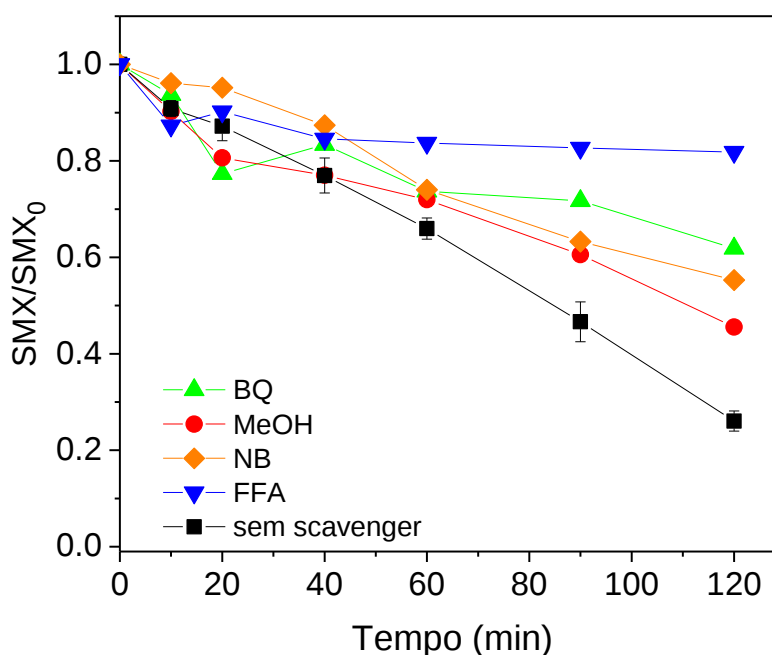


Figura 20 Efeito dos diferentes sequestradores de radicais usando 200 mg L^{-1} BQ, MeOH, NB e FFA na degradação de SMX no sistema HDL/PDS. Condições: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ SMX; PDS 4 mmol L^{-1} e LDH $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

A dimerização de SMX (m/z 503) foi identificada apenas no sistema HDL/PDS. A formação de dímeros em processos de oxidação heterogênea do tipo Fenton tem sido

relacionada a metais de alta valência como Cu(III) e Fe(IV). De acordo com os resultados das Figuras 19 e 20, os radicais podem desempenhar uma menor influência na degradação do SMX no sistema HDL/PDS.

Outra via de transformação no sistema HDL/PDS foi a quebra da ligação sulfonamida, levando a m/z 174 e m/z 99. Esses dois produtos também foram detectados com HDL/H₂O₂, enquanto no sistema HDL/PMS, apenas o m/z 174 foi identificado, provavelmente devido a uma oxidação do m/z 99.

A oxidação direta de SMX por PMS foi responsável pela oxidação do grupo amino (-NH₂-SMX) e a formação de hidroxilamina (-NHOH-SMX), m/z 270 e depois a derivados nitro de SMX, m/z 268 (-NO-SMX) e m/z 284 (-NO₂-SMX), que foram identificados e confirmados pela comparação com os padrões analíticos disponíveis. Todos esses produtos detectados durante a oxidação direta do SMX exibem maior toxicidade do que o composto original. A formação de compostos tóxicos devido à oxidação direta de SMX por PMS ocorre no átomo N ligado ao anel benzeno devido à formação de um complexo de estado de transição entre o átomo de oxigênio da ligação -O-O- de PMS e o átomo de N do SMX.

Portanto, os resultados deste trabalho indicam que a transferência de elétrons de SMX para PMS levou à formação do intermediário m/z 270, seguido de oxidação e formação dos respectivos derivados nitro de SMX (m/z 268 e m/z 284).

No sistema HDL/PMS, apenas um produto de degradação foi detectado. Interessantemente neste sistema, nenhum produto de degradação nitro tóxico foi detectado porque o HDL pode interagir com o PMS e após a decomposição catalítica gerar espécies reativas (Eq. 12-15) evitando a formação de complexos de estado de transição entre o átomo de oxigênio do PMS e o átomo de nitrogênio do SMX que levam à formação de compostos tóxicos conforme reportado anteriormente.

Para investigar a aplicação dos sistemas HDL/PDS e HDL/PMS na remoção de antibióticos em mistura, foram investigados antibióticos de quatro classes diferentes: AMX (penicilina), CFX (cefalosporina), CIP (quinolonas) e SMX (sulfonamida), que foram selecionados por serem os antibióticos mais frequentemente detectados em efluentes de estação de tratamento de esgoto, cujas diferentes estruturas químicas levam a diferentes comportamentos nos sistemas oxidativos investigados.

Os experimentos para avaliar a adsorção dos fármacos na superfície do catalisador mostraram que após 120 min ocorre remoção completa de CFX, enquanto ocorreu apenas adsorção parcial de CIP (28%) e AMX (58%), e insignificante no caso de SMX (Figura 21).

A formação de um complexo entre Cu(II) e CFX já foi relatada na literatura sugerindo que um complexo com HDL possa ter sido formado com CFX. Também foi relatado que a complexação de β -lactâmicos com Cu(II) pode levar à sua degradação.

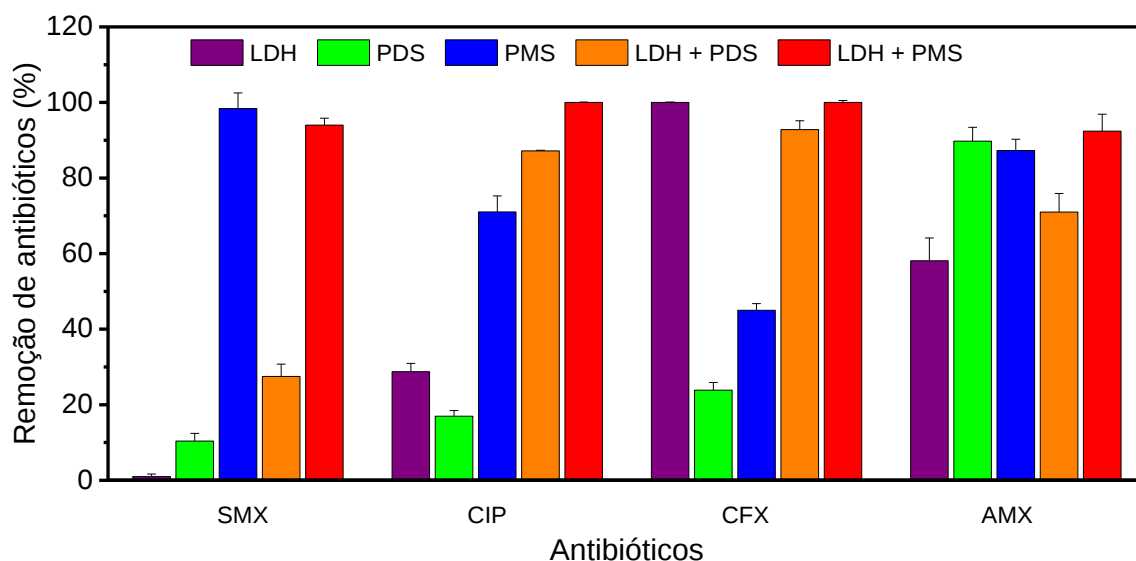


Figura 21 Efeito da adsorção, oxidação direta por PDS e PMS e degradação catalítica com HDL/PMS e HDL/PDS para remoção de SMX, AMX, CFX e CIP em água deionizada após 120 min de reação. Condições: $2.000 \mu\text{g L}^{-1}$ de SMX, CIP, AMX e CFX; $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de HDL; 4 mmol L^{-1} de PDS e PMS; pH $8,31 \pm 0,20$ para HDL/PDS e $5,74 \pm 0,18$ para HDL/PMS.

Conforme mostrado na Figura 21, PDS apresentou oxidação direta mais pronunciada para AMX, com 89% de remoção após 120 min. A oxidação direta de antibióticos por PMS também foi possível com 98%, 71%, 45% e 87% para SMX, CIP, CFX e AMX, respectivamente, após 120 min. No entanto, o sistema HDL/PDS resultou em menor degradação de todos os antibióticos quando comparado com HDL/PMS, variando de 27,5% (SMX) a 93% (CFX). A remoção de CFX no sistema LDH/PDS diminuiu 7% quando comparada ao sistema na ausência de PDS. A adição de PDS pode ter ocupado alguns sítios na superfície do catalisador, o que reduziu a complexação com CFX.

No entanto, HDL/PMS promoveu maiores taxas de degradação atingindo remoção total de CIP e CFX e mais de 90% de SMX e AMX após 120 min. Esses resultados indicam que a eficiência da degradação simultânea dos antibióticos seguiu a ordem: HDL/PMS > PMS > HDL/PDS.

Embora os sistemas com PMS sejam mais eficientes que o PDS, algumas desvantagens bem conhecidas do uso do PMS para desinfecção e remoção de contaminantes são seu maior

custo em comparação com PDS e H_2O_2 e sua instabilidade, o que implica em dificuldade de armazenamento por um longo período.

Para verificar se o HDL é um catalisador promissor para o tratamento de águas residuais urbanas contendo antibióticos, o sistema HDL/PDS foi aplicado ao efluente urbano após passar por tratamento de esgoto convencional, resultando em degradação eficiente de CFX (98%) e AMX (100%), enquanto CIP apresenta maior estabilidade e resistência à degradação atingindo 52% de degradação (Tabela 3).

Tabela 3 Eficiência do sistema HDL/PDS para degradação simultânea de SMX, CIP, CFX e AMX em efluente urbano após passar por tratamento de esgoto convencional. Condições: pH = 7,5; 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX, CIP, CFX e AMX, 0,5 g L^{-1} HDL; 4 mmol L^{-1} de PDS.

Antibióticos	Remoção de antibióticos em efluente (%)
SMX	27 ± 2
CIP	52 ± 3
CFX	98 ± 1
AMX	100 ± 2

Os resultados semelhantes em água deionizada (ver Figura 22) e efluente urbano (Tabela 3) demonstraram o potencial do uso de HDL nos processos investigados.

A capacidade dos sistemas heterogêneos investigados para desinfecção do efluente urbano foi avaliada no escuro e à temperatura ambiente considerando a inativação de *Escherichia coli* (*E.coli*) e *Enterococcus faecalis*.

Conforme mostrado na Figura 22, as abundâncias iniciais de *E. coli* e *Enterococcus* em águas residuais urbanas após tratamento secundário foram de $5,25 \pm 0,13 \log_{10} \text{NPM}/100 \text{ mL}$ e $4,45 \pm 0,15 \log_{10} \text{NMP}/100 \text{ mL}$, respectivamente.

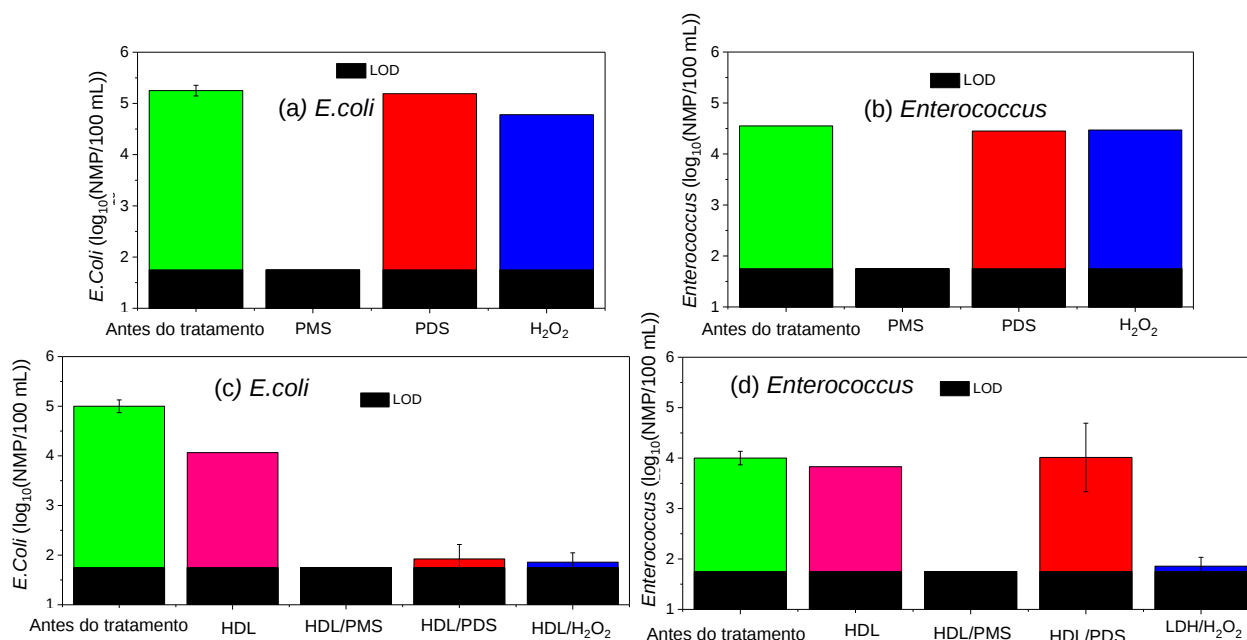


Figura 22 Perfis de inativação de *E. Coli* (a) e *Enterococcus* (b) no efluente urbano pré-tratado antes e após tratamento em oxidação direta com PMS, PDS e H_2O_2 e com diferentes sistemas HDL, HDL/PMS, HDL/PDS e HDL/ H_2O_2 (c e d). Condições: $0,5 \text{ g L}^{-1}$ HDL, 4 mmol L^{-1} de PMS, PDS e H_2O_2 .

Nenhuma inativação significativa de *E. coli* e *Enterococcus* foi observada após 120 min de tratamento por oxidação direta com PDS e H_2O_2 . No entanto, o PMS sozinho resultou na inativação completa de *Escherichia coli* e *Enterococcus* após 120 min ($<1,75 \log_{10} \text{ NMP/100 mL}$), confirmando sua eficácia como agente desinfetante conforme já relatado em estudos anteriores.

Este resultado pode ser explicado pela auto-oxidação do PMS (Eq. 10 e 11) que pode gerar o 1O_2 causando distúrbio da permeabilidade da membrana, resultando em mau funcionamento do metabolismo celular e inativação celular, indicando que os sistemas com geração de 1O_2 são promissores para promover a desinfecção de águas residuais.

O sistema HDL/ H_2O_2 apresentou alta eficiência de desinfecção atingindo 92% de inativação de *Escherichia coli* e 93% de *Enterococcus*. Isso pode ser devido à formação de complexos de superfície entre HDL e H_2O_2 (Eq. 16 e 17), que levam a formação do $O_2^{\cdot -}$ (Eq. 18 e 19), que embora não tenham mostrado reatividade para a remoção de SMX, apresentaram efeito positivo na inativação de patógenos.

Diferentemente, o sistema HDL/PDS alcançou 91% de inativação de *Escherichia coli* após 120 min, mas falhou em inativar *Enterococcus*. A inativação de *Enterococcus* é mais difícil, pois é uma bactéria gram positiva com parede celular relativamente espessa e camada densa (20–80 nm) composta de ácido fosfórico (10%) e peptidoglicano (90%), mais resistente

a desinfetantes em comparação com bactérias gram negativas, que apresentam uma parede celular mais fina (10–15 nm) composta por lipopolissacarídeo (10–15%), fosfolípido/lipoproteína (60%) e peptidoglicano (10–20%).

Consequentemente, a sequência de eficiência para desinfecção bacteriana foi a seguinte: HDL/PMS = PMS sozinho > HDL/H₂O₂ > HDL/PDS.

Em conclusão, os resultados apresentados nesta tese mostram que HDLs com cobre podem funcionar eficientemente como catalisadores no processo Fenton heterogêneo. O HDL com borato como ânion interlamelar apresentou melhor performance catalítica devido induzir reduções de Cu(II) e Fe(III) na superfície do catalisador acelerando o processo Fenton. A combinação de CuMgFe-B(OH)₄ para a decomposição catalítica de H₂O₂, PDS e PMS mostrou que diferentes tipos de espécies reativas podem ser geradas em cada sistema e que a eficiência de degradação depende das características das estruturais dos contaminantes. A alta estabilidade dos HDLs e a eficiência de remoção de contaminantes e inativação de patógenos em condições de neutralidade torna estes materiais potenciais candidatos para aplicações práticas no tratamento de efluente.

5 GENERAL CONCLUSION

The main goal of this Ph. D thesis was to synthesize, characterize and study the mechanism involved in heterogeneous Fenton processes and in sulfate radical- AOP mediated by LDHs of the pyroaurite-type (CuMgFe-LDH) for pharmaceuticals degradation and disinfection of secondary treated urban wastewater (STWW).

The effect of the incorporation of copper in the lamellar structure of MgFe-CO₃ was investigated for STZ removal in the Fenton processes. The connection between the characterization of copper LDH and the degradation experiments confirm that the presence of copper was important for the complete removal of STZ under the conditions used. The results showed that complete STZ removal was achieved after 90 min of reaction using 4 mmol L⁻¹ of H₂O₂ and 0.5 g L⁻¹ CuMgFe-CO₃, at pH 7.5, under Vis-LED irradiation and good stability even after four cycles use.

The effect of the interlamellar anions B(OH)₄⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻ on the efficiency of CuMgFe-LDH as a catalyst for the Fenton and photo-Fenton processes, evaluated by degradation of 5-FU, showed that the degradation was very influenced by the interlamellar anion with notorious superiority of borate anion.

For the first time in the literature, it was proposed a mechanism on the surface of LDH with borate anion indicating that the presence of borate can modify the surface charge and facilitate the reduction of Cu(II) and Fe(III) species on the CuMgFe-B(OH)₄ surface, improving the degradation efficiency in relation to other anions, especially in the dark reaction. 5-FU was completely degraded under solar radiation after 20 min, and after 40 min in the dark, with good efficiency and stability. Furthermore, the CuMgFe-B(OH)₄ presented high stability after 4 cycles of use.

Although CuMgFe-B(OH)₄ showed higher efficiency, the CuMgFe-CO₃, CuMgFe-NO₃ and CuMgFe-SO₄ are also promising, especially under solar radiation. However, it is important to highlight that the high efficiency of CuMgFe-B(OH)₄ in the dark reveals its potential for application at a lower cost without the need for irradiation.

The activation of PMS, PDS and H₂O₂ by CuMgFe-B(OH)₄ showed that the best investigated system was the LDH/PMS, which provided more than 90% removal of all antibiotics after 120 min and complete inactivation of the pathogens using 0.5 g L⁻¹ of LDH and 4 mmol L⁻¹ of PMS. Despite some studies reporting the efficiency of PMS alone in the removal of pharmaceutical contaminants from wastewater, many authors also reported some disadvantages in the application of this system, such as the formation of toxic degradation by-

products. This study showed that after the insertion of LDH into the LDH/PMS system, toxic degradation products of SMX were not identified, indicating the importance of the LDH in the system.

In disinfection experiments, both LDH-activated PMS and PMS alone promoted the inactivation of *Escherichia coli* and *Enterococcus faecalis*. The LDH/PDS and LDH/H₂O₂ systems showed lower efficiency than LDH/PMS for antibiotics removal and disinfection.

As a conclusion, this research showed that the catalytic activity of borate-LDH is better in sulfate radical reactions with PMS and PDS than in the classical Fenton processes with H₂O₂, due to the possibility of the generation of both types of radicals in these systems (SO₄^{•-} and HO[•]) and the longer half-life time of SO₄^{•-} compared to the HO[•] under neutral conditions.

All the LDHs synthesized in this work shown to be very stable, with excellent performance in neutral conditions. This can be very crucial for Fenton applications.

However, it is important to mention that LDHs are unstable at pH < 4, which is not a problem for the practical applications since the pH of urban wastewater is around 7.5.

As future perspectives of this work, LDH pellets could be synthesized and incorporated into continuous flow columns for the simultaneous degradation of contaminants and inactivation of pathogens to allow for a large-scale application. It would also be interesting to investigate the synergism of LDH with other catalysts forming composites for heterogeneous Fenton applications.

Other interesting parameters to be investigated are: LDHs synthesis with other cations and proportions of metallic ions and whether different rates of addition of cations during the coprecipitation process can affect the catalytic properties of these materials.

References

- [1] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman, D. Mohan, Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods, *Chem. Rev.* 119 (2019) 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>.
- [2] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, R. Fanelli, Presence of therapeutic drugs in the environment, *Lancet.* 355 (2000) 1789–1790. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(00\)02270-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(00)02270-4).
- [3] A.J. Browne, M.G. Chipeta, G. Haines-Woodhouse, E.P.A. Kumaran, B.H.K. Hamadani, S. Zaraa, N.J. Henry, A. Deshpande, R.C. Reiner, N.P.J. Day, A.D. Lopez, S. Dunachie, C.E. Moore, A. Stergachis, S.I. Hay, C. Dolecek, Global antibiotic consumption and usage in humans, 2000–18: a spatial modelling study, *Lancet Planet. Heal.* 5 (2021) e893–e904. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(21\)00280-1](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(21)00280-1).
- [4] World Health Organization, features, 2018. <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/277359/9789241514880-eng.pdf>.
- [5] R. Fernandez, N.R. Colás-Ruiz, H.J. Bolívar-Anillo, G. Anfuso, M. Hampel, Occurrence and effects of antimicrobials drugs in aquatic ecosystems, *Sustain.* 13 (2021) 1–22. <https://doi.org/10.3390/su132313428>.
- [6] B. de S. Maselli, L.A.V. Luna, J. de O. Palmeira, K.P. Tavares, S. Barbosa, L.A. Beijo, G.A. Umbuzeiro, F. Kummrow, Ecotoxicity of raw and treated effluents generated by a veterinary pharmaceutical company: a comparison of the sensitivities of different standardized tests, *Ecotoxicology.* 24 (2015) 795–804. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1425-9>.
- [7] G. Gangaraju, R. Uma, K.J. Shah, Introduction to Conventional Wastewater Treatment Technologies: Limitations and Recent Advances, *Materials Research Foundations* 91 (2021) 1-36. <https://doi.org/10.21741/9781644901144-1>.
- [8] X.F. Li, W.A. Mitch, Drinking Water Disinfection Byproducts (DBPs) and Human Health Effects: Multidisciplinary Challenges and Opportunities, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 1681–1689. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05440>.
- [9] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination.* 239 (2009) 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>.
- [10] A. Sharif, M. Ashraf, A.A. Anjum, A. Javeed, I. Altaf, M.F. Akhtar, M. Abbas, B. Akhtar, A. Saleem, Pharmaceutical wastewater being composite mixture of environmental pollutants may be associated with mutagenicity and genotoxicity, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 2813–2820. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5478-3>.
- [11] Z. Zhang, Q. Zhang, T. Wang, N. Xu, T. Lu, W. Hong, J. Penuelas, M. Gillings, M. Wang, W. Gao, H. Qian, Assessment of global health risk of antibiotic resistance genes,

- Nat. Commun. 13 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29283-8>.
- [12] W.H. Organization, Global Antimicrobial Resistance Surveillance System, Who. (2015) 36. http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/188783/1/9789241549400_eng.pdf?ua=1.
 - [13] Y.X. Gao, X. Li, X.Y. Fan, J.R. Zhao, Z.X. Zhang, Wastewater treatment plants as reservoirs and sources for antibiotic resistance genes: A review on occurrence, transmission and removal, *J. Water Process Eng.* 46 (2022) 102539. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102539>.
 - [14] S. Wang, X. Ma, Y. Liu, X. Yi, G. Du, J. Li, Fate of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria, and cell-free antibiotic-resistant genes in full-scale membrane bioreactor wastewater treatment plants, *Bioresour. Technol.* 302 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122825>.
 - [15] A.R. Nava, L. Daneshian, H. Sarma, Antibiotic resistant genes in the environment-exploring surveillance methods and sustainable remediation strategies of antibiotics and ARGs, *Environ. Res.* 215 (2022) 114212. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114212>.
 - [16] T.M. Uddin, A.J. Chakraborty, A. Khusro, B.R.M. Zidan, S. Mitra, T. Bin Emran, K. Dhama, M.K.H. Ripon, M. Gajdács, M.U.K. Sahibzada, M.J. Hossain, N. Koirala, Antibiotic resistance in microbes: History, mechanisms, therapeutic strategies and future prospects, *J. Infect. Public Health.* 14 (2021) 1750–1766. <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2021.10.020>.
 - [17] H.A. Younes, H.M. Mahmoud, M.M. Abdelrahman, H.F. Nassar, Seasonal occurrence, removal efficiency and associated ecological risk assessment of three antibiotics in a municipal wastewater treatment plant in Egypt, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 12 (2019) 100239. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100239>.
 - [18] B. Böger, M. Surek, R.D.O. Vilhena, M.M. Fachi, A.M. Junkert, J.M.M.F. Santos, E.L. Domingos, A.D.F. Cobre, D.R. Momade, R. Pontarolo, Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil, *J. Hazard. Mater.* 402 (2021) 123448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123448>.
 - [19] B. Nas, T. Dolu, S. Koyuncu, Behavior and Removal of Ciprofloxacin and Sulfamethoxazole Antibiotics in Three Different Types of Full-Scale Wastewater Treatment Plants: A Comparative Study, *Water. Air. Soil Pollut.* 232 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05067-6>.
 - [20] D. Akhil, D. Lakshmi, P. Senthil Kumar, D.V.N. Vo, A. Kartik, Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater, *Environ Chem Lett* 19, (2021) 1477–1507. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01152-0>
 - [21] S. Rodriguez-Mozaz, I. Vaz-Moreira, S. Varela Della Giustina, M. Llorca, D. Barceló, S. Schubert, T.U. Berendonk, I. Michael-Kordatou, D. Fatta-Kassinos, J.L. Martinez, C. Elpers, I. Henriques, T. Jaeger, T. Schwartz, E. Paulshus, K. O’Sullivan, K.M.M. Pärnänen, M. Virta, T.T. Do, F. Walsh, C.M. Manaia, Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment, *Environ. Int.* 140 (2020) 105733. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105733>.

- [22] R. Mirzaei, M. Yunesian, S. Nasser, M. Gholami, E. Jalilzadeh, S. Shoeibi, A. Mesdaghinia, Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran, Iran, *Sci. Total Environ.* 619–620 (2018) 446–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.272>.
- [23] R. Anjali, S. Shanthakumar, Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 246 (2019) 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.090>.
- [24] M.C.V.M. Starling, C.C. Amorim, M.M.D. Leão, Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil, *J. Hazard. Mater.* 372 (2019) 17–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>.
- [25] L. Tahrani, J. Van Loco, R. Anthonissen, L. Verschaeve, H. Ben Mansour, T. Reyns, Identification and risk assessment of human and veterinary antibiotics in the wastewater treatment plants and the adjacent sea in Tunisia, *Water Sci. Technol.* 76 (2017) 3000–3021. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.465>.
- [26] S. Mohapatra, C.H. Huang, S. Mukherji, L.P. Padhye, Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States, *Chemosphere.* 159 (2016) 526–535. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.047>.
- [27] H. Dong, X. Yuan, W. Wang, Z. Qiang, Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study, *J. Environ. Manage.* 178 (2016) 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.037>.
- [28] H.S. Chung, J.H. Choi, A.M. Abd El-Aty, Y.J. Lee, H.S. Lee, S. Kim, H.J. Jung, T.W. Kang, H.C. Shin, J.H. Shim, Simultaneous determination of seven multiclass veterinary antibiotics in surface water samples in the Republic of Korea using liquid chromatography with tandem mass spectrometry, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 4688–4699. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600968>.
- [29] M. Novak, B. Žegura, B. Modic, E. Heath, M. Filipič, Cytotoxicity and genotoxicity of anticancer drug residues and their mixtures in experimental model with zebrafish liver cells, *Sci. Total Environ.* 601–602 (2017) 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.115>.
- [30] C. Nassour, S.J. Barton, S. Nabhani-Gebara, Y. Saab, J. Barker, Occurrence of anticancer drugs in the aquatic environment: a systematic review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 1339–1347. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07045-2>.
- [31] J.P. Besse, J.F. Latour, J. Garric, Anticancer drugs in surface waters. What can we say about the occurrence and environmental significance of cytotoxic, cytostatic and endocrine therapy drugs?, *Environ. Int.* 39 (2012) 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.10.002>.
- [32] A. Parrella, M. Lavorgna, E. Criscuolo, C. Russo, V. Fiumano, M. Isidori, Acute and chronic toxicity of six anticancer drugs on rotifers and crustaceans, *Chemosphere.* 115 (2014) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.013>.

- [33] A.R. Lado Ribeiro, N.F.F. Moreira, G. Li Puma, A.M.T. Silva, Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies, *Chem. Eng. J.* 363 (2019) 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>.
- [34] U. Von Gunten, Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track?, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 5062–5075. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00586>.
- [35] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 557–572. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2013.10.011>.
- [36] R.E. Mayer, J. Vierheilig, L. Egle, G.H. Reischer, E. Saracevic, R.L. Mach, A.K.T. Kirschner, M. Zessner, R. Sommer, A.H. Farnleitner, Automated sampling procedures supported by high persistence of bacterial fecal indicators and Bacteroidetes genetic microbial source tracking markers in municipal wastewater during short-term storage at 5°C, *Appl. Environ. Microbiol.* 81 (2015) 5134–5143. <https://doi.org/10.1128/AEM.00998-15>.
- [37] Y. Brooks, A. Aslan, S. Tamrakar, B. Murali, J. Mitchell, J.B. Rose, Analysis of the persistence of enteric markers in sewage polluted water on a solid matrix and in liquid suspension, *Water Res.* 76 (2015) 201–212. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.039>.
- [38] Y. di Chen, X. Duan, X. Zhou, R. Wang, S. Wang, N. qi Ren, S.H. Ho, Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects, *Chem. Eng. J.* 409 (2021) 128207. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128207>.
- [39] G. Maniam, N.A. Zakaria, C.P. Leo, V. Vassilev, K.B. Blay, K. Behzadian, P.E. Poh, An assessment of technological development and applications of decentralized water reuse: A critical review and conceptual framework, *Wiley Interdiscip. Rev. Water.* 9 (2022) 1–31. <https://doi.org/10.1002/wat2.1588>.
- [40] W.H.G. and J.-W. Kang, Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated With TCE and PCE: Laboratory Studies, *J. Am. Water Works Assoc.* 66 (1988) 44–46. <http://www.jstor.org/stable/41224160>.
- [41] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati, D. Vione, Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$), *Chem. Rev.* 115 (2015) 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>.
- [42] B. Jain, A.K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, V.K. Sharma, Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes, *Environ. Chem. Lett.* 16 (2018) 947–967. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>.
- [43] D. Ma, H. Yi, C. Lai, X. Liu, X. Huo, Z. An, L. Li, Y. Fu, B. Li, M. Zhang, L. Qin, S. Liu, L. Yang, Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, *Chemosphere.* 275 (2021) 130104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.
- [44] F. Haber, J. Weiss, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, (1932) 332–351.

- [45] N. Thomas, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances, *J. Hazard. Mater.* 404 (2021) 124082. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>.
- [46] A. V. Vorontsov, Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design, *J. Hazard. Mater.* 372 (2019) 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.033>.
- [47] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.
- [48] P. Dynamics, Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects, 52 (2018) 5062–5075. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00586>.
- [49] R. Gehr, M. Wagner, P. Veerasubramanian, P. Payment, Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater, *Water Res.* 37 (2003) 4573–4586. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00394-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00394-4).
- [50] M. Priyadarshini, I. Das, M.M. Ghangrekar, L. Blaney, Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies, *J. Environ. Manage.* 316 (2022) 115295. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>.
- [51] S. Garcia-Segura, L.M. Bellotindos, Y.H. Huang, E. Brillas, M.C. Lu, Fluidized-bed Fenton process as alternative wastewater treatment technology—A review, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67 (2016) 211–225. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.021>.
- [52] A. Kumar, A. Rana, G. Sharma, M. Naushad, P. Dhiman, A. Kumari, F.J. Stadler, Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants, *J. Mol. Liq.* 290 (2019) 111177. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111177>.
- [53] L.G. Devi, C. Munikrishnappa, B. Nagaraj, K.E. Rajashekhar, Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S, *J. Mol. Catal. A Chem.* 374–375 (2013) 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.023>.
- [54] S. Lu, L. Liu, H. Demissie, G. An, D. Wang, Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review, *Environ. Int.* 146 (2021) 106273. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106273>.
- [55] S.T. Khankhasaeva, S. V. Badmaeva, Removal of p-aminobenzenesulfanilamide from water solutions by catalytic photo-oxidation over Fe-pillared clay, *Water Res.* 185 (2020) 116212. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116212>.
- [56] N. Farhadian, S. Liu, A. Asadi, M. Shahlaei, S. Moradi, Enhanced heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutant via Fe-containing mesoporous silica composites: A review, *J. Mol. Liq.* (2020) 114896. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114896>.
- [57] Z.Z. Yang, C. Zhang, G.M. Zeng, X.F. Tan, H. Wang, D.L. Huang, K.H. Yang, J.J. Wei,

- C. Ma, K. Nie, Design and engineering of layered double hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: A review, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 4141–4173. <https://doi.org/10.1039/c9ta13522g>.
- [58] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 121–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.
- [59] Z. Xie, H. Zhou, C. He, Z. Pan, G. Yao, B. Lai, Synthesis , application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination : A review, *Chem. Eng. J.* 414 (2021) 128713. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128713>.
- [60] S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, R. Niu, Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 552–558. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.039>.
- [61] S. Waclawek, H. V. Lutze, K. Grübel, V.V.T. Padil, M. Černík, D.D. Dionysiou, Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 44–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>.
- [62] M. Kohantorabi, G. Moussavi, S. Giannakis, A review of the innovations in metal- and carbon-based catalysts explored for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation, with focus on radical vs. non-radical degradation pathways of organic contaminants, *Chem. Eng. J.* 411 (2021) 127957. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127957>.
- [63] L.G. Devi, M. Srinivas, M.L. ArunaKumari, Heterogeneous advanced photo- Fenton process using peroxymonosulfate and peroxydisulfate in presence of zero valent metallic iron: A comparative study with hydrogen peroxide photo-Fenton process, *J. Water Process Eng.* 13 (2016) 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.08.004>.
- [64] H. V Lutze, K. Grübel, V.V.T. Padil, Č. Miroslav, D.D. Dionysiou, Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment : A review, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 44–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>.
- [65] T.N. Das, R.E. Huie, P. Neta, Reduction potentials of $\text{SO}_3^{\cdot-}$, $\text{SO}_5^{\cdot-}$, and $\text{S}_4\text{O}_6^{\cdot-}$ radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A*. 103 (1999) 3581–3588. <https://doi.org/10.1021/jp9900234>.
- [66] W.H. Koppenol, J. Butler, Energetics of Interconversion Reactions of Oxyradicals, *Adv. Free Radic. Biol. Med.* 1 (1985) 91–131. [https://doi.org/10.1016/8755-9668\(85\)90005-5](https://doi.org/10.1016/8755-9668(85)90005-5)
- [67] R.F. Pupo Nogueira, A.G. Trovó, M.R.A. Da Silva, R.D. Villa, M.C. De Oliveira, Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes, *Quim. Nova.* 30 (2007) 400–408. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>.
- [68] M. Hayyan, M.A. Hashim, I.M. Alnashef, Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3029–3085. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00407>.

- [69] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4790–4797. <https://doi.org/10.1021/es0263792>.
- [70] J. Lee, U. Von Gunten, J. Kim, Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 3064–3081. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07082>.
- [71] Q. Zhao, Q. Mao, Y. Zhou, J. Wei, X. Liu, J. Yang, L. Luo, J. Zhang, H. Chen, H. Chen, L. Tang, Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications, *Chemosphere*. 189 (2017) 224–238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.042>.
- [72] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poullos, M.A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.
- [73] W. Da Oh, Z. Dong, T.T. Lim, Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.* 194 (2016) 169–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>.
- [74] T.N. Das, Reactivity and role of $\text{SO}_5^{\bullet-}$ radical in aqueous medium chain oxidation of sulfite to sulfate and atmospheric sulfuric acid generation, *J. Phys. Chem. A*. 105 (2001) 9142–9155. <https://doi.org/10.1021/jp011255h>.
- [75] Y. Ding, L. Fu, X. Peng, M. Lei, C. Wang, J. Jiang, Copper catalysts for radical and nonradical persulfate based advanced oxidation processes: Certainties and uncertainties, *Chem. Eng. J.* 427 (2022) 131776. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131776>.
- [76] X. Duan, H. Sun, Z. Shao, S. Wang, Nonradical reactions in environmental remediation processes: Uncertainty and challenges, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 973–982. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.051>.
- [77] H. Bataineh, O. Pestovsky, A. Bakac, pH-Induced Mechanistic Changeover From Hydroxyl Radicals to Iron (IV) in the Fenton Reaction, *Chem. Sci.* 4 (2012) 1–20. <https://doi.org/10.1039/C2SC20099F>
- [78] B. Barrios, B. Mohrhardt, P. V. Doskey, D. Minakata, Mechanistic insight into the reactivities of aqueous-phase singlet oxygen with organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 8054–8067. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01712>.
- [79] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.12.021>.
- [80] R. Ma, J. Liang, X. Liu, T. Sasaki, General insights into structural evolution of layered double hydroxide: Underlying aspects in topochemical transformation from brucite to layered double hydroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 19915–19921. <https://doi.org/10.1021/ja310246r>.
- [81] D.G. Evans, C.T. Slade, *Structural Aspects of Layered Double Hydroxides*, 2006.

- [82] D. Tichit, M.G. Álvarez, Layered Double Hydroxide/Nanocarbon Composites as Heterogeneous Catalysts: A Review, *ChemEngineering*. 6 (2022) 1–44. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6040045>.
- [83] N. Baliarsingh, L. Mohapatra, K. Parida, Design and development of a visible light harvesting Ni-Zn/Cr-CO 32- LDH system for hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 4236–4243. <https://doi.org/10.1039/c2ta00933a>.
- [84] M. Khorshidi, S. Asadpour, N. Sarmast, M. Dinari, A review of the synthesis methods, properties, and applications of layered double hydroxides/carbon nanocomposites, *J. Mol. Liq.* 348 (2022) 118399. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118399>.
- [85] A.L. Johnston, E. Lester, O. Williams, R.L. Gomes, Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105197>.
- [86] S. Shang, A. Hanif, M. Sun, Y. Tian, Y.S. Ok, I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, Q. Gu, J. Shang, Novel M (Mg/Ni/Cu)-Al-CO₃ layered double hydroxides synthesized by aqueous miscible organic solvent treatment (AMOST) method for CO₂ capture, *J. Hazard. Mater.* 373 (2019) 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.077>.
- [87] R.G.L. Gonçalves, P.A. Lopes, J.A. Resende, F.G. Pinto, J. Tronto, M.C. Guerreiro, L.C.A. de Oliveira, W. de Castro Nunes, J.L. Neto, Performance of magnetite/layered double hydroxide composite for dye removal via adsorption, Fenton and photo-Fenton processes, *Appl. Clay Sci.* 179 (2019) 105152. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105152>.
- [88] G. Zhang, X. Zhang, Y. Meng, G. Pan, Z. Ni, S. Xia, Layered double hydroxides-based photocatalysts and visible-light driven photodegradation of organic pollutants: A review, *Chem. Eng. J.* 392 (2020) 123684. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123684>.
- [89] K. Fuku, H. Kanai, M. Todoroki, N. Mishima, T. Akagi, T. Kamegawa, N. Ikenaga, Heterogeneous Fenton Degradation of Organic Pollutants in Water Enhanced by Combining Iron-type Layered Double Hydroxide and Sulfate, *Chem. - An Asian J.* 16 (2021) 1887–1892. <https://doi.org/10.1002/asia.202100375>.
- [90] H. Wang, M. Jing, Y. Wu, W. Chen, Y. Ran, Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 353 (2018) 53–61. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.03.053>.
- [91] S.G. Aragaw, G.B. Feysia, N.S. Gultom, D.H. Kuo, H. Abdullah, X. Chen, O.A. Zelekew, Synthesis of CuAl-layered double hydroxide/MgO₂ nanocomposite catalyst for the degradation of organic dye under dark condition, *Appl. Water Sci.* 12 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01668-6>.
- [92] K. Nava-Andrade, G.G. Carbajal-Arízaga, S. Obregón, V. Rodríguez-González, Layered double hydroxides and related hybrid materials for removal of pharmaceutical pollutants from water, *J. Environ. Manage.* 288 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112399>.

- [93] L. Sbardella, I. Velo-Gala, J. Comas, I. Rodríguez-Roda Layret, A. Fenu, W. Gernjak, The impact of wastewater matrix on the degradation of pharmaceutically active compounds by oxidation processes including ultraviolet radiation and sulfate radicals, *J. Hazard. Mater.* 380 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120869>.
- [94] W. Da Oh, Z. Dong, T.T. Lim, Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.* 194 (2016) 169–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>.
- [95] W. Zhang, H.L. Tay, S.S. Lim, Y. Wang, Z. Zhong, R. Xu, Supported cobalt oxide on MgO: Highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions, *Appl. Catal. B Environ.* 95 (2010) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.014>.

References

- Abdullah, N.H., Selamat, M.K.A., Nasuha, N., Hassan, H., Zubir, N.A., 2018. Oxidative degradation of methyl orange solution by Fe-MKSF catalyst: identification of radical species. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 374, 012031 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/374/1/012031>.
- Allmann, R., 1968. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 24, 972–977. <https://doi.org/10.1107/s0567740868003511>.
- Antonyraj, C.A., Kannan, S., 2011. Influence of co-bivalent ions in Cu-containing LDHs and solvent on hydroxylation of benzene to phenol. *Appl. Clay Sci.* 53, 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.024>.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.
- Baird, R, Bridgewater, L, 2017. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd edition. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- Baliarsingh, N., Mohapatra, L., Parida, K., 2013. Design and development of a visible light harvesting Ni-Zn/Cr-CO 32- LDH system for hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A* 1, 4236–4243. <https://doi.org/10.1039/c2ta00933a>.
- Baran, W., Adamek, E., Ziemiańska, J., Sobczak, A., 2011. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. *J. Hazard. Mater.* 196, 1–15. <https://doi.org/10.1016/J.jhazmat.2011.08.082>.
- Benselka-Hadj Abdelkader, N., Bentouami, A., Derriche, Z., Bettahar, N., de Ménorval, L.- C., 2011. Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 169, 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.019>.

- Candeias, L.P., Wardman, P., 2013. Introduction to Fenton chemistry. *Radiat. Res.* 145, 523–531.
- Cao, A., Yang, Q., Wei, Y., Zhang, L., Liu, Y., 2017. Synthesis of higher alcohols from syngas over CuFeMg-LDHs/CFs composites. *Int. J. Hydrog. Energy* 42, 17425–17434. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.170>.
- Carja, G., Dartu, L., Okada, K., Fortunato, E., 2013. Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active nano-photocatalysts. *Chem. Eng. J.* 222, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.039>.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., Liu, Y., 2016. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. *Chem. Eng. J.* 284, 582–598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>.
- Chung, H.S., Choi, J.H., Abd El-Aty, A.M., Lee, Y.J., Lee, H.S., Kim, S., Jung, H.J., Kang, T.W., Shin, H.C., Shim, J.H., 2016. Simultaneous determination of seven multiclass veterinary antibiotics in surface water samples in the Republic of Korea using liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *J. Sep. Sci.* 39, 4688–4699. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600968>.
- Daneshvar, H., Seyed Dorraji, M.S., Amani-Ghadim, A.R., Rasoulifard, M.H., 2019. Enhanced sonocatalytic performance of ZnTi nano-layered double hydroxide by substitution of Cu (II) cations. *Ultrason. Sonochem.* 58, 104632. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104632>.
- dos Santos, R.M.M., Gonçalves, R.G.L., Constantino, V.R.L., Santilli, C.V., Borges, P.D., Tronto, J., Pinto, F.G., 2017. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: effect of time, concentration, pH and temperature. *Appl. Clay Sci.* 140, 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.005>.
- Farhadian, N., Liu, S., Asadi, A., Shahlaei, M., Moradi, S., 2020. Enhanced heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutant via Fe-containing mesoporous silica composites: a review. *J. Mol. Liq.* 114896. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114896>.
- Ferguson, P.J., Bernot, M.J., Doll, J.C., Lauer, T.E., 2013. Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan. *Sci. Total Environ.* 458–460, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.024>.
- Ganiyu, S.O., Huong Le, T.X., Bechelany, M., Oturan, N., Papirio, S., Esposito, G., van Hullebusch, E., Cretin, M., Oturan, M.A., 2018. Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole over wide pH range using FeII/FeIII LDH modified carbon felt cathode: degradation pathway, toxicity and reusability of the modified cathode. *Chem. Eng. J.* 350, 844–855. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.141>.
- Ghasemi, M., Khataee, A., Gholami, P., Soltani, R.D., Cheshmeh, 2019. Template-free microspheres decorated with Cu-Fe-NLDH for catalytic removal of

- gentamicin in heterogeneous electro-Fenton process. *J. Environ. Manag.* 248, 109236 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.07.007>.
- Gonçalves, R.G.L., Lopes, P.A., Resende, J.A., Pinto, F.G., Tronto, J., Guerreiro, M.C., de Oliveira, L.C.A., de Castro Nunes, W., Neto, J.L., 2019. Performance of magnetite/ layered double hydroxide composite for dye removal via adsorption, Fenton and photo-Fenton processes. *Appl. Clay Sci.* 179, 105152 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105152>.
- Gonçalves, R.G.L., Mendes, H.M., Bastos, S.L., D'Agostino, L.C., Tronto, J., Pulcinelli, S. H., Santilli, C.V., Neto, J.L., 2020. Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts. *Appl. Clay Sci.* 187, 105477 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105477>.
- Guo, X., Zhang, F., Evans, D.G., Duan, X., 2010. Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications. *Chem. Commun.* 46, 5197–5210. <https://doi.org/10.1039/c0cc00313a>.
- Gupta, A., Garg, A., 2018. Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment. *Chemosphere* 193, 1181–1188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.046>.
- Han, J., Zeng, H.-Y., Xu, S., Chen, C.-R., Liu, X.-J., 2016. Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange. *Appl. Catal. A Gen.* 527, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.015>.
- Huang, L.Z., Zhu, M., Liu, Z., Wang, Z., Hansen, H.C.B., 2019. Single sheet iron oxide: an efficient heterogeneous electro-Fenton catalyst at neutral pH. *J. Hazard. Mater.* 364, 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.026>.
- Ji, K., Kim, S., Han, S., Seo, J., Lee, S., Park, Y., Choi, K., Kho, Y.L., Kim, P.G., Park, J., Choi, K., 2012. Risk assessment of chlortetracycline, oxytetracycline, sulfamethazine, sulfathiazole, and erythromycin in aquatic environment: are the current environmental concentrations safe? *Ecotoxicology* 21, 2031–2050. <https://doi.org/10.1007/s10646-012-0956-6>.
- Kang, Y.W., Hwang, K.-Y., 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.* 34, 2786–2790. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00388-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00388-7).
- Khankhasaeva, S.T., Badmaeva, S.V., 2020. Removal of p-aminobenzenesulfanilamide from water solutions by catalytic photo-oxidation over Fe-pillared clay. *Water Res.* 185, 116212 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116212>.
- Kim, J., Park, Y., Choi, K., 2009. Phototoxicity and oxidative stress responses in *Daphnia magna* under exposure to sulfathiazole and environmental level ultraviolet B irradiation. *Aquat. Toxicol.* 91, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.10.006>.

- Kim, J.H., Kuppusamy, S., Kim, S.Y., Kim, S.C., Kim, H.T., Lee, Y.B., 2017. Occurrence of sulfonamide class of antibiotics resistance in Korean paddy soils under long-term fertilization practices. *J. Soils Sediments* 17, 1618–1625. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1640-x>.
- Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A., 2014. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.* 466–467, 421–438. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.044>.
- Kovanda, I.M.B.F., Balek, V., Dorníćák, V., Martinec, P., Mašláň, M., Bílkov, a, L., Koloušek, D., 2003. Thermal behaviour of synthetic pyroaurite-like anionic clay. *J. Therm. Anal. Calorim.* 71, 727–737.
- Kpinsoton, G.M.R., Karoui, H., Richardson, Y., Koffi, B.N.S., Yacouba, H., Motuzas, J., Drobek, M., Gana, A. Lawane, 2018. New insight into the microstructure of natural calcined laterites and their performance as heterogeneous Fenton catalyst for methylene blue degradation. *React. Kinet. Mech. Catal.* 124, 931–956. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1406-0>.
- Lee, H., Lee, H.J., Seo, J., Kim, H.E., Shin, Y.K., Kim, J.H., Lee, C., 2016. Activation of oxygen and hydrogen peroxide by copper(II) coupled with hydroxylamine for oxidation of organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8231–8238. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02067>.
- Lenglet, M., Foulatier, P., Düeb, J., Arsène, J., 1986. Caractérisation de la liaison Cu-O dans les oxydes mixtes CuMM'O₄ (M - Fe, Cr; M' - Al, Ga, Mn). Corrélation avec l'effet Jahn-Teller. *Phys. Status Solidi* 94, 461–466. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210940204>.
- Li, F., Zhang, L., Evans, D.G., Duan, X., 2004. Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 244, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.06.022>.
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* 31, 2050–2056. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00024-9).
- Lu, S., Liu, L., Demissie, H., An, G., Wang, D., 2021. Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: a review. *Environ. Int.* 146, 106273. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106273>.
- Magri, V.R., Duarte, A., Perotti, G.F., Constantino, V.R.L., 2019. Investigation of thermal behavior of layered double hydroxides intercalated with carboxymethylcellulose aiming bio-carbon based nanocomposites. *ChemEngineering* 3, 55. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3020055>.
- Mishra, G., Dash, B., Pandey, S., 2018. Layered double hydroxides: a brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Appl. Clay Sci.* 153, 172–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.

- Miyata, S., 1983. Anion-exchange properties of hydrot alcite-like compounds. *Clays Clay Miner.* 31, 305–311.
- Nogueira, R.F.P., Oliveira, M.C., Paterlini, W.C., 2005. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta* 66, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>.
- Qiu, W., Zheng, M., Sun, J., Tian, Y., Fang, M., Zheng, Y., Zhang, T., Zheng, C., 2019. Photolysis of enrofloxacin, pefloxacin and sulfaquinoxaline in aqueous solution by UV/H₂O₂, UV/Fe(II), and UV/H₂O₂/Fe(II) and the toxicity of the final reaction solutions on zebrafish embryos. *Sci. Total Environ.* 651, 1457–1468. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.315>.
- Rojas-Mantilla, H. D, Ayala-Durán, S.C., Nogueira, R.F. Pupo, 2019. Parameters affecting LED photoreactor efficiency in a heterogeneous photo-Fenton process using iron mining residue as catalyst. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng.* 54, 1277–1286. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1640579>.
- Saputra, E., Pinem, J.A., Budihardjo, M.A., Utama, P.S., Wang, S., 2020. Carbon-supported manganese for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for the decomposition of phenol in aqueous solutions. *Mater. Today Chem.* 16, 100268 <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100268>.
- Stellato, F., Chiaraluce, R., Consalvi, V., De Santis, E., La Penna, G., Proux, O., Rossi, G., Morante, S., 2019. Dealing with Cu reduction in X-ray absorption spectroscopy experiments. *Metallomics* 11, 1401–1410. <https://doi.org/10.1039/c9mt00110g>.
- Suryanarayana, C., Norton, M.G., 1998. Xray Diffraction: Practical Approach. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Tang, X., Liu, Y., 2016. Heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue under visible irradiation by iron tetrasulphophthalocyanine immobilized layered double hydroxide at circumneutral pH. *Dyes Pigment.* 134, 397–408. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.07.026>.
- Vikesland, P.J., Pruden, A., Alvarez, P.J.J., Aga, D., Bürgmann, H., Li, X.D., Manaia, C. M., Nambi, I., Wigginton, K., Zhang, T., Zhu, Y.G., 2017. Toward a comprehensive strategy to mitigate dissemination of environmental sources of antibiotic resistance. *Environ. Sci. Technol.* 51, 13061–13069. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03623>.
- W.H. Organization, 2015. Global Antimicrobial Resistance Surveillance System, WHO. 36. http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/188783/1/9789241549400_eng.pdf?ua1.
- Wang, F., Yu, X., Ge, M., Wu, S., Guan, J., Tang, J., Wu, X., Ritchie, R.O., 2019. Facile self-assembly synthesis of Y-Fe₂O₃/graphene oxide for enhanced

- photo-Fenton reaction. *Environ. Pollut.* 248, 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.018>.
- Wang, H., Jing, M., Wu, Y., Chen, W., Ran, Y., 2018. Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 353, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.053>.
- Wang, H., Zhang, Z., Jing, M., Tang, S., Wu, Y., Liu, W., 2020. Synthesis of CuNiSn LDHs as highly efficient Fenton catalysts for degradation of phenol. *Appl. Clay Sci.* 186, 105433 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105433>.
- Wang, Y., Wang, J., Zou, H., Xie, Y., 2016. Heterogeneous activation of hydrogen peroxide using γ -Al₂O₃ supported bimetallic Fe, Mn for the degradation of reactive black 5. *RSC Adv.* 6, 15394–15401. <https://doi.org/10.1039/c5ra22128e>.
- Xiang, W., Zhou, T., Wang, Y., Huang, M., Wu, X., Mao, J., Lu, X., Zhang, B., 2019. Catalytic oxidation of diclofenac by hydroxylamine-enhanced Cu nanoparticles and the efficient neutral heterogeneous-homogeneous reactive copper cycle. *Water Res.* 153, 274–283. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.024>.
- Xu, Z.P., Zhang, J., Adebajo, M.O., Zhang, H., Zhou, C., 2011. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Appl. Clay Sci.* 53, 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.007>.
- Yang, R., Li, D., Li, A., Yang, H., 2018. Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water. *Appl. Clay Sci.* 151, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.016>.
- Yang, W., Zhou, M., Oturan, N., Bechelany, M., Cretin, M., Oturan, M.A., 2020. Highly efficient and stable FeII/FeIII LDH carbon felt cathode for removal of pharmaceutical ofloxacin at neutral pH. *J. Hazard. Mater.* 393, 122513 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122513>.
- Yang, Z.Z., Zhang, C., Zeng, G.M., Tan, X.F., Wang, H., Huang, D.L., Yang, K.H., Wei, J.J., Ma, C., Nie, K., 2020. Design and engineering of layered double hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: a review. *R. Soc. Chem.* <https://doi.org/10.1039/c9ta13522g>.
- Yu, Z., He, P., Shao, L., Zhang, H., Lü, F., 2016. Co-occurrence of mobile genetic elements and antibiotic resistance genes in municipal solid waste landfill leachates: a preliminary insight into the role of landfill age. *Water Res.* 106, 583–592. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.10.042>.
- Yun, S.K., Pinnavaia, T.J., 1995. Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem. Mater.* 7, 348–354. <https://doi.org/10.1021/cm00050a017>.
- Zezin, A.A., Feldman, V.I., Dudnikov, A.V., Zezin, S.B., Abramchuk, S.S., Belopushkin, S. I., 2009. Reduction of copper(II) ions in polyacrylic acid-polyethyleneimine complexes using X-ray radiation. *High Energy Chem.* 43, 100–104. <https://doi.org/10.1134/S0018143909020064>.

- Zhang, H., Li, G., Deng, L., Zeng, H., Shi, Z., 2019. Heterogeneous activation of hydrogen peroxide by cysteine intercalated layered double hydroxide for degradation of organic pollutants: performance and mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* 543, 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.059>.
- Zhang, N., Liu, X., Liu, R., Zhang, T., Li, M., Zhang, Z., Qu, Z., Yuan, Z., Yu, H., 2019. Influence of reclaimed water discharge on the dissemination and relationships of sulfonamide, sulfonamide resistance genes along the Chaobai River, Beijing. *Front. Environ. Sci. Eng.* 13, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1099-2>.
- Zhang, S.-X., Zhang, Q.-Q., Liu, Y.-S., Yan, X.-T., Zhang, B., Xing, C., Zhao, J.-L., Ying, G.-G., 2020. Emission and fate of antibiotics in the Dongjiang River Basin, China: implication for antibiotic resistance risk. *Sci. Total Environ.* 712, 136518 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136518>.
- Zhao, Y., Li, F., Zhang, R., Evans, D.G., Duan, X., 2002. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem. Mater.* 14, 4286–4291. <https://doi.org/10.1021/cm020370h>.

References

- [1] H. Sung, J. Ferlay, R.L. Siegel, M. Laversanne, I. Soerjomataram, A. Jemal, F. Bray, Global Cancer Statistics 2020: GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries, *CA. Cancer J. Clin.* 71 (2021) 209–249. <https://doi.org/10.3322/caac.21660>.
- [2] C. Nassour, S.J. Barton, S. Nabhani-Gebara, Y. Saab, J. Barker, Occurrence of anticancer drugs in the aquatic environment: a systematic review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 1339–1347. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07045-2>.
- [3] M. Mišík, M. Filipic, A. Nersesyan, M. Kundi, M. Isidori, S. Knasmueller, Environmental risk assessment of widely used anticancer drugs (5-fluorouracil, cisplatin, etoposide, imatinib mesylate), *Water Res.* 164 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114953>.
- [4] J.P. Besse, J.F. Latour, J. Garric, Anticancer drugs in surface waters. What can we say about the occurrence and environmental significance of cytotoxic, cytostatic and endocrine therapy drugs?, *Environ. Int.* 39 (2012) 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.10.002>.
- [5] R. Kovács, Z. Csenki, K. Bakos, B. Urbányi, Á. Horváth, V. Garaj-Vrhovac, G. Gajski, M. Gerić, N. Negreira, M. López de Alda, D. Barceló, E. Heath, T. Kosjek, B. Žegura, M. Novak, I. Zajc, Š. Baebler, A. Rotter, Ž. Ramšak, M. Filipič, Assessment of toxicity and genotoxicity of low doses of 5-fluorouracil in zebrafish (*Danio rerio*) two-generation study, *Water Res.* 77 (2015) 201–212. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.03.025>.

- [6] T. Kosjek, S. Perko, D. Žigon, E. Heath, Fluorouracil in the environment: Analysis, occurrence, degradation and transformation, *J. Chromatogr. A*. 1290 (2013) 62–72. <https://doi.org/10.1016/J.chroma.2013.03.046>.
- [7] S.N. Mahnik, B. Rizovski, M. Fuerhacker, R.M. Mader, Determination of 5-fluorouracil in hospital effluents, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 31–35. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2727-6>.
- [8] S.N. Mahnik, K. Lenz, N. Weissenbacher, R.M. Mader, M. Fuerhacker, Fate of 5-fluorouracil, doxorubicin, epirubicin, and daunorubicin in hospital wastewater and their elimination by activated sludge and treatment in a membrane-bio-reactor system, *Chemosphere*. 66 (2007) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.051>.
- [9] Ju"rg Oliver Straub, Combined Environmental Risk Assessment for 5-Fluorouracil and Capecitabine in Europe, *Integr. Environ. Assess. Manag.* 6 (2009) 540–566. https://doi.org/10.1897/IEAM_2009-073.1.
- [10] Z.Z. Yang, C. Zhang, G.M. Zeng, X.F. Tan, H. Wang, D.L. Huang, K.H. Yang, J.J. Wei, C. Ma, K. Nie, Design and engineering of layered double hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: A review, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 4141–4173. <https://doi.org/10.1039/c9ta13522g>.
- [11] S. Miyata, Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305–311. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409>.
- [12] E.S. Emídio, P. Hammer, R.F.P. Nogueira, Simultaneous degradation of the anticancer drugs 5-fluorouracil and cyclophosphamide using a heterogeneous photo-Fenton process based on copper-containing magnetites ($\text{Fe}_3\text{-xCu}_x\text{O}_4$), *Chemosphere*. 241 (2020) 124990. <https://doi.org/10.1016/J.chemosphere.2019.124990>.
- [13] Z.T. Hu, Z. Chen, R. Goei, W. Wu, T.T. Lim, Magnetically recyclable Bi/Fe-based hierarchical nanostructures: Via self-assembly for environmental decontamination, *Nanoscale*. 8 (2016) 12736–12746. <https://doi.org/10.1039/c6nr03677e>.
- [14] Z.-H. Xie, H.-Y. Zhou, C.-S. He, Z.-C. Pan, G. Yao, B. Lai, Synthesis, application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination: A review, *Chem. Eng. J.* 414 (2021) 128713. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128713>.
- [15] K. Nava-Andrade, G.G. Carbajal-Arízaga, S. Obregón, V. Rodríguez-González, Layered double hydroxides and related hybrid materials for removal of pharmaceutical pollutants from water, *J. Environ. Manage.* 288 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112399>.
- [16] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.12.021>.
- [17] X. Guo, F. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, Layered double hydroxide films: Synthesis, properties and applications, *Chem. Commun.* 46 (2010) 5197–5210. <https://doi.org/10.1039/c0cc00313a>.

- [18] H. Wang, M. Jing, Y. Wu, W. Chen, Y. Ran, Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 353 (2018) 53–61. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.03.053>.
- [19] Y. Liu, Z. Yang, Intercalation of sulfate anions into a Zn-Al layered double hydroxide: Their synthesis and application in Zn-Ni secondary batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 68584–68591. <https://doi.org/10.1039/c6ra09096f>.
- [20] A.M. Mesquita, I.R. Guimarães, G.M.M. d. Castro, M.A. Gonçalves, T.C. Ramalho, M.C. Guerreiro, Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 192 (2016) 286–295. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.03.051>.
- [21] P. Zhou, W. Ren, G. Nie, X. Li, X. Duan, Y. Zhang, S. Wang, Fast and Long-Lasting Iron(III) Reduction by Boron Toward Green and Accelerated Fenton Chemistry, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 16517–16526. <https://doi.org/10.1002/anie.202007046>.
- [22] S.K. Yun, T.J. Pinnavaia, Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides, *Chem. Mater.* 7 (1995) 348–354. <https://doi.org/10.1021/cm00050a017>.
- [23] K. Rozov, U. Berner, C. Taviot-Gueho, F. Leroux, G. Renaudin, D. Kulik, L.W. Diamond, Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid-solution series, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1248–1254. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.031>.
- [24] G.F. de Castro, J.A. Ferreira, D. Eulálio, S.J. de Souza, S.V. Novais, R.F. Novais, F.G. Pinto, J. Tronto, Layered double hydroxides: matrices for storage and source of boron for plant growth, *Clay Miner.* 53 (2018) 79–89. <https://doi.org/10.1180/clm.2018.6>.
- [25] H.D. Rojas-Mantilla, S.C. Ayala-Durán, R.F. Pupo Nogueira, Parameters affecting LED photoreactor efficiency in a heterogeneous photo-Fenton process using iron mining residue as catalyst, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 54 (2019) 1277–1286. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1640579>.
- [26] R.F. Nogueira, A.G. Trovó, W. C. Paterlini. Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. *Water Sci Technol.* 49 (2004)195-200. PMID: 15077971.
- [27] C. Li, V. Goetz, S. Chiron, Peroxydisulfate activation process on copper oxide: Cu(III) as the predominant selective intermediate oxidant for phenol and waterborne antibiotics removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105145. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105145>.
- [28] E.W. Rice, R. B. Baird, A.D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition, 2017.
- [29] L.E. Smith, Analysis of Commercial Phenothiazine Used as an Insecticide, *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.* 10 (1938) 60. <https://doi.org/10.1021/ac50118a003>.
- [30] L. Wang, H. Xu, N. Jiang, Z. Wang, J. Jiang, T. Zhang, Trace Cupric Species Triggered Decomposition of Peroxymonosulfate and Degradation of Organic Pollutants: Cu(III)

- Being the Primary and Selective Intermediate Oxidant, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 4686–4694. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00284>.
- [31] N. de Melo Costa-Serge, R.G.L. Gonçalves, H.D. Rojas-Mantilla, C.V. Santilli, P. Hammer, R.F.P. Nogueira, Fenton-like degradation of sulfathiazole using copper-modified MgFe-CO₃ layered double hydroxide, *J. Hazard. Mater.* 413 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125388>.
- [32] R.M.M. dos Santos, R.G.L. Gonçalves, V.R.L. Constantino, C.V. Santilli, P.D. Borges, J. Tronto, F.G. Pinto, Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature, *Appl. Clay Sci.* 140 (2017) 132–139. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.02.005>.
- [33] R.G.L. Gonçalves, P.A. Lopes, J.A. Resende, F.G. Pinto, J. Tronto, M.C. Guerreiro, L.C.A. de Oliveira, W. de Castro Nunes, J.L. Neto, Performance of magnetite/layered double hydroxide composite for dye removal via adsorption, Fenton and photo-Fenton processes, *Appl. Clay Sci.* 179 (2019) 105152. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105152>.
- [34] 1998 Suryanarayana, Grant Norton, X-ray Diffraction: Practical Approach, 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [35] F.Z. Mahjoubi, A. Khalidi, M. Abdenouni, N. Barka, Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties, *J. Taibah Univ. Sci.* 11 (2017) 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>.
- [36] Q. Wang, Z. Wu, H.H. Tay, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo, A. Borgna, High temperature adsorption of CO₂ on Mg–Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH, *Catal. Today.* 164 (2011) 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.042>.
- [37] Q. Wang, D. O'Hare, Large-scale synthesis of highly dispersed layered double hydroxide powders containing delaminated single layer nanosheets, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6301–6303. <https://doi.org/10.1039/c3cc42918k>.
- [38] R.G.L. Gonçalves, H.M. Mendes, S.L. Bastos, L.C. D'Agostino, J. Tronto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, J.L. Neto, Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts, *Appl. Clay Sci.* 187 (2020) 105477. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2020.105477>.
- [39] Y. Wei, F. Li, L. Liu, Liquid exfoliation of Zn–Al layered double hydroxide using NaOH/urea aqueous solution at low temperature, *RSC Adv.* 4 (2014) 18044–18051. <https://doi.org/10.1039/c3ra46995f>.
- [40] H. Yin, L. Cui, S. Ai, H. Fan, L. Zhu, Electrochemical determination of bisphenol A at Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide modified glassy carbon electrode, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 603–610. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.020>.
- [41] T.T.X. Hang, T.A. Truc, N.T. Duong, N. Pébre, M.G. Olivier, Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel, *Prog. Org. Coatings.* 74 (2012) 343–348. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.020>.

- [42] D. Kumar, H. Singh, S. Jouen, B. Hannoyer, S. Banerjee, Effect of precursor on the formation of different phases of iron oxide nanoparticles, *RSC Adv.* 5 (2015) 7138–7150. <https://doi.org/10.1039/c4ra10241j>.
- [43] H. Güler, B. Tekin, Synthesis and crystal structure $\text{CoNi}_2(\text{BO}_3)_2$, *Inorg. Mater.* 45 (2009) 538–542. <https://doi.org/10.1134/S0020168509050148>.
- [44] D. Peak, G.W. Luther, D.L. Sparks, ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67 (2003) 2551–2560. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00096-6).
- [45] A.R. Sotiles, L.M. Baika, M.T. Grassi, F. Wypych, Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations $(\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{M}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}$; $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 531–540. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11389>.
- [46] H. Daneshvar, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Amani-Ghadim, M.H. Rasoulifard, Enhanced sonocatalytic performance of ZnTi nano-layered double hydroxide by substitution of Cu(II) cations, *Ultrason. Sonochem.* 58 (2019) 104632. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2019.104632>.
- [47] E. Meza Fuentes, J. Rodríguez Ruiz, L. Massin, F.J. Cadete Santos Aires, A. da Costa Faro, J.M. Assaf, M. do C. Rangel, Characterization and performance within the WGS reaction of Cu catalysts obtained from hydrotalcites, *Int. J. Hydrogen Energy.* 6 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.072>.
- [48] H. Demir, Ö. Şahin, M. Sait Izgi, H. Firatoglu, Production of granular boron oxide by calcination of ammonium tetraborate tetrahydrate, *Thermochim. Acta.* 445 (2006) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.03.019>.
- [49] M.F. Hernández, M.A. Violini, M.F. Serra, M.S. Conconi, G. Suarez, N.M. Rendtorff, Boric acid (H_3BO_3) as flux agent of clay-based ceramics, B_2O_3 effect in clay thermal behavior and resultant ceramics properties, *J. Therm. Anal. Calorim.* 139 (2020) 1717–1729. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08563-4>.
- [50] H. Zhang, G. Li, L. Deng, H. Zeng, Z. Shi, Heterogeneous activation of hydrogen peroxide by cysteine intercalated layered double hydroxide for degradation of organic pollutants: Performance and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 543 (2019) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.059>.
- [51] F. Stellato, R. Chiaraluce, V. Consalvi, E. De Santis, G. La Penna, O. Proux, G. Rossi, S. Morante, Dealing with Cu reduction in X-ray absorption spectroscopy experiments, *Metallomics.* 11 (2019) 1401–1410. <https://doi.org/10.1039/c9mt00110g>.
- [52] A.A. Zezin, V.I. Feldman, A. V. Dudnikov, S.B. Zezin, S.S. Abramchuk, S.I. Belopushkin, Reduction of copper(II) ions in polyacrylic acid-polyethyleneimine complexes using X-ray radiation, *High Energy Chem.* 43 (2009) 100–104. <https://doi.org/10.1134/S0018143909020064>.
- [53] Z. Dong, L. Zhao, Surface modification of cellulose microsphere with imidazolium-based ionic liquid as adsorbent: effect of anion variation on adsorption ability towards Au(III), *Cellulose.* 25 (2018) 2205–2216. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1735-1>.

- [54] P. Kamedulski, A. Ilnicka, J.P. Lukaszewicz, M. Skorupska, Highly effective three-dimensional functionalization of graphite to graphene by wet chemical exfoliation methods, *Adsorption*. 25 (2019) 631–638. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00067-9>.
- [55] J.D. Xu, Z.Y. Chang, K.T. Zhu, X.F. Weng, W.Z. Weng, Y.P. Zheng, C.J. Huang, H.L. Wan, Effect of sulfur on α -Al₂O₃-supported iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 514 (2016) 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.023>.
- [56] S. Liao, J. Wang, D. Zhu, L. Ren, J. Lu, M. Geng, A. Langdon, Structure and Mn²⁺ adsorption properties of boron-doped goethite, *Appl. Clay Sci.* 38 (2007) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.02.008>.
- [57] A. Jawad, K. Zhan, H. Wang, A. Shahzad, Z. Zeng, J. Wang, X. Zhou, H. Ullah, Z. Chen, Z. Chen, Tuning of Persulfate Activation from a Free Radical to a Nonradical Pathway through the Incorporation of Non-Redox Magnesium Oxide, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 2476–2488. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04696>.
- [58] H. Lee, H.J. Lee, J. Seo, H.E. Kim, Y.K. Shin, J.H. Kim, C. Lee, Activation of Oxygen and Hydrogen Peroxide by Copper(II) Coupled with Hydroxylamine for Oxidation of Organic Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 8231–8238. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02067>.
- [59] Koltsakidou, M. Antonopoulou, Evgenidou, I. Konstantinou, A.E. Giannakas, M. Papadaki, D. Bikiaris, D.A. Lambropoulou, Photocatalytical removal of fluorouracil using TiO₂-P25 and N/S doped TiO₂ catalysts: A kinetic and mechanistic study, *Sci. Total Environ.* 578 (2017) 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.208>.
- [60] A.N. Pham, G. Xing, C.J. Miller, T.D. Waite, Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production, *J. Catal.* 301 (2013) 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.01.025>.
- [61] C. Minero, C. Aliberti, E. Pelizzetti, R. Terzian, N. Serpone, Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 6. AM1 Simulated Sunlight Photodegradation over Titania in Aqueous Media: A First Case of Fluorinated Aromatics and Identification of Intermediates, *Langmuir*. 7 (1991) 928–936. <https://doi.org/10.1021/la00053a020>.
- [62] T. An, H. Yang, W. Song, G. Li, H. Luo, W.J. Cooper, Mechanistic considerations for the advanced oxidation treatment of fluoroquinolone pharmaceutical compounds using TiO₂ heterogeneous catalysis, *J. Phys. Chem. A*. 114 (2010) 2569–2575. <https://doi.org/10.1021/jp911349y>.
- [63] S. Zhao, H. Ma, M. Wang, C. Cao, S. Yao, Study on the role of hydroperoxyl radical in degradation of p-nitrophenol attacked by hydroxyl radical using photolytical technique, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 259 (2013) 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.012>.
- [64] J. Al-Nu'airat, I. Oluwoye, N. Zeinali, M. Altarawneh, B.Z. Dlugogorski, Review of Chemical Reactivity of Singlet Oxygen with Organic Fuels and Contaminants, *Chem. Rec.* 21 (2021) 315–342. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000143>.
- [65] R. Yin, W. Guo, H. Wang, J. Du, X. Zhou, Q. Wu, H. Zheng, J. Chang, N. Ren, Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: Direct oxidation

and nonradical mechanisms, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 2539–2546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.174>.

- [66] E. Cuervo Lumbaque, M.L. Wilde, F. Abella Lopes, E. de Souza Almeida Duarte, E.R. Lopes Tiburtius, M. Barreto Rodrigues, C. Sirtori, Degradation of a mixture of pharmaceuticals in hospital wastewater by a zero-valent scrap iron (ZVSI) combined reduction-oxidation process, *J. Water Process Eng.* 37 (2020) 101410. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101410>.

References

- [1] W. Baran, E. Adamek, J. Ziemiańska, A. Sobczak, Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health, *J. Hazard. Mater.* 196 (2011) 1–15. <https://doi.org/10.1016/J.jhazmat.2011.08.082>.
- [2] P. Dynamics, Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects, 52 (2018) 5062–5075. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00586>.
- [3] W.H. Organization, Drinking-water, (2022) 1–7. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>.
- [4] S.-X. Zhang, Q.-Q. Zhang, Y.-S. Liu, X.-T. Yan, B. Zhang, C. Xing, J.-L. Zhao, G.-G. Ying, Emission and fate of antibiotics in the Dongjiang River Basin, China: Implication for antibiotic resistance risk, *Sci. Total Environ.* 712 (2020) 136518. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.136518>.
- [5] J. Wang, L. Chu, L. Wojnárovits, E. Takács, Occurrence and fate of antibiotics, antibiotic resistant genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB) in municipal wastewater treatment plant: An overview, *Sci. Total Environ.* 744 (2020) 140997. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140997>.
- [6] W.H. Organization, Global Antimicrobial Resistance Surveillance System, Who. (2015) 36. http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/188783/1/9789241549400_eng.pdf?ua=1.

- [7] A.J. Browne, M.G. Chipeta, G. Haines-Woodhouse, E.P.A. Kumaran, B.H.K. Hamadani, S. Zarea, N.J. Henry, A. Deshpande, R.C. Reiner, N.P.J. Day, A.D. Lopez, S. Dunachie, C.E. Moore, A. Stergachis, S.I. Hay, C. Dolecek, Global antibiotic consumption and usage in humans, 2000–18: a spatial modelling study, *Lancet Planet. Heal.* 5 (2021) e893–e904. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(21\)00280-1](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(21)00280-1).
- [8] R. Mirzaei, M. Yunesian, S. Nasser, M. Gholami, E. Jalilzadeh, S. Shoeibi, A. Mesdaghinia, Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran, Iran, *Sci. Total Environ.* 619–620 (2018) 446–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.272>.
- [9] D. Akhil, D. Lakshmi, P. Senthil Kumar, D.V.N. Vo, A. Kartik, Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater, *Environ Chem Lett* 19, (2021) 1477–1507. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01152-0>
- [10] U. Von Gunten, Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track?, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 5062–5075. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00586>.
- [11] Y. Ji, J. Lu, L. Wang, M. Jiang, Y. Yang, P. Yang, L. Zhou, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Non-activated peroxymonosulfate oxidation of sulfonamide antibiotics in water: Kinetics, mechanisms, and implications for water treatment, *Water Res.* 147 (2018) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.037>.
- [12] X. He, K.E. O'Shea, Rapid transformation of H1-antihistamines cetirizine (CET) and diphenhydramine (DPH) by direct peroxymonosulfate (PMS) oxidation, *J. Hazard. Mater.* 398 (2020) 123219. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123219>.
- [13] C. Li, V. Goetz, S. Chiron, Peroxydisulfate activation process on copper oxide: Cu(III) as the predominant selective intermediate oxidant for phenol and waterborne antibiotics removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105145. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105145>.
- [14] S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, R. Niu, Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 552–558. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.039>.
- [15] A. Rastogi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2009) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.010>.
- [16] D.N. Wordofa, S.L. Walker, H. Liu, Sulfate Radical-Induced Disinfection of Pathogenic *Escherichia coli* O157:H7 via Iron-Activated Persulfate, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4 (2017) 154–160. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00035>.
- [17] Y. di Chen, X. Duan, X. Zhou, R. Wang, S. Wang, N. qi Ren, S.H. Ho, Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects, *Chem. Eng. J.* 409 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128207>.
- [18] Z.Z. Yang, C. Zhang, G.M. Zeng, X.F. Tan, H. Wang, D.L. Huang, K.H. Yang, J.J. Wei, C. Ma, K. Nie, Design and engineering of layered double hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: A review, *J. Mater. Chem. A*, 8

- (2020) 4141-4173. <https://doi.org/10.1039/c9ta13522g>.
- [19] L.C. Ferreira, M. Castro-Alfárez, S. Nahim-Granados, M.I. Polo-López, M.S. Lucas, G. Li Puma, P. Fernández-Ibáñez, Inactivation of water pathogens with solar photo-activated persulfate oxidation, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122275>.
 - [20] N. de M. Costa-Serge, R.G. Lima Gonçalves, M.A. Ramirez-Ubillus, C. Li, P. Hammer, S. Chiron, R.F. Pupo Nogueira, Effect of the interlamellar anion on CuMgFe-LDH in solar photo-Fenton and Fenton-like degradation of the anticancer drug 5-fluorouracil, *Appl. Catal. B Environ.* 315 (2022) 121537. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121537>.
 - [21] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.12.021>.
 - [22] K. Nava-Andrade, G.G. Carbajal-Arízaga, S. Obregón, V. Rodríguez-González, Layered double hydroxides and related hybrid materials for removal of pharmaceutical pollutants from water, *J. Environ. Manage.* 288 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112399>.
 - [23] Z. Xie, H. Zhou, C. He, Z. Pan, G. Yao, B. Lai, Synthesis , application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination : A review, *Chem. Eng. J.* 414 (2021) 128713. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128713>.
 - [24] N. de Melo Costa-Serge, R.G.L. Gonçalves, H.D. Rojas-Mantilla, C.V. Santilli, P. Hammer, R.F.P. Nogueira, Fenton-like degradation of sulfathiazole using copper-modified MgFe-CO₃ layered double hydroxide, *J. Hazard. Mater.* 413 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125388>.
 - [25] X. Huang, W. Ren, X. Liu, C. Lin, M. He, W. Ouyang, CuMgFe-LDO as superior peroxymonosulfate activator for imidacloprid removal: Performance, mechanism and effect of pH, *Chem. Eng. J.* 441 (2022) 136135. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136135>.
 - [26] Z. Zhu, W. Lu, T. Xu, N. Li, G. Wang, W. Chen, High-Valent Iron-Oxo Complexes as Dominant Species to Eliminate Pharmaceuticals and Chloride-Containing Intermediates by the Activation of Peroxymonosulfate Under Visible Irradiation, *Catal. Letters.* 150 (2020) 1355–1367. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-03047-4>.
 - [27] C. Li, V. Goetz, S. Chiron, Copper oxide / peroxydisulfate system for urban wastewater disinfection : Performances , reactive species , and antibiotic resistance genes removal, *Sci. Total Environ.* (2021) 150768. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150768>.
 - [28] X. Duan, H. Sun, Z. Shao, S. Wang, Nonradical reactions in environmental remediation processes: Uncertainty and challenges, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 973–982. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.051>.
 - [29] R.F.P. Nogueira, M.C. Oliveira, W.C. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta.* 66 (2005) 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>.

- [30] L.G. Devi, M. Srinivas, M.L. ArunaKumari, Heterogeneous advanced photo- Fenton process using peroxymonosulfate and peroxydisulfate in presence of zero valent metallic iron: A comparative study with hydrogen peroxide photo-Fenton process, *J. Water Process Eng.* 13 (2016) 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.08.004>.
- [31] Y. Yang, G. Banerjee, G.W. Brudvig, J.H. Kim, J.J. Pignatello, Oxidation of Organic Compounds in Water by Unactivated Peroxymonosulfate, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 5911–5919. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00735>.
- [32] I.M. Kolthoff, I.K. Miller, The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3055–3059. <https://doi.org/10.1021/ja01151a024>.
- [33] R. Yin, W. Guo, H. Wang, J. Du, X. Zhou, Q. Wu, H. Zheng, J. Chang, N. Ren, Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: Direct oxidation and nonradical mechanisms, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 2539–2546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.174>.
- [34] P. Hu, H. Su, Z. Chen, C. Yu, Q. Li, B. Zhou, P.J.J. Alvarez, M. Long, Selective Degradation of Organic Pollutants Using an Efficient Metal-Free Catalyst Derived from Carbonized Polypyrrole via Peroxymonosulfate Activation, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 11288–11296. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03014>.
- [35] S. Goldstein, D. Meyerstein, G. Czapski, The Fenton reagents, *Free Radic. Biol. Med.* 15 (1993) 435–445. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(93\)90043-T](https://doi.org/10.1016/0891-5849(93)90043-T).
- [36] Y. Ono, T. Matsumura, N. Kitajima, S.I. Fukuzumi, Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metals, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1307–1311. <https://doi.org/10.1021/j100528a018>.
- [37] D. He, A.M. Jones, S. Garg, A.N. Pham, T.D. Waite, Silver nanoparticle-reactive oxygen species interactions: Application of a charging-discharging model, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 5461–5468. <https://doi.org/10.1021/jp111275a>.
- [38] Y.E. Serge-Correales, S. Ullah, E.P. Ferreira-Neto, H.D. Rojas-Mantilla, C. Hazra, S.J.L. Ribeiro, A UV-visible-NIR active smart photocatalytic system based on NaYbF₄:Tm³⁺ upconverting particles and Ag₃PO₄/H₂O₂ for photocatalytic processes under light on/light off conditions, *Mater. Adv.* 3 (2021) 2706–2715. <https://doi.org/10.1039/d1ma01028j>.
- [39] X. Duan, S. Yang, S. Waclawek, G. Fang, R. Xiao, D.D. Dionysiou, Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103849>.
- [40] C. Liu, B. Wu, X. Chen, Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment : A review, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 865–875. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.162>.
- [41] Y. Ding, L. Fu, X. Peng, M. Lei, C. Wang, J. Jiang, Copper catalysts for radical and nonradical persulfate based advanced oxidation processes: Certainties and uncertainties, *Chem. Eng. J.* 427 (2022) 131776. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131776>.
- [42] Q. Ke, Y. Shi, Y. Liu, F. Chen, H. Wang, X.L. Wu, H. Lin, J. Chen, Enhanced catalytic degradation of bisphenol A by hemin-MOFs supported on boron nitride via the photo-

- assisted heterogeneous activation of persulfate, *Sep. Purif. Technol.* 229 (2019) 115822. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115822>.
- [43] L. Sbardella, I. Velo-Gala, J. Comas, I. Rodríguez-Roda Layret, A. Fenu, W. Gernjak, The impact of wastewater matrix on the degradation of pharmaceutically active compounds by oxidation processes including ultraviolet radiation and sulfate radicals, *J. Hazard. Mater.* 380 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120869>.
- [44] J. Al-Nu'airat, I. Oluwoye, N. Zeinali, M. Altarawneh, B.Z. Dlugogorski, Review of Chemical Reactivity of Singlet Oxygen with Organic Fuels and Contaminants, *Chem. Rec.* 21 (2021) 315–342. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000143>.
- [45] R. Yin, W. Guo, H. Wang, J. Du, Q. Wu, J.S. Chang, N. Ren, Singlet oxygen-dominated peroxydisulfate activation by sludge-derived biochar for sulfamethoxazole degradation through a nonradical oxidation pathway: Performance and mechanism, *Chem. Eng. J.* 357 (2019) 589–599. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.184>.
- [46] H. Milh, J. Pessemier, D. Cabooter, R. Dewil, Removal of sulfamethoxazole by ferrous iron activation of persulfate: Optimization of dosing strategy and degradation mechanism, *Sci. Total Environ.* 799 (2021) 149159. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149159>.
- [47] L. Wang, H. Xu, N. Jiang, Z. Wang, J. Jiang, T. Zhang, Trace Cupric Species Triggered Decomposition of Peroxymonosulfate and Degradation of Organic Pollutants: Cu(III) Being the Primary and Selective Intermediate Oxidant, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 4686–4694. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00284>.
- [48] M. Mahdi Ahmed, S. Barbati, P. Doumenq, S. Chiron, Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination, *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.040>.
- [49] V. Osorio, J. Sanchís, J.L. Abad, A. Ginebreda, M. Farré, S. Pérez, D. Barceló, Investigating the formation and toxicity of nitrogen transformation products of diclofenac and sulfamethoxazole in wastewater treatment plants, *J. Hazard. Mater.* 309 (2016) 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.013>.
- [50] M.P. Rayaroth, C.T. Aravindakumar, N.S. Shah, G. Boczkaj, Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 133002. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133002>.
- [51] J. Chen, X. Zhou, P. Sun, Y. Zhang, C.H. Huang, Complexation Enhances Cu(II)-Activated Peroxydisulfate: A Novel Activation Mechanism and Cu(III) Contribution, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 11774–11782. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03873>.
- [52] F. Ghanbari, M. Moradi, Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 41–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>.
- [53] A.R. Lado Ribeiro, N.F.F. Moreira, G. Li Puma, A.M.T. Silva, Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies, *Chem. Eng. J.* 363 (2019) 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>.

- [54] S.T. Odonkor, J.K. Ampofo, *Escherichia coli* as an indicator of bacteriological quality of water: an overview, *Microbiol. Res. (Pavia)*. 4 (2013) 2. <https://doi.org/10.4081/mr.2013.e2>.
- [55] C. Pablos, R. Van Grieken, J. Marugán, B. Moreno, Photocatalytic inactivation of bacteria in a fixed-bed reactor: Mechanistic insights by epifluorescence microscopy, *Catal. Today*. 161 (2011) 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.051>.
- [56] M. Herraiz-Carboné, S. Cotillas, E. Lacasa, C. Sainz de Baranda, E. Riquelme, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, C. Sáez, A review on disinfection technologies for controlling the antibiotic resistance spread, *Sci. Total Environ.* 797 (2021) 149150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149150>.
- [57] M. Kacem, V. Bru-Adan, V. Goetz, J.P. Steyer, G. Plantard, D. Sacco, N. Wery, Inactivation of *Escherichia coli* by TiO₂-mediated photocatalysis evaluated by a culture method and viability-qPCR, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 317 (2016) 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.020>.
- [58] X. Xu, Z. Ran, G. Wen, Z. Liang, Q. Wan, Z. Chen, Y. Lin, K. Li, J. Wang, T. Huang, Efficient inactivation of bacteria in ballast water by adding potassium peroxymonosulfate alone: Role of halide ions, *Chemosphere*. 253 (2020) 126656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126656>.
- [59] R. Xiao, K. Liu, L. Bai, D. Minakata, Y. Seo, R. Kaya Göktaş, D.D. Dionysiou, C.J. Tang, Z. Wei, R. Spinney, Inactivation of pathogenic microorganisms by sulfate radical: Present and future, *Chem. Eng. J.* 371 (2019) 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.296>.
- [60] I. Berruti, I. Oller, M.I. Polo-López, Direct oxidation of peroxymonosulfate under natural solar radiation: Accelerating the simultaneous removal of organic contaminants and pathogens from water, *Chemosphere*. 279 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130555>.
- [61] A. Bianco, M.I. Polo-López, P. Fernández-Ibáñez, M. Brigante, G. Mailhot, Disinfection of water inoculated with *Enterococcus faecalis* using solar/Fe(III)EDDS-H₂O₂ or S₂O₈²⁻ process, *Water Res.* 118 (2017) 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.061>.
- [62] A.M. Mesquita, I.R. Guimarães, G.M.M. d. Castro, M.A. Gonçalves, T.C. Ramalho, M.C. Guerreiro, Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 192 (2016) 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.051>.
- [63] C. Nyambo, C.A. Wilkie, Layered double hydroxides intercalated with borate anions: Fire and thermal properties in ethylene vinyl acetate copolymer, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.02.001>.

- through a nonradical oxidation pathway: Performance and mechanism, *Chem. Eng. J.* 357 (2019) 589–599. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.184>.
- [3] T. Su, H. Deng, J.P. Benskin, M. Radke, Biodegradation of sulfamethoxazole photo-transformation products in a water/sediment test, *Chemosphere*. 148 (2016) 518–525. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.049>.
- [4] M. Majewsky, D. Wagner, M. Delay, S. Bräse, V. Yargeau, H. Horn, Antibacterial activity of sulfamethoxazole transformation products (TPs): General relevance for sulfonamide TPs modified at the para position, *Chem. Res. Toxicol.* 27 (2014) 1821–1828. <https://doi.org/10.1021/tx500267x>.