

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 03/03/2026.

THAIS BETONI DE PAULA

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

Araraquara

2024

THAIS BETONI DE PAULA

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

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

Orientadora: Prof. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira.

Araraquara

2024

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

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

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

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

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

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

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



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

AUTORA: THAÍS BETONI DE PAULA

ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

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



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

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

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

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

Araraquara, 03 de setembro de 2024

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Thaís Betoni de Paula

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

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

Endereço Profissional:

Rua Prof. Francisco Degni, nº 55

CEP - 14800-900

Bairro Jardim Quitandinha – Araraquara - SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO

02/2022 – Em andamento

Mestrado em Química (andamento)

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

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

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

09/2023 – 02/2024

Mestrado Sanduíche em Química

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

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

Orientador: Prof. Dr. Sergi Garcia Segura

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

01/2016 – 12/2020

Graduação em Bacharelado em Engenharia Química

Faculdade de Roseira (FARO)

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

Orientadora: Profa. Msc. Neili Peixoto Magalhães

Coorientadora: Profa. Dra. Alcinéa Guimarães de Castro

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

08/2022 – 12/2022

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

01/2020 – 08/2021

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

05/2019 – 01/2020

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

05/2017 – 06/2018

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

08/2016 – 07/2018

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

PRODUÇÃO BIBLIOGRAFICA

Livros e Capítulos

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

Apresentações de trabalho e/ou palestras

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

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

A contaminação ambiental por antibióticos apresenta graves consequências para a biota aquática e para a saúde humana, mesmo em baixas concentrações. Devido ao amplo uso da cefalexina (CEX) e ao crescente interesse no desenvolvimento de processos que promovam a degradação de poluentes, este projeto estudou dois diferentes sistemas de processos oxidativos avançados, foto-Fenton heterogêneo e eletro-Fenton aplicando o mesmo catalisador de magnetita eletrodepositado em tela de aço inox (SS). O primeiro sistema foi em um reator de vidro de 1,5 L operado em fluxo contínuo para degradação por processo foto-Fenton solar heterogêneo. O sistema foi avaliado pela eficiência de degradação do antibiótico cefalexina em água ultrapura em pH 5,5. Com o auxílio de método estatístico de superfície de resposta em um modelo 2^k e três pontos centrais, foi avaliado os efeitos da vazão de alimentação do reator, da concentração de peróxido de hidrogênio e da quantidade de catalisador, que apresentou valores significativos para vazão e concentração de peróxido de hidrogênio em valores mínimo e máximo, respectivamente. A quantidade de catalisador não apresentou valores significativos, sendo constatada a remoção de CEX de 84, 80 e 90% com 4, 6 e 8 telas contendo o catalisador, nos valores otimizados de vazão de 50 mL min^{-1} , e concentração de H_2O_2 de 10 mmol L^{-1} . Em experimento aplicado em efluente em condições otimizadas apresentou 86% de degradação. No segundo sistema estudado, o processo eletro-Fenton foi avaliado em pH 3 e 7 utilizando a tela com magnetita eletrodepositada como catalisador em sistemas de 2 e 4 eletrodos, e em sistema foto-eletro-Fenton. No sistema eletroquímico foi verificada a eficiência do catalisador nos sistemas de eletrodo de difusão gasosa (EDG) com o catalisador inserido no EDG como cátodo e no sistema em que o catalisador foi inserido em solução, porém sem eletrificação, em pH 3 e pH 7. Em pH 3 foi atingida remoção de 40% de carbono orgânico total (COT) em 2 horas. Em ambos os sistemas, o catalisador apresentou estabilidade após mais de 4 ciclos em cada sistema com degradação de CEX superior a 80%.

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

ABSTRACT

Environmental contamination by antibiotics has severe consequences for aquatic biota and human health, even at low concentrations. Due to the widespread use of cephalexin (CEX) and the growing interest in the development of processes that promote the elimination of pollutants, this project studied two different systems of advanced oxidative processes, heterogeneous photo-Fenton and electro-Fenton, applying the same discoveries of magnetite electrodeposited on stainless steel mesh. The first system was in a 1.5 L glass reactor operated in continuous flow for manipulation by heterogeneous solar photo-Fenton process. The system was evaluated for the manipulation efficiency of the antibiotic cephalexin in ultrapure water at pH 5.5. With the aid of a statistical response surface method in a 2k model and three central points, the reactor feed flow rate, hydrogen peroxide concentration and contour quantity were evaluated, which presented significant values for flow rate and hydrogen peroxide concentration at minimum and maximum values, respectively. The discovery did not present significant values, with the removal of CEX of 84, 80 and 90% being observed with 4, 6 and 8 screens containing the development, at the optimized values of flow rate of 50 mL min⁻¹, quantity and concentration of H₂O₂ of 10 mmol L⁻¹. In an experiment applied in effluent under optimized conditions, it presented 86% of manipulation. In the second trained system, the electro-Fenton process was evaluated at pH 3 and 7 using the screen with electrodeposited magnetite as studies in systems of 2 and 4 electrodes, and in a photo-electro-Fenton system. In no electrochemical system was the efficiency of the innovative one verified in the gas diffusion electrode (EDG) systems with the findings found in the EDG as cathode and in the system in which the incident was inserted in solution, but without electrification, at pH 3 and pH 7. At pH 3, removal of 40% of the total organic carbon (TOC) was obtained in 2 hours. In both systems, stability was found after more than 4 cycles in each system with CEX handling greater than 80%.

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

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

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

Figura 24. Comparação de eletrodos no sistema eletroquímica utilizando Pt ou DSA como ânodo na ausência e presença de 150 mg L^{-1} de H_2O_2 . Condições experimentais: eletrodo difusor de gás como cátodo, 10 mg L^{-1} de CEX inicial e 20 mA cm^{-2}64

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

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

Figura 27. Produção de H_2O_2 em três sistemas em pH 3 (a) e em pH 7 (b). Condições Experimentais: densidade de corrente: 10 mA cm^{-2} , 50 mmol L^{-1} de Na_2SO_467

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

SUMÁRIO

Introdução Geral	20
Objetivo Geral	23
Capítulo 1: Reator contínuo na remoção de Cefalexina em sistema foto-Fenton solar heterogêneo	24
1.1 Introdução	24
1.2 Objetivos	25
1.2.1 Objetivos específicos:.....	25
1.3 Materiais e Métodos	26
1.3.1 Reagentes	26
1.3.2 Eletrólise de óxido de Ferro	26
1.3.3 Experimentos de Atividade Catalítica	28
1.3.4 Reator Solar	28
1.3.5 Planejamento Fatorial.....	30
1.3.6 Coleta de Efluente	31
1.3.7 Determinação de H_2O_2 residual e ferro solúvel	31
1.3.8 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	32
1.4 Resultados e Discussão	32
1.4.1 Eletrólise	32
1.4.2 Método Analítico	37
1.4.3 Degradação de CEX por processo Fenton e foto-Fenton.....	39
1.4.4 Degradação de CEX sob luz solar com recirculação.....	44
1.4.5 Degradação de CEX sob luz solar sem recirculação.....	45
1.4.6 Degradação de CEX em efluente de estação de tratamento de esgotos	51
1.5 Conclusão	53

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

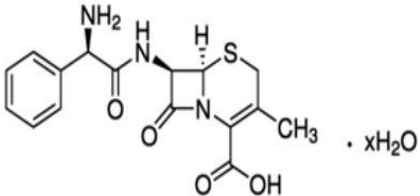
Introdução Geral

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

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

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

Tabela 1. Estrutura e propriedades da Cefalexina (CEX)

Cefalexina	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Fórmula molecular	pKa	Solubilidade
	347,39	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	5,3; 7,3	10 mg mL ⁻¹

Fonte: Pubchem (2022).

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

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

Os POA são processos baseados na formação de radical hidroxila ([•]HO[•]), altamente oxidante. Este radical é capaz de oxidar diversos compostos orgânicos até CO₂, H₂O e íons inorgânicos devido ao seu alto potencial padrão de redução (E° = 2,730

V). Os métodos que englobam os POA são sistemas de combinação de oxidantes, como o ozônio e peróxido de hidrogênio, com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (VIS), fotocatalise heterogênea com semicondutores, como TiO_2 , e catalisadores como íons metálicos, no processo Fenton e foto-Fenton (Nogueira et al., 2007). Há também processos que utilizam radical sulfato, resultado da decomposição de peroximonossulfato ou peroxidissulfato, podendo gerar também o radical hidroxila (Ma et al., 2021).

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



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



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

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

de Fenton e o cátodo na produção *in situ* de H_2O_2 (HE; ZHOU, 2017). O objetivo do processo eletro-Fenton (EF) é superar os obstáculos encontrados no processo Fenton, como o acúmulo de lama de ferro que pode ocorrer faixa de pH 2,5 – 3,0, o alto custo de reagentes e a periculosidade no transporte e estoque de reagentes. Isso é possível no sistema EF devido à produção *in situ* de peróxido de hidrogênio via redução de O_2 na superfície do cátodo, no qual ocorre também a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , gerado pela reação de Fenton, reduzindo a produção de lama (Zhang et al., 2019).

CONCLUSÃO GERAL

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

Em sistema de foto-Fenton no reator em reciclo sob luz solar, apresentou também 97% de degradação na presença de 4, 6 e 8 telas de catalisador. E em sistema de fluxo contínuo, apresentou 90% de degradação nas condições de variáveis vazão (50 mL min^{-1}) e concentração de H_2O_2 (10 mmol L^{-1}), no tempo de 30 minutos.

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

No sistema eletro-Fenton, o catalisador apresentou estabilidade após 4 ciclos em pH 7 e a análise de XPS mostrou uma ligeira diminuição dos picos de Fe(III), mas não houve alteração nas espécies de ferro após 4 experimentos. Entre as configurações testadas, duas se destacaram nos experimentos, EDG/ Fe_3O_4 inserido no eletrodo, o qual degradou 80% da cefalexina em pH 7 e EDG + Fe_3O_4 , imerso em solução, o qual degradou 90%.

O aumento da densidade de corrente resultou em maiores taxas de degradação, alcançando 98% em 20 mA cm^{-2} em 12 minutos.

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

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

CARDONA, Y. et al. Heterogeneous Fenton- and photo-Fenton-like catalytic degradation of emerging pollutants using Fe₂O₃/TiO₂/pillared clays synthesized from aluminum industrial wastes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 52, 1 abr. 2023.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MESQUITA, I. et al. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 30–37, 2012.

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

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

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

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

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

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

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 31 mar. 2005.

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

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

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

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

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

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

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

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

SALEH, R.; TAUFIK, A. Ultraviolet-light-assisted heterogeneous Fenton reaction of Ag-Fe₃O₄/graphene composites for the degradation of organic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

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

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

SONG, X. et al. In situ electrogeneration and activation of H₂O₂ by atomic Fe catalysts for the efficient removal of chloramphenicol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, 15 jun. 2021.

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

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

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

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

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

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

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

XIN, S. et al. High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO₂ for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 280, 1 jan. 2021.

XU, T. et al. Mechanisms for the enhanced photo-Fenton activity of ferrihydrite modified with BiVO₄ at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 212, p. 50–58, 2017.

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