

**GESSICA DO CARMO DIAS**

**SÍNTESE DE FERRITA DE COBALTO PARA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE  
VERMELHO DIRETO 80 VIA PROCESSO FENTON-LIKE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira

Coorientador: Gustavo Alves Puiatti

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

D541s  
2023  
Dias, Gessica do Carmo, 1993-  
Síntese de ferrita de cobalto para aplicação na degradação de  
vermelho direto 80 via processo fenton-like / Gessica do Carmo  
Dias. – Viçosa, MG, 2023.  
1 dissertação eletrônica (84 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexos.

Orientador: Renata Lopes Moreira Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 66-80.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.551>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Corantes. 2. Corantes azo. 3. Nanopartículas.  
4. Oxidação. I. . II. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em  
Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 667.253


**GESSICA DO CARMO DIAS**

**SÍNTESE DE FERRITA DE COBALTO PARA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE  
VERMELHO DIRETO 80 VIA PROCESSO FENTON-LIKE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 14 de julho de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente  
 **GESSICA DO CARMO DIAS**  
Data: 29/09/2023 11:09:33-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

---

Gessica do Carmo Dias  
Autora

Documento assinado digitalmente  
 **RENATA PEREIRA LOPES MOREIRA**  
Data: 30/09/2023 20:05:05-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

---

Renata Pereira Lopes Moreira  
Orientadora

*Aos meus pais, Júlio e Cleonice*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente na minha vida, e me mostrar que tudo acontece em seu devido tempo.

Aos meus pais Júlio e Cleonice, que sempre estiveram ao meu lado, incentivando-me a buscar a excelência e perseguir meus sonhos. Sua dedicação e sacrifícios para me proporcionar uma educação de qualidade são inestimáveis. Sou verdadeiramente abençoada por ter pais tão incríveis, que sempre acreditaram em mim e me motivaram a dar o meu melhor. Ao meu irmão, Mateus que sempre esteve presente me incentivando.

Ao meu noivo Assis, pelo seu apoio e compreensão ao longo desta jornada. Seu incentivo constante e encorajamento foram fundamentais para que eu mantivesse o foco e a determinação necessários para concluir essa etapa. Você foi meu porto seguro nos momentos de dúvida e cansaço, sempre acreditando em mim e me motivando a ir além.

À professora Renata, gostaria de expressar minha imensa gratidão por todo o apoio, orientação e dedicação que você demonstrou ao longo desse período. Sua confiança em mim fez toda a diferença e me motivou a persistir mesmo nas situações mais desafiadoras. Não posso deixar de mencionar o seu compromisso com a excelência. Você foi uma mentora e uma inspiração. Sua dedicação, conhecimento e paixão pelo seu trabalho são admiráveis, e sou extremamente grata por ter tido a oportunidade de aprender com você.

Ao meu coorientador Gustavo, que sempre esteve presente e disposto a me auxiliar em todos os momentos.

Aos colegas do LANAQUA que me proporcionaram tantos aprendizados durante o processo.

Às grandes amigas Aline e Noemí que fiz nessa jornada, que sempre estavam presentes, vocês tornaram os dias mais leves e felizes. E Ao meu amigo Danilo pelo grande incentivo para iniciar essa jornada.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e ao centro de microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais pelas análises realizadas.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao programa de pós-graduação em agroquímica pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processos 312400/2021-7 e 405828/2022-5), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) (APQ-00083-21 e RED-00144-22), pelo apoio financeiro.

## RESUMO

DIAS, Gessica do Carmo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2023. **Síntese de ferrita de cobalto para aplicação na degradação de vermelho direto 80 via processo Fenton-like.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientador: Gustavo Alves Puiatti

Os corantes são considerados tóxicos devido às suas estruturas complexas, especialmente os que apresentam grupos azo. Tais compostos são muito utilizados na indústria têxtil, que gerando grandes volumes de efluentes com alta carga orgânica. O lançamento desses efluentes em cursos d'água sem tratamento adequado pode gerar vários impactos ambientais. Portanto, processos de remoção dessas moléculas dos efluentes são muito importantes. As ferritas vêm sendo utilizadas para esse fim. Esses materiais apresentam propriedades superparamagnética, alta capacidade de adsorção, alta área específica, resistência ao calor e à corrosão. Neste sentido, este trabalho teve por objetivo sintetizar a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) pelo método de combustão e avaliar sua aplicação para degradação de azo corantes através de ensaios com o corante vermelho direto 80 (VD80). A  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET), que mostraram estruturas esféricas com tamanho médio de  $33 \pm 12$  nm. A Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED), assim como a difração de raio-X, mostraram os planos cristalinos característicos da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Os teores dos metais Co e Fe foram quantificados por Espectro de raios X de dispersão de energia (EDS) e Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), apresentando uma razão de  $n(\text{Co})/n(\text{Fe})$  de 0,49. Por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), observou-se bandas relacionadas às ligações de Co-O ( $455\text{cm}^{-1}$ ) e Fe-O ( $523\text{cm}^{-1}$ ). Por espectroscopia Raman observou-se picos relacionados a sítios octaédricos e tetraédricos e pela análise termogravimétrica (TG) observou-se que a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é termicamente estável. O material foi aplicado em ensaios de degradação do VD80 em meio aquoso, na presença de persulfato (PS), monitorando-se sua concentração por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis. Nestes ensaios obteve-se ~100% de remoção em 60 min, mesmo após 5 ciclos de reuso do material nas seguintes condições:  $[\text{PS}] = 20\text{ mmol L}^{-1}$ , dose de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = 1,00\text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{VD80}] = 10\text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 10$  e temperatura  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . O modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com  $k_2 = 0,07007\text{ L mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$ . Os resultados sugerem que a degradação ocorreu

predominantemente via radical superóxido e oxigênio singleto. Por fim a presença de luz UV acelerou o processo, com  $k_2 = 1,54093 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Nanopartículas. Corante têxtil. Azo-corante. Processos Oxidativos Avançados. Foto-Fenton.

## ABSTRACT

DIAS, Gessica do Carmo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2023. **Synthesis of cobalt ferrite for the degradation of Direct Red 80 via a Fenton-like process.** Advisor: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisor: Gustavo Alves Puiatti.

Dyes are considered toxic due to their complex structures, especially those containing azo groups. Such compounds are widely used in the textile industry, generating large volumes of effluents with a high organic load. The discharge of these untreated effluents into water bodies can lead to various environmental impacts. Therefore, processes for removing these molecules from effluents are of great importance. Ferrites have been used for this purpose. These materials exhibit superparamagnetic properties, high adsorption capacity, high specific surface area, heat resistance, and corrosion resistance. In this regard, this study aimed to synthesize cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) using the combustion method and evaluate its application for the degradation of azo dyes through experiments with Direct Red 80 dye (DR80).  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), revealing spherical structures with an average size of  $33 \pm 12$  nm. Selected Area Electron Diffraction (SAED), as well as X-ray diffraction, showed the characteristic crystal planes of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . The Co and Fe metal contents were quantified by Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), resulting in a Co/Fe ratio of 0.49. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) identified bands related to Co-O ( $455 \text{ cm}^{-1}$ ) and Fe-O ( $523 \text{ cm}^{-1}$ ) bonds. Raman spectroscopy revealed peaks related to octahedral and tetrahedral sites, while thermogravimetric analysis (TG) confirmed the thermal stability of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . The material was applied in degradation tests of DR80 in an aqueous medium in the presence of persulfate (PS), with its concentration monitored by UV/Vis Molecular Absorption Spectrophotometry. These tests achieved approximately 100% removal in 60 minutes, even after 5 cycles of material reuse under the following conditions:  $[\text{PS}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dose =  $1.00 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{DR80}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 10$ , and temperature =  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . The pseudo-second-order model best fit the experimental data, with  $k_2 = 0.07007 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . The results suggest that degradation primarily occurred via superoxide and singlet oxygen radicals. Lastly, the presence of UV light accelerated the process, with  $k_2 = 1.54093 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .



**Keywords:** Nanoparticles. textile dye. Azo dye. Advanced Oxidation Processes. Photo-Fenton.

## SUMÁRIO

<i>Capítulo 1. Introdução, Objetivos E Revisão Da Literatura</i> .....	11
1.1.INTRODUÇÃO .....	12
1.OBJETIVOS .....	14
1.2.1 Objetivo Geral .....	14
1.2.2.Objetivos Específicos .....	14
1.3. Revisão Bibliográfica .....	15
1.3.1.Industria Têxtil No Brasil .....	15
1.3.2.Corantes Têxteis .....	16
1.3.3. Processos De Tratamento De Efluentes Contendo Corantes Têxteis .....	19
1.3.4.Processos Oxidativos Avançados .....	20
1.3.5 .Reação De Fenton.....	20
1.3.6.Reação De Fenton- <i>Like</i> Usando Persulfato .....	21
1.3.7. Catalisadores.....	22
1.3.8.Ferritas .....	24
<i>Capítulo 2. Degradação Do Corante VD80 Por Processo Fenton-Like Mediado CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> .....	33
2.1 INTRODUÇÃO .....	34
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
2.2.1.Reagentes .....	36
2.2.2. Síntese Da Ferrita De Cobalto .....	36
2.2.3. Caracterização Do Material .....	37
2.2.4 Procedimento Geral Para Degradação Do Corante VD80.....	39
2.2.5. Reúso Das Nanopartículas De CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	40
2.2.6. Estudos Das Espécies Envolvidas Na Degradação Do VD80 .....	41
2.2.7. Fotodegradação Do Vd80 .....	41
2.2.8. Monitoramento Das Reações .....	42
2.2.9. Cálculo De Eficiência De Degradação Do VD80 Pela CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	43
2.3. Resultados E Discussão .....	43
2.3.1. Caracterização Do Material .....	43
2.3.2. Remoção De VD80 Por Processo Fenton-Like .....	51
2.3.3. Efeito Da Concentração Inicial De VD80 .....	52
2.3.4. Efeito do pH Inicial de VD80 .....	55

2.3.5. Efeito Da Dose De Nanopartículas De $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Na Degradação Do Vd80 .....	56
2.3.6. Investigação Das Espécies Reativas .....	58
2.3.7. Avaliação Do Reúso Das Nanopartículas De $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Na Degradação Do Vd8060	
2.3.8. Avaliação De Carbono Orgânico Total Na Degradação Do Vd80 .....	62
2.3.9. Efeito Da Adição De Luz UV(Foto-Fenton-Heterogênea).....	62
2.4. CONCLUSÃO .....	64
2.5. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	65
REFERÊNCIAS.....	66
ANEXOS.....	81

*Capítulo 1 . Introdução, objetivos e revisão da literatura*

---

## 1.1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis possuem grande relevância no Brasil, sendo o segundo setor das indústrias de transformação que mais gera empregos, atrás apenas da indústria de alimentos. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), o setor apresentou um faturamento de 190 bilhões de dólares no ano de 2021 (ABIT, 2023). No entanto, há uma alta demanda de água no processo de produção, gerando um grande volume de efluente (RAMOS, L. et al., 2021).

Os efluentes gerados pela indústria têxtil são muito heterogêneos. Estes possuem uma alta carga orgânica, apresentando vários tipos de contaminantes, principalmente corantes. Segundo a norma CONAMA 430/2011 (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011), tais efluentes não podem ser descartados no ambiente sem tratamento prévio. Assim, são empregados tratamentos físico-químicos e biológicos, considerados tratamentos primários e secundários, respectivamente. No entanto, esses tratamentos não são suficientes para eliminar toda carga orgânica. Dessa forma, outros processos vêm sendo estudados para tratar tais efluentes, como os Processos Oxidativos Avançados (POA).

Os POA vêm sendo utilizados para degradação de diferentes contaminantes orgânicos. As reações de Fenton e Fenton-*like* são alguns exemplos de POA. A reação de Fenton clássica é baseada na decomposição do peróxido de hidrogênio por sais de ferro (II), gerando radicais hidroxil. Algumas variações dessa reação, como o uso de fontes alternativas ao ferro (II), dão origem às reações de Fenton-*like*. As ferritas, que são materiais a base de ferro, podem ser utilizadas nesses tipos de reações. Estes materiais possuem a vantagem de serem magnéticos, podendo ser facilmente recuperados após o processo de tratamento por imantação. Este material tem sido considerado um catalisador muito promissor, principalmente por poder ser utilizado em uma ampla faixa de pH (2-10), diferente da reação clássica, que requer condições ácidas (pH 2,5-3), para evitar a precipitação do ferro.

Outra variação da reação de Fenton consiste no uso de persulfato, como oxidante alternativo ao peróxido de hidrogênio, devido ao seu alto poder oxidante ( $E^{\circ} = 2,01 \text{ V}$ , SHE – Eletrodo Padrão de Hidrogênio), elevada solubilidade em água e boa estabilidade em temperatura ambiente. Além disso possui uma faixa de pH mais ampla.

O corante vermelho direto 80 é um corante têxtil muito utilizado, que não é degradado por processos biológicos convencionais de tratamento devido à sua composição, que contém o grupo azo. Portanto, muitas vezes, é descartado sem tratamento correto, tornando os efluentes coloridos. Tais práticas prejudicam a fotossíntese de plantas aquáticas, podendo também causar mutação genética nos animais que a consomem. Estudos envolvendo a degradação desse corante são escassos, especialmente por ferrita de cobalto como ativador de persulfato, via reação de Fenton-*like*. As reações de Fenton convencionais apresentam limitação de pH, sendo realizadas em condições mais ácidas. Portanto, há necessidade de estudos que envolvam tecnologias mais eficazes em uma faixa de pH mais flexível e que sejam, preferencialmente, de baixo custo.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do catalisador ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) na degradação de corantes têxteis por processos Fenton-*like* e foto-Fenton-*like*.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar ferritas à base de ferro e cobalto para o uso como catalisadores na degradação de corantes têxteis, usando corante vermelho direto 80 (VD80) como molécula modelo.

### 1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

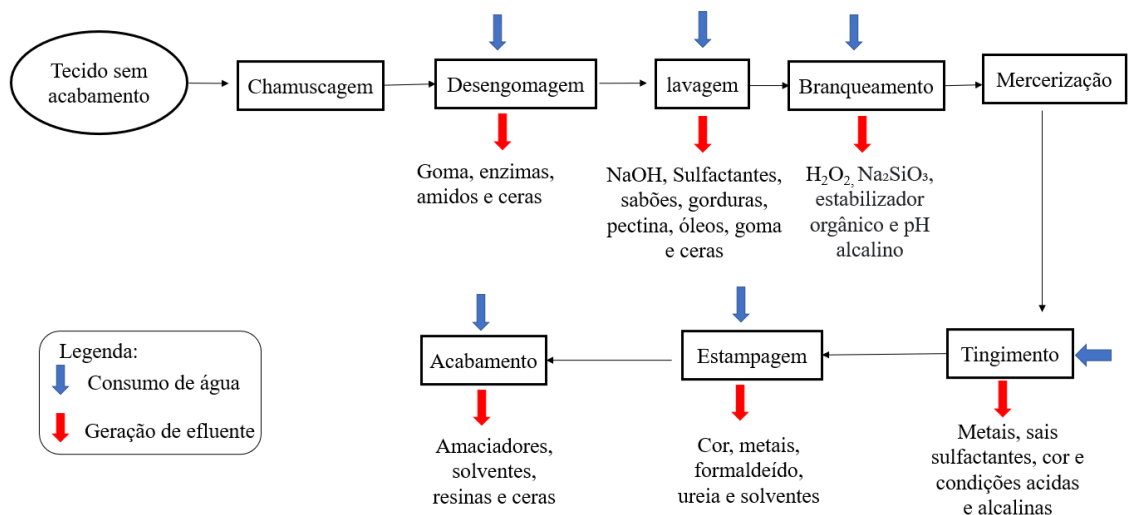
- Sintetizar a ferrita de cobalto pelo método de combustão.
- Caracterizar a ferrita de cobalto por diferentes técnicas como difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Ponto de Carga Zero, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TG) e análise por Espectrofotometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES),
- Utilizar as ferritas de cobalto como catalisadores na degradação de corante vermelho direto 80 empregando sistema *Fenton-like*, *foto-Fenton-like* e otimizar a reação;
- Analisar as espécies envolvidas na degradação do corante vermelho direto 80 e propor a possível rota de formação dessas espécies;
- Analisar o reúso da ferrita de cobalto no processo *Fenton-like*;
- Analisar a lixiviação de ferro e cobalto processo *Fenton-like*;
- Analisar se houve completa mineralização do corante vermelho direto 80 pelo processo *Fenton-like*.

### 1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 1.3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL

O Brasil possui a maior cadeia têxtil completa do ocidente, que se estende desde a produção da fibra até à confecção e varejo. Com quase 200 anos de atuação, o país possui cerca de 24,6 mil unidades formais, estando entre os cinco maiores produtores do mundo (ABIT, 2023). No ano de 2020, foi responsável por 5% da produção total da indústria de transformação, produzindo 1,91 milhões de toneladas de volume têxtil (ABIT, 2023).

A cadeia de produção da indústria têxtil se inicia na manipulação das fibras, que são transformadas em fios, prosseguindo para produção de tecidos, beneficiamento úmido e confecção de peças (RAMOS et al., 2021). Os processos de beneficiamento via úmida necessitam de grandes quantidades de água, gerando, assim, grandes volumes de efluentes de composições variadas (RAMOS et al., 2020). Na Figura 1.1 é apresentado um esquema do processo produtivo para tecidos de algodão, especificando as etapas de produção e os possíveis resíduos gerados para cada uma delas.



**Figura 1.1** Esquema do processo produtivo para tecidos de algodão. Fonte: Adaptado de (RAMOS et al., 2020).

Após os processos descritos na Figura 1.1, os efluentes têxteis ficam carregados de contaminantes orgânicos e inorgânicos, entre os quais diversos tipos de corantes (PRAKASH



et al., 2022). Cerca de 20% dos corantes utilizados no processo são descartados nos efluentes. O lançamento desses efluentes com alta carga orgânica no ambiente pode causar destruição do habitat de diversos organismos, podendo interferir no processo de fotossíntese, devido aos muitos corantes utilizados nas indústrias têxteis, interferir na solubilidade do oxigênio na água, causando efeitos tóxicos para a fauna e flora. Além disso, pode causar a oxidação, hidrólise e outras reações químicas com substâncias presentes em fase aquosa e, ainda, podem ser cancerígenos ou causar mutações (SANKEETHA et al., 2022; UMESH et al., 2023).

### 1.3.2 CORANTES TÊXTEIS

Existem mais de 10.000 corantes comerciais, com diferentes grupos funcionais (LÓPEZ-RODRÍGUEZ et al., 2023). Esses corantes são classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo modo que ele se fixa à fibra têxtil (GUARATINÍ & ZAZONI, 2000). Os principais grupos classificados por sua fixação à fibra e os respectivos materiais estão descritos na Tabela 1.1.

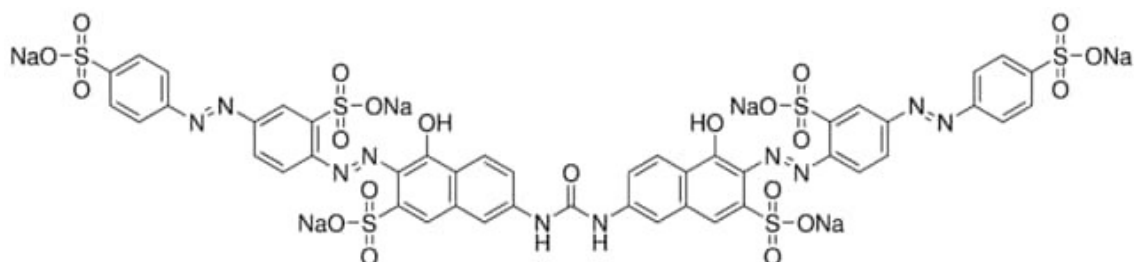
**Tabela 1.1.** Classificação de corantes de acordo com fixação ao material. Fonte: (VELOSO, 2012)

Classificação do corante	Material
Ácidos	Couro, fibra sintética, fibra natural de lã e papel
Azóicos	Fibra natural de algodão e fibra sintética de poliéster
Básicos	Papel e fibra sintética acrílica
Diretos	Fibra natural de algodão, fibra artificial de viscose, couro e papel
Dispersos	Fibra sintética de poliéster e nylon e fibra artificial de acetato e viscose
Reativos	Fibra natural de algodão, fibra artificial de viscose, couro e papel
Sulfurosos	Fibra natural de algodão
Pré-metalizados	Tinta, plástico, couro e papel

Os corantes são classificados de acordo com a sua estrutura química, como azo corante (-N=N-), antraquinona, metalizados, indigoide, ftalocianinas, metina, polimetina e polienos, di e triarilmetina e azinas(-N=), nitro e nitrosos sulfurosos (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Os corantes diretos, objeto de estudo deste trabalho, possuem normalmente em sua estrutura mais de um grupo azo, como por exemplo, diazo, triazo, etc. Caracterizam-se por serem solúveis em água, tingindo as fibras de celulose por meio de interações de Van der Waals

(GUARATINI & ZAZONI, 2000). Na Figura 1.2 é mostrada a estrutura do vermelho direto 80 (VD80).



**Figura 1.2.** Estrutura do corante vermelho direto 80. Fonte:(SIGMAALDRICH, 2023)

No Quadro 1.1, são apresentadas as características físico-químicas do VD80.

**Quadro 1.1.** Características físico-químicas do corante vermelho direto 80 (VD80)

Propriedade	Característica
Aparência	pó
Cor	Vermelho escuro
Massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1373,07
CAS number	2610-10-8
Sinônimos	CI Vermelho Direto 80 Sirius Red F 3B Sirius Red F 3BA Diazol Light Red 3B Durazol Brillant Red BS Sirius Vermelho F3B CI Direct Red 80, sal hexassódico
Color Index	35780
pKa	pK 1,6 < 2; pK 7,8 > 13 (a 25 °C)
Solubilidade em água	Parcialmente solúvel
Log P	-2,82 a 20 °C

Fonte: A autora.

Na Tabela 1.2 são descritos alguns trabalhos envolvendo a remoção e/ou a degradação do corante vermelho direto 80. Não há na literatura trabalhos envolvendo a degradação do corante vermelho direto 80 envolvendo ferrita de cobalto e persulfato.

**Tabela 1.2.** Trabalhos realizados para degradação do VD80. Fonte: A autora

Material	C <sub>0</sub> VD80 (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Tempo (h)	pH	Dose de NPs (g L <sup>-1</sup> )	Dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	Luz	Temperatura (°C)	Ref.
Quitosana/Fe/Ni	20	71,4	22	4	50	-	-	25	(PUIATTI et al., 2020)
Óxidos de ferro	125	97	12	2	0,1	-	-	25	(CRUZ et al., 2021)
nZVIs	100	90	0,25	4	0,002	1,5	UV	25	(PUIATTI et al., 2022)
Microesferas de quitosana	15	97	24	< 6	10	-	-	25	(ROCHA et al., 2018)
ZnO	20	75	48	2	0,4	-	UV	25	(SANTOS ANHOLETI et al., 2022)
Cu <sub>x</sub> FeS <sub>x</sub> -Wt, Cu <sub>x</sub> FeS <sub>x</sub> -Et-Wt, Cu <sub>x</sub> FeS <sub>x</sub> -Et	1,67 x 10 <sup>-19</sup> mol	93,32, 96,17, 98,76	5,25; 4 e 3,42	NI*	0,5	-	Visí vel	NI*	(BOSE et al., 2023)

\*NI: Não informado

nZVIs; nanopartículas de ferro valência zero

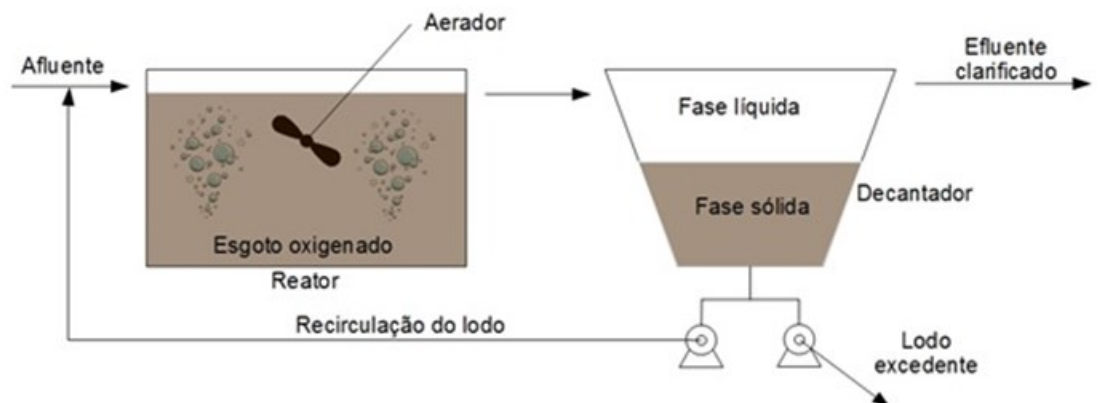
Cu<sub>x</sub>FeS<sub>x</sub>-Wt; calcogenetos à base de cobre sintetizado por água deionizada

Cu<sub>x</sub>FeS<sub>x</sub>-Et-Wt: calcogenetos à base de cobre sintetizado por etanol água deionizada

Cu<sub>x</sub>FeS<sub>x</sub>-Et: calcogenetos à base de cobre sintetizado por etanol

### 1.3.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES TÊXTEIS

Em geral, o tratamento de efluentes das indústrias têxteis de grande porte no Brasil é baseado em processos biológicos aeróbicos. Estes são seguidos ou não de processos físico-químicos. Entre os processos biológicos, destaca-se o tratamento por lodo ativados, pois proporciona uma elevada qualidade do efluente tratado e a área utilizada para o tratamento é reduzida (RAMOS, L., ET AL., 2021; SPERLING, 2015). Um esquema do processo é mostrado na Figura 1.3. Esse processo consiste em reações bioquímicas na remoção da matéria orgânica, que ocorre no reator de aeração. As bactérias utilizam a matéria orgânica existente no efluente bruto para se desenvolver formando o lodo, que é então encaminhado para o tanque de sedimentação (SPERLING, 2015). Parte do lodo é recirculado no processo, enquanto o sobrenadante é liberado para os corpos d'água (SARAVANAN et al., 2022).

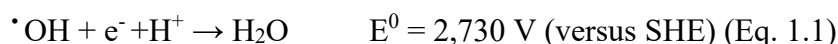


**Figura 1.3** Figura esquemática do processo de lodos ativados. Fonte:LOGICA AMBIENTAL (2023)

Embora o tratamento por lodos ativados sejam amplamente utilizados e apresentem resultados relativamente eficientes, há a formação de lodo. Esses resíduos gerados são perigosos e devem ser tratados, gerando mais custos. Outras desvantagens são relatadas, como a baixa remoção de corantes reativos e a ineficiência na degradação de corantes azos (RAMOS et al., 2021). Para resolver tais problemas, outros tratamentos têm sido estudados e recomendados. Entre os tratamentos recomendados destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (ZHAI et al., 2022).

### 1.3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

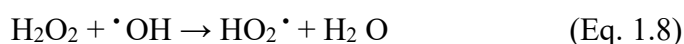
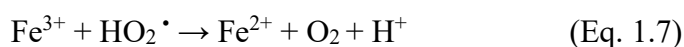
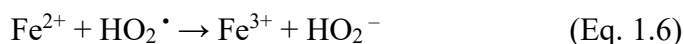
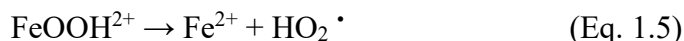
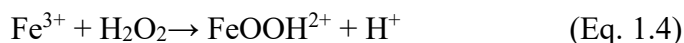
Os processos oxidativos avançados (POA) são baseados na formação de espécies altamente oxidantes, como o radical hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ). Em função do seu potencial padrão de redução (Eq. 1.1), pode mineralizar compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (NOGUEIRA et. al., 2007).



Existem várias maneiras de gerar os radicais hidroxil. Dentre essas, destacam-se as reações de Fenton, Fenton-like e foto-Fenton. Esses processos apresentam facilidade de operação, sendo aplicados no tratamento de águas residuárias contendo corantes (SARAVANAN et al., 2022; L. WANG et al., 2022).

### 1.3.5 REAÇÃO DE FENTON

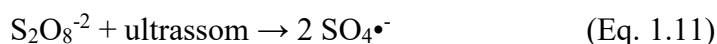
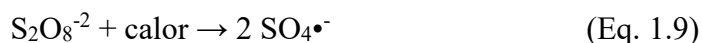
A reação de Fenton clássica é baseada na formação de radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) e hidroxiperoxil ( $\text{HO}_2\cdot$ ), que são gerados a partir da reação entre sais de ferro II e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 1.2). Estes radicais oxidam os compostos orgânicos, degradando-os. Na ausência de contaminantes orgânicos, o radical hidroxil oxida o  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (Eq. 1.3). É importante salientar que em meio aquoso os íons ferro formam aquo-complexos. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  também podem reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerando radicais hidroxiperoxil (Eqs. 1.4 a 1.8). Essas reações são altamente dependentes do pH, com uma faixa estreita entre 2 e 4. Em pH acima de 4 pode haver a precipitação do ferro na forma de hidróxido de ferro, reduzindo a eficiência do processo oxidativo (NOGUEIRA et al., 2007).



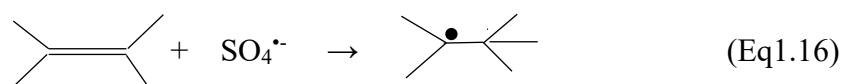
O processo Fenton tem se mostrado um dos mais eficazes na degradação de matéria orgânica em águas residuais. No entanto, apresenta a desvantagem de consumir muitos reagentes químicos e produzir uma grande quantidade de lodo à base de ferro. Dessa forma, tecnologias relacionadas a reações Fenton-like têm sido estudadas recentemente (Q. CHEN et al., 2023).

### 1.3.6 REAÇÃO DE FENTON-LIKE USANDO PERSULFATO

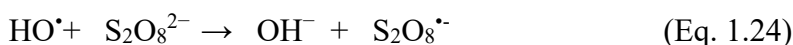
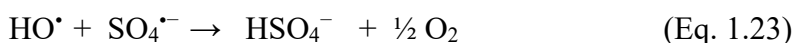
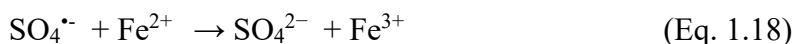
O persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) é um agente oxidante forte ( $E^{\circ} = 2,01$  V, SHE), que pode ser ativado de diversas formas, incluindo calor, luz UV, ultrassom, micro-ondas e íons de metais de transição, como ferro e cobalto, gerando radicais ( $SO_4^{\bullet-}$ ). Nas Eqs. 1.9 a 1.12 são descritas algumas das reações de ativação do persulfato. Esses radicais apresentam várias vantagens, como um potencial redox mais alto (2,5 a 3,1 V) que o do radical hidroxil (1,9 e 2,7 V), vida útil mais longa e ampla faixa de pH (EPOLD et al., 2015; HADI et al., 2021; PALANIVEL et al., 2021; RODRÍGUEZ et al., 2020).



Os radicais  $SO_4^{\bullet-}$  formados podem reagir com os compostos orgânicos através de transferência de elétrons (Eq 1.13), abstração de hidrogênio (Eq. 1.14 e 1.15) e adição em ligações duplas (Eq. 1.16) (HADI et al., 2021).



Após a sua geração, o radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  pode participar de uma série de outras reações envolvendo outras espécies ativas, como o radical hidroxil ( $\text{OH}^{\bullet}$ ). As Equações 1.17 a 1.24 descrevem tais processos (JI et al., 2014).



Artigos recentes têm indicado o oxigênio singleto ( $^1\text{O}_2$ ) como um dos agentes de degradação de poluentes, gerados a partir de persulfato e peroximonossulfato, por meio de um processo não radicalar em contraste com as vias de ataque radicalares. Devido à sua natureza eletrofílica, o  $^1\text{O}_2$  apresenta uma seletividade superior em relação a compostos orgânicos ricos em elétrons, quando comparado com os radicais sulfato e hidroxil (XIAO et al., 2021). O  $^1\text{O}_2$  está relacionado ao estado excitado do oxigênio molecular referente a duas espécies  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) e  $\text{O}_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ ). Seu potencial padrão redox ( $E_0 = 1,52 \text{ V}$ ) é menor do que o de  $\text{OH}^{\bullet}$  ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ) e  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ( $E_0 = 2,5 - 3,1 \text{ V}$ ) (XIAO et al., 2021).

Portanto, o desenvolvimento de novos catalisadores para a ativação de persulfato tem se mostrado bastante atrativo.

### 1.3.7 CATALISADORES

O uso de catalisadores é de grande interesse na indústria e pesquisa, pois reduz os custos e gastos energéticos nas reações químicas. Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos. Devido à sua solubilidade em meios reacionais, os catalisadores homogêneos possuem boa estabilidade e atividade, porém a sua recuperação do meio reacional é difícil, resultando no aumento do custo operacional e poluição ambiental (Ferreira et al., 2021)

Porém, os catalisadores heterogêneos, por não estarem na mesma fase que os reagentes, são facilmente recuperados por meio de filtração, decantação ou separação magnética, caso apresente tal característica. Essa recuperação é importante, pois o catalisador pode ser reutilizado em vários ciclos, tornando o processo mais econômico e diminuindo os impactos ambientais (Gupta & Pal Singh, 2022; Miceli et al., 2021).

Catalisadores a base de ferritas têm se mostrado atraentes, pois apresentam propriedades magnéticas, que facilitam a recuperação do material, alta capacidade de adsorção, alta área específica, resistência ao calor e à corrosão, entre outras propriedades (SOUZA et al., 2021).

Existem vários processos de sintetizar as ferritas, sendo que os mais utilizados são hidrotérmicos, sol-gel, co-precipitação e combustão. O processo de síntese afeta diretamente o comportamento físico e químico das nanopartículas, como a área superficial, uniformidade e tamanho da partícula, alterando sua atividade catalítica (BORGES et al., 2019; SALIH & MAHMOOD, 2023).

O método de síntese hidrotérmico é um método simples e eficaz, que envolve a dissolução dos materiais de partida, como sais inorgânicos (cloretos, nitratos etc.) em uma solução aquosa, seguida pela adição de reagentes apropriados, para manter o pH em torno de 12. Essa solução é transferida para uma autoclave revestida com Teflon e aquecida a altas temperaturas e pressões por um período específico. Após a reação, os produtos são lavados e secos (SALIH & MAHMOOD, 2023). Esse método apresenta vantagens, como alto rendimento de nanopartículas, morfologia controlada e alto grau de cristalinidade. No entanto, também apresenta algumas limitações como o uso de reatores especiais, alta pressão e alta temperatura.(THAKUR et al., 2020).

O método de co-precipitação é simples e de baixo custo. As ferritas sintetizadas por esse método apresentam homogeneidade, pureza e tamanho controlado. Esse método é baseado na utilização de quantidades estequiométricas de sais inorgânicos (cloreto, sulfato, nitrato etc.) que são dissolvidos em água, ou qualquer outro meio adequado para a formação de solução homogênea. É necessária a adição de uma base, que vai atuar como precipitante. Então, o solvente é evaporado, obtendo-se as nanopartículas. A temperatura, o pH, o tipo e a proporção



dos precursores e o tempo de reação influenciam na forma, no tamanho e nas propriedades das nanopartículas. A principal limitação desse método consiste na baixa cristalinidade do material obtido (SALIH & MAHMOOD, 2023; THAKUR et al., 2020).

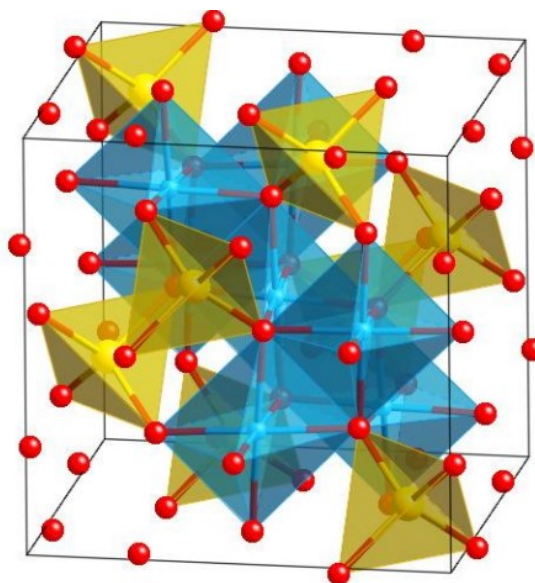
O método sol-gel envolve a hidrólise de precursores dos sais metálicos, para formar uma rede inorgânica tridimensional por meio de reações de condensação (SHARMA et al., 2023). Há então a formação de um *sol*, que é uma suspensão coloidal ou molecular de partículas sólidas de íons em um solvente, e a subsequente formação de um gel, uma estrutura semirrígida que surge quando o solvente começa a evaporar, levando as partículas a se unirem em uma rede contínua. O produto pode estar na forma de pó ou filmes coloidais (THAKUR et al., 2020). Esse método é simples e de baixo custo apresentando várias vantagens, como a obtenção de partículas de tamanho uniforme e pequeno, controle microestrutural do produto e baixa temperatura de processamento (SALIH & MAHMOOD, 2023). Por fim, as condições de síntese nem sempre são facilmente controláveis (SHARMA et al., 2023).

A síntese pelo método de combustão ocorre através de uma reação exotérmica, autossustentada e rápida entre os compostos metálicos e um combustível, como a ureia ou a glicina (BORGES et al., 2019). Durante o processo, uma solução aquosa é aquecida até atingir a temperatura de ignição, resultando em uma reação química que libera calor. Os subprodutos gasosos da combustão atuam como barreiras, evitando a aglutinação das partículas e facilitando a obtenção de pós secos e finos (SHARMA et al., 2023). Esse método é um processo eficaz, simples, versátil e rápido para a preparação de nano materiais que permite obter nanopartículas com alta pureza, alta estabilidade térmica, alta cristalização, controle preciso da estequiometria e baixo custo de produção (THAKUR et al., 2020). Apesar de apresentar algumas desvantagens, como as altas temperaturas de combustão e os rendimentos limitados, é considerado uma opção promissora para a produção de nanopartículas de alta qualidade, como as de ferrita de cobalto, níquel e manganês (MADHUKARA NAIK et al., 2019; SHARMA et al., 2023; THAKUR et al., 2020; VELHAL et al., 2015).

### 1.3.8 FERRITAS

As ferritas são óxidos cristalinos que podem ser representadas pela fórmula  $AB_2O_4$ , em que *A* e *B* são cátions metálicos de carga 2+ e 3+, respectivamente (GONÇALVES et al.,

2022). Estas possuem classificação de acordo com sua estrutura cristalina, sendo espinélio ( $MFe_2O_4$ ), hexagonal ( $MFe_{12}O_{19}$ ), ortogonal ( $MFeO_3$ ) e granada ( $M_3Fe_5O_{12}$ ), em que  $M$  pode representar cátions metálicos bivalentes (Ba, Sr, Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Ca, Mg e Zn) e terras raras (KHARISOV et al., 2019; MMELESI et al., 2021). A célula unitária da ferrita tipo espinélio é mostrada na Figura 1.4. Em vermelho temos o oxigênio, em amarelo os metais divalentes e em azul o ferro III.



**Figura 1.4** Célula unitária da estrutura de ferrita tipo espinélio.  
Fonte: (NAKAGOMI ,2008)

As ferritas de cobalto possuem estrutura de espinélio, podendo ser do tipo inverso ou misto. Essa estrutura proporciona à ferrita a propriedade superparamagnética. Essa propriedade torna a ferrita magnética apenas quando um campo magnético externo é aplicado. Essa característica evita a aglomeração das nanopartículas, facilitando o seu uso em processos catalíticos e adsortivos (MMELESI et al., 2021)

Devido às características supracitadas, as ferritas de cobalto vêm sendo utilizadas na degradação de compostos orgânicos via processos foto-Fenton e Fenton-like (PAN et al., 2017A; RAD et al., 2015; ZHOU et al., 2022). As ferritas têm sido muito utilizadas na ativação de peróxido de hidrogênio, ácido peracético e persulfato para degradação de inúmeros contaminantes (GERBALDO et al., 2021; PAN et al., 2017A; ZHOU et al., 2022). Na Tabela

1.3 são descritos alguns dos trabalhos que envolvem o uso de ferritas de cobalto em reações Fenton-*like*.

**Tabela 1.3** Ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) como catalisadores da reação de Fenton para aplicação na degradação de contaminantes orgânicos.

Síntese	Aplicação	Condições	Resultados	Ref.
Processo de co-precipitação. pH 10, à 75 °C, 30 min. Após síntese o material foi lavado com $\text{H}_2\text{O}$ e calcinado em diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400, 500 e 600 °C) por 4 h.	Degradação da benzofenona-3 (BF-3)	[BF-3]=1,31 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; $V^a = 50$ mL, pH 3, 5, 7, 9 e 12, $T^b = 25, 30, 35$ e 40 °C, dose do catalisador: 100, 250 e 500 mg $\text{L}^{-1}$ . Razões molares entre BF-3 e persulfato (PS) 1:100, 1:250, 1:500 e 1:1000.	91% de degradação de BF-3 (1,31 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em 6 h. Condições: [BF-3]:[PS]= 1:1000, pH inicial = $7,0 \pm 0,1$ , $T = 25$ °C e dose de catalisador = 500 mg $\text{L}^{-1}$	(PAN et al., 2017a)
Processo hidrotermal em pH 11, $T^b = 120$ °C, 12 h, lavagem até neutralização e seco a 60 °C.	Degradação do ácido fenol sulfônico (PSA).	[PSA]= 100 mg $\text{L}^{-1}$ ; $V^a = 200$ mL, agitação mecânica a 300 rpm, $T^b = (20$ °C), pH (3,5; 6; 7; 9;), Dose do catalisador = 0,1; 0,2 e 0,3 g $\text{L}^{-1}$ , tempo 30 min, Peroximonosulfato de potássio (PMS): 1, 2, 3g $\text{L}^{-1}$ . Finalização da reação com bissulfito de sódio (0,2 M).	90% de degradação e 70% de mineralização do PSA usando 0,2 g/L de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 2 g/L PMS e pH = 6. Reutilizável até o 6º ciclo.	(SHI et al., 2022a)
Método Pechini. 60 °C em sistema de refluxo por 2h. A temperatura foi elevada a 120°C e aberto o refluxo. O gel obtido foi calcinado por 2 h a 450 C. A espuma sólida obtida passou por segunda calcinação 6 h a 600 ou 800 °C	Degradação do diclofenaco de sódio (DCF).	[DCF]= 40 mg $\text{L}^{-1}$ ; $V^a = 500$ mL; Dose do catalisador: 0,2 a 1 g/L; $T^b = 600, \text{ e } 800$ °C; Dose de $\text{H}_2\text{O}_2$ : (0,6; 1,2 e 1,8 mL $\text{L}^{-1}$ ); $T^a = 25$ °C e sob lâmpada germicida monocromática Philips de 8 W (a 254 nm)	86% de mineralização do DCF após 4 h. Condições: 40 mg/L de DCF, 0,2 g/L de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (800 °C), $T^a = 25$ °C, 1,2 mL $\text{L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ .	(GERBALDO et al., 2021)

Aquecimento por micro-ondas a 160 °C por 10 min. Lavado e seco a 100 °C por 6h.	Degradação de fenol (FEN) e paracetamol (PAR).	[FEN] e [PAR]=10, 20, 50, 100 e 200 mg L <sup>-1</sup> , pH=3; 0,2 g L <sup>-1</sup> de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 50 mmol L <sup>-1</sup> T <sup>b</sup> = 45 °C e 4 lâmpadas UV (15 W, λ <sub>max</sub> = 365 nm.)	99% de remoção após 1 h em todas as concentrações de fenol e paracetamol.	(RAD et al., 2015)
Co-precipitação. Calcinação a 300, 400 e 600°C em 4 h.	Degradação do azul de metileno (AM)	V <sup>a</sup> =50 mL, Dose catalisador: 10 mg (300, 400 e 600 °C), sob lâmpada visível de 400 W. As alíquotas foram retiradas (0,20, 40, 60 e 80 min).	74% de degradação em 80 min. Condições: CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a 400 °C sem perda de eficiência por 3 ciclos consecutivos.	(SWATHI et al., 2021)
Sol-Gel. Agitação 2h a 60 °C. Após adição de ácido cítrico e amônia, 2 h de agitação a 90 °C. O gel obtido foi seco a 90 °C por 10 h. Então triturado e calcinado a 500 °C por 2 h	Degradação da rodamina_B	[rodamina B]: 20 mg/L, V <sup>a</sup> = 100 mL, pH (3, 5, 7, 9 e 11), T <sup>b</sup> =25 °C, Dose catalisador: (0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 g L <sup>-1</sup> ). Dose de ácido peracético (0; 0,4; 0,8; 4; 8 mmol L <sup>-1</sup> )	95 % de degradação em 10 min. Condições: 20 mg L <sup>-1</sup> de rodamina B, pH=7, 0,8 mmol L <sup>-1</sup> de ácido peracético, 0,5 g L <sup>-1</sup> de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e T <sup>b</sup> = 25 °C.	(ZHOU et al., 2022)
Co-precipitação em pH 10 a 80° C em 3 h, lavagem com H <sub>2</sub> O, secagem (80 °C em 24 h.) e calcinação (500 °C em 3h.).	Catalisador na fotodegradação do azul de metileno (AM)	V <sup>a</sup> =50 mL, [AM]: 50 - 500 mg/L, pH=(3-5), Dose catalisador: 0,25 – 2 gL <sup>-1</sup> , sob irradiação (1 lâmpada de mercúrio de 165 W), T <sup>b</sup> =25 °C, 20 min de agitação sem luz, Dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (25 - 200 mmol L <sup>-1</sup> ). As alíquotas foram retiradas (0,30, 150 e 300 min).	99,75% de degradação na fotodegradação. Condições: [AM]: 50 mg/L, [COFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]: 0,25 g/L e 25 mmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	(UZUNOĞLU et al., 2019)

Síntese verde a partir do extrato aquoso de folha de <i>Azadirata indica</i> , 70 °C a 3 h, precipitado formado 12 horas de agitação, peneiração e lavagem com H <sub>2</sub> O, secagem (70 °C em 5 h.).	Catalisador na fotodegradação de bisfenol A (B.A)	V <sup>a</sup> = 10 mL, [B.A]: (50 a 250 mg/L); Dose do catalisador: 5 a 25 mg, pH; (5 a 9) 12 horas sob luz solar direta; T <sup>b</sup> = (32,3 ± 3,8) e intensidade luminosa 463 ± 181 W m <sup>-2</sup> .	92 % e 89% de degradação usando ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , e CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , respectivamente. Condições: [B.A]: 50 mg L <sup>-1</sup> , dose do catalisador: 20 mg, pH: 7, sob luz solar.	(RANI et al., 2020)
Processo hidrotermal em pH 12, T <sup>b</sup> = 160 °C, 12 h	Degradação da atrazina (ATZ)	[ATZ] = (5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg/L), V <sup>a</sup> = 100 mL, pH (3 - 11), T <sup>b</sup> = 30 °C, Dose catalisador: (0-0,6 g L <sup>-1</sup> ). [PMS] = (0-1,0 mmol L <sup>-1</sup> )	99% de degradação Condições: [ATZ] = 10 mg/L, [CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] = 0,4 g/L, [PMS] = 0,8 mmol L <sup>-1</sup> , pH = 6,3 e t = 30 min.	(J. LI et al., 2018)
Co-precipitação, seguido de calcinação a 400 e 600 °C por 4 h.	Degradação da cafeína	V = 40 mL; [cafeína] = (3,5, 7 e 10 mg L <sup>-1</sup> ), dose do catalisador = 1,0, 1,5 ou 3,0 g/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5, 20 ou 50 mmol L <sup>-1</sup> , pH = 6,5	90% de degradação Condições: [Cafeína] = 10 mg L <sup>-1</sup> , [CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] = 3,0 g/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 20 mmol L <sup>-1</sup> , pH = 6,5 e t = 30 min.	(TATARCHUK et al., 2023)
Combustão	Degradação do laranja de metileno (MO) e 2,4-dinitrofenol (DNP)	[MO] = 0,01 g L <sup>-1</sup> e [DNP] = 0,03 g L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10%, pH = 4,5, [CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] = 0,25 g	Degradação 76,6% para MO (t = 300 min) e 95,4% para DNP (t = 120 min)	(TOMINA et al., 2022)
Método poliol: 0,1 mol de Co <sup>2+</sup> e 0,2 mol de Fe <sup>3+</sup> , 250 mL de poliol 190 °C	Degradação metilparabeno (MeP)	[MeP] = 10 mg/L, dose de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 0,2 g/L, dose de APDS = 5 mmol L <sup>-1</sup> e pH inicial = 7), Luz visível	99,9 % de degradação	(MMELESI et al., 2022)

Método Sol-gel	Ativação do PAA para a degradação do sulfametoxazol (SMX)	V= 100 mL; [SMX] = 10 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> , [PAA] <sub>0</sub> = 0,1 mmol L <sup>-1</sup> , [CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] = 0,1 g L <sup>-1</sup> , pH 7,0, 25 °C.	90%	(MENG et al., 2023)
Método Sol-gel	Degradação rodamina B; Comparação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Peroximonosulfato (PMS)	Dose catalisador: (0,1–0,9 g L <sup>-1</sup> ), [RhB]=(20 mg L <sup>-1</sup> ), [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5,0–15,0 mmol L <sup>-1</sup> , [PMS] = 3,0–11,0 mmol L <sup>-1</sup> , pH= 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0	95,5% de degradação CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Condições: [CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] = 0,5 gL <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 mmol L <sup>-1</sup> , pH=3 e 100 % CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PMS. Condições: [CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] = 0,3 gL <sup>-1</sup> , [PMS]= 7 mmol L <sup>-1</sup> , pH=7; t=90 min	(D. LIU et al., 2022)
Método hidrotérmico	Degradação do fenol	V= 100 mL; [fenol] = 50 mg/L, pH = 7, T = 25 °C, [Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> ] = 0,2 g L <sup>-1</sup> , [PMS] = 3,0 mmol L <sup>-1</sup> .	93,6% de degradação Co <sub>1,5</sub> Fe <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	(GAO et al., 2022)
Método hidrotérmico	Degradação da azitromicina (AZ)	[AZ]= 20–60 mg/L, t = 30–90 min, pH = 6–10 e a dose do catalisador 20–60 mg L <sup>-1</sup> .	Degradação 89,71%. Condições: dose do catalisador: 60 mg L <sup>-1</sup> t= 90 min, pH=6,67 e [AZ]= 20 mg L <sup>-1</sup>	(MODABBER AS et al., 2022)
Fornecida da Aladdin Co., Ltd (Shanghai, China)	Degradação do sulfametoxazol (SZ)	T= 23 °C pH=3,5,6,7,8,9,11 [SMX] = 10 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> ol L <sup>-1</sup> [PAA] = 25, 50, 100, 200 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> , dose CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 g L <sup>-1</sup>	74% de degradação Condições: T= 23 °C pH=7 [SMX] = 10 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> , [PAA] = 100 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> , dose CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 0,1 g L <sup>-1</sup>	(J. WANG et al., 2021)

Co-precipitação) seguido por hidrotermal assistida por micro-ondas (MAH)	Degradação Lignina	t= 4 h, [Lignina]=100 mg L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 28,73 mmol L <sup>-1</sup> pH=3 T=27 °C	25%	( SOUZA et al., 2021)
Co-precipitação	Degradação ampicilina	dose de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 0,1 g/L , [PMS] = 0,2 mmol L <sup>-1</sup> e pH=7, t=25 min, T= 27 °C	89,37 %	(BALAKRISHNAN et al., 2021)

<sup>a</sup>V=Volume; <sup>b</sup>T=Temperatura



Diante da Tabela 1.3, pode-se observar que as ferritas de cobalto podem ser utilizadas em uma faixa de pH mais flexível em processos envolvendo reação de Fenton-*like*, comparada à reação clássica ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Os materiais podem ser utilizados na degradação de uma grande variedade de moléculas, como corantes têxteis, medicamentos, pesticidas, polímeros entre outras. O material é muito eficiente na ativação de peroximonosulfato, ácido peracético, peróxido de hidrogênio e persulfato podendo também ser utilizado como fotocalisador. Por fim, excelente eficiência de remoção pode ser obtida, chegando a quase 100% de remoção.

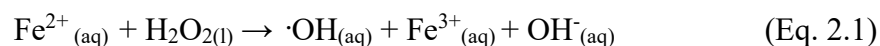
*Capítulo 2. Degradação do corante vermelho direto 80 por processo  
Fenton-like mediado por ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$*

---

## 2.1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil é o maior consumidor de água do mundo, devido a diferentes operações de processo úmido, gerando assim o maior volume de efluente entre as indústrias (HOLKAR et al., 2016). Esses efluentes são compostos por resíduos inorgânicos e orgânicos, incluindo várias classes de corantes (PRAKASH et al., 2022). Dentre estes, os corantes têxteis do tipo azo são os mais utilizados no mundo (RODRIGUES DE ALMEIDA et al., 2019). Esses corantes possuem em sua estrutura uma ou mais ligações azo (-N=N-), que são de difícil quebra devido à sua estabilidade (R. WANG et al., 2022). O lançamento desses efluentes em corpos d'água, sem tratamento correto, dificulta o processo de fotossíntese pela biota aquática, em virtude da redução de entrada de luz (THANGARAJ et al., 2021). Além disso, apresentam características que podem provocar mutações e câncer em seres humanos e em outras espécies (RODRIGUES DE ALMEIDA et al., 2019).

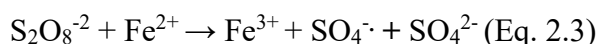
Os tratamentos de efluente convencionais, de natureza físico-química ou biológica, não conseguem promover a remoção completa dos corantes azo (BARUA et al., 2023). Visando minimizar os problemas causados por essas substâncias, outros processos de tratamento vêm sendo utilizados, como os processos oxidativos avançados (POA) (SARAVANAN et al., 2022). Dentre os POA, destacam-se os processos Fenton, que são caracterizados pela reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), gerando radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) (Eq. 2.1) (ZHANG et al., 2023).



Esses radicais são altamente reativos e não seletivos, capazes de oxidar moléculas orgânicas até a sua mineralização (PUIATTI et al., 2022; XIE et al., 2023). Uma desvantagem das reações de Fenton é a dependência de uma estreita faixa de pH (2-4) (HU & LONG, 2016). Assim, melhorias de processo vêm sendo empregadas, como os processos foto-Fenton e Fenton-like. Na reação foto-Fenton é empregada a irradiação de luz na região do UV-Vis (Eq 2.2) (PUIATTI et al., 2022). Na reação Fenton-like, ocorre a substituição do  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{Fe}^0$  ou outros metais de transição como  $\text{Co}^{2+}$  (HAFEEZ et al., 2023; PUIATTI et al., 2022; TATARCHUK et al., 2022).



Outra configuração da reação Fenton-*like* consiste na substituição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por persulfato (PS) (Eq 2.3), peroximonossulfato, entre outros. Pode-se também haver a substituição de ambos, isto é, Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (AL-ANAZI et al., 2018; MO & ZHANG, 2024).



O PS tem sido muito utilizado em reações Fenton-*like* por apresentar várias vantagens comparado ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (JONIDI JAFARI et al., 2017; R. LI et al., 2015; VENÂNCIO et al., 2022). O radical sulfato (SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>) possui um potencial de oxidação (2,5-3,1 V vs SHE) igual ou maior que o radical ·OH (1,8-2,7 V vs SHE). O PS é eficiente na degradação de compostos orgânicos em uma ampla faixa de pH. Além disso, possui um período de meia vida maior que o ·OH e, possibilitando um maior contato com o composto de interesse. O PS reage de forma mais seletiva e eficiente, por meio de transferência de elétrons, com compostos orgânicos insaturados ou aromáticos (HU & LONG, 2016). Além disso, o PS é sólido facilitando o seu transporte e possui baixo custo (Z. LIU et al. 2023).

Catalisadores heterogêneos têm sido muito utilizados em reações tipo Fenton visando-se minimizar perdas do catalisador para o ambiente, muitas vezes tóxicos, além de suprir algumas deficiências das reações homogêneas (JONIDI JAFARI et al., 2017; LI et al., 2015). As ferritas de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) têm chamado muita atenção nesse sentido, pois apresentam alta capacidade de adsorção, alta relação superfície/volume, maior resistência ao calor e à corrosão (MMELESI et al., 2021). Elas têm sido usadas para remoção de poluentes orgânicos por meio de processos adsortivos para remoção de poluentes orgânicos por meio de processos adsortivos e degradativos (L. LIU et al., 2021; MARTINEZ-VARGAS et al., 2021A; MISHRA et al., 2020). A principal vantagem da CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comparada ao Fe<sup>2+</sup> solúvel é sua maior facilidade de recuperação, devido ao seu caráter magnético, facilitando a sua reutilização (SHI et al., 2022). Outra vantagem consiste na possibilidade de ser empregada em uma ampla faixa operacional de pH (TATARCHUK et al., 2022). No entanto, trabalhos empregando CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na degradação de corantes utilizados por indústrias têxteis com uma ampla faixa de pH e vários grupos azo são escassos.

Neste contexto, este trabalho visa sintetizar a ferrita de cobalto pelo método de combustão para degradação do corante têxtil vermelho direto 80 (VD80) em soluções aquosas. Inicialmente, o material foi caracterizado por várias técnicas analíticas. Em seguida foi aplicado para degradação do VD80, sendo avaliados os efeitos das seguintes variáveis no processo: (i) concentração inicial de corante, (ii) pH inicial da solução, (iii) dose da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (iv) reuso do material e (v) estudo das espécies envolvidas e (vi) adição de luz UV.

## 2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.2.1 REAGENTES

Neste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes químicos: nitrato de ferro (III) nonahidratado 98% (CAS 7782-61-8, PA,) e carbonato de sódio 99,5% (CAS 497-19-8) adquiridos da Neon. Nitrato de cobalto (II) hexahidratado 98% (CAS 10026-22-9;) e a ureia 99% (CAS 57-13-6) foram adquiridos da Vetec. O persulfato de potássio foi adquirido da ACS Científica 99% (CAS 7727-21-1). A azida de sódio foi adquirida da Anidrol 99% (CAS 26628-22-8). O metanol foi adquirido da Alphatec 99% (CAS 67-56-1). O álcool *terc*-butanol foi adquirido da Exodo Científica 99% (CAS 75-65-0). O ácido nítrico foi obtido da Synth 65,9% (CAS 7697-37-2). O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) 99% (CAS 6381-92-6) e o Oxalato de sódio 99,9% (CAS 62-76-0) foram adquiridos da Dinâmica. O corante vermelho direto 80 (VD80) foi adquirido da Companhia Industrial Itabira do Campo, sem nenhuma etapa de purificação.

Todas as soluções neste trabalho foram preparadas com água ultrapura, obtida a partir do sistema de água Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore Corporation), e armazenadas sob refrigeração a 10 °C.

### 2.2.2. SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO

A síntese da ferrita de cobalto foi realizada por meio do método de combustão, com base na metodologia adaptada descrita por Borges e colaboradores (BORGES *et al.*, 2019). Primeiramente, 17,20 g de nitrato de ferro (III), 6,20 g de nitrato de cobalto (II) e 13,05 g de ureia foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada. Em seguida, a solução foi adicionada

em cadinhos de porcelana e submetida à tratamento térmico em mufla, com uma etapa a 480 °C por 20 min, seguido de uma etapa a 500 °C por 1 hora. O material resultante foi pulverizado manualmente utilizando um pistilo e gral de porcelana e peneirado (peneira Tyler 270 mesh, 0,053 mm) para a homogeneizar a granulometria do material estudado. O pó resultante foi armazenado em um dessecador até sua caracterização ou uso nos ensaios de degradação do VD80.

### 2.2.3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

A caracterização da ferrita de cobalto foi realizada utilizando-se as técnicas analíticas descritas abaixo.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada no aparelho modelo (Tecnai G2-20 -SuperTwin FEI-200kV) com detector (EDAX) de Si-li para Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS). O tamanho das nanopartículas foi obtido por meio do programa ImageJ a partir da imagem obtida por MET. Foram usadas aproximadamente 25 nanopartículas para o cálculo do tamanho médio, sendo realizadas duas medidas do diâmetro de cada partícula e calculada a média. A análise foi realizada no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

A análise de Espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro micro-Raman (Renishaw 16 InVia) equipado com um Nd-YAG Ia ( $\lambda_0 = 514$  nm) e uma lente objetiva 50x (Olympus B x 17 41), o tempo de submissão de da amostra foi de 10 s. A análise foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

Para verificar a estrutura cristalina, a amostra foi submetida a difração de raios X (DRX) em um sistema de difração da Bruker, modelo D8-Discover, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1541$  nm), com variação angular  $2\theta$  de 5 a 80°. A análise foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

Os espectros obtidos por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizados empregando a técnica de reflectância total atenuada (ATR). Foi utilizado um instrumento Bruker VERTEX 70, em modo de transmitância com varreduras de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. As amostras foram fixadas em stubs cobertos com uma camada de carbono (20-30 nm) usando pinças. O equipamento selecionou automaticamente a tensão de aceleração de elétrons aplicada. A análise foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

A Análise Termogravimétrica foi realizada em um equipamento TGA modelo DTG-60H (Shimadzu). A amostra foi previamente seca em estufa, por 24 h à temperatura de 105 °C e submetida ao aquecimento de 20 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min. A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Itajubá, Campus Itabira.

O pH do Ponto de Carga Zero (pH<sub>PZC</sub>) foi determinado de acordo com a metodologia descrita por (ROBLES; REGALBUTO, 2004). Para a análise, 50 mg da ferrita de cobalto foi adicionada em 50,00 mL de solução aquosa de NaCl 0,100 mol L<sup>-1</sup>, em diferentes valores de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). O pH das soluções foi ajustado com soluções de HCl e NaOH, ambas a 0,100 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, o sistema submetido à agitação por 24 horas a 200 rpm à temperatura ambiente (±25 °C). Por fim, o pH final de cada solução foi determinado utilizando-se um pHmetro. O procedimento foi realizado em duplicata.

Para a determinação quantitativa dos metais ferro e cobalto presentes na CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o material foi digerido pesando-se 0,1000 g de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que foi transferido para um frasco de teflon de capacidade de 90 mL. Ao sistema, foram adicionados 50 mL de HNO<sub>3</sub> 65% em porções de 5 mL, que foi levado ao micro-ondas (marca Electrolux, de 900 W de potência) por 25 min com intervalos de 30 segundos. O material foi transferido quantitativamente para um balão de 25,00 mL e o volume foi completado com água tipo 1, obtida pelo sistema Milli-Q. A amostra foi então diluída 500 vezes e levada para análise por Espectrofotometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), utilizando um equipamento iCAP 6000 Series Thermo Fisher Scientific. As condições operacionais foram: 1350 W de potência de plasma, 0,80 L min<sup>-1</sup> de fluxo de gás nebulizador, 0,50 L min<sup>-1</sup> de fluxo de gás auxiliar. A introdução da amostra se baseou em um sistema de câmara de nebulização ciclônica e um nebulizador concêntrico. O comprimento de onda utilizado para construir a curva analítica para

o cobalto foi de 2286 nm e para o ferro foi de 2382 nm. A análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

A determinação de ferro e cobalto lixiviado no efluente gerado pelo reuso do material, isto é, a solução derivada do processo de tratamento, foi realizada por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Shimadzu, modelo 2030. Foram utilizadas as seguintes condições operacionais; 1,20 kW de potência de radiofrequência, 9,0 L min<sup>-1</sup> de fluxo de gás no plasma, 0,70 L min<sup>-1</sup> de fluxo de gás nebulizador, 1,1 L min<sup>-1</sup> de fluxo de gás auxiliar, 6,0 L min<sup>-1</sup> fluxo de célula de colisão. O isótopo do cobalto utilizado foi o 59 e o isótopo do ferro foi o 56. A análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

#### 2.2.4 PROCEDIMENTO GERAL PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE VD80

Para o ensaio de degradação do corante VD80, um volume de 150,00 mL de uma solução de VD80, em uma determinada concentração, foi adicionado em um béquer de 250 mL. O béquer foi envolto em papel alumínio, bloqueando toda a luz incidente. O sistema teve o seu pH inicial ajustado com soluções de HCl ou NaOH, ambas a 0,100 mol L<sup>-1</sup>. Uma determinada quantidade do catalisador foi adicionada ao sistema, seguida da adição de 20 mmol L<sup>-1</sup> de persulfato de potássio. O sistema foi submetido à agitação magnética a temperatura controlada de 25 °C. Foram retiradas alíquotas em tempos pré-estabelecidos (0,0; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 ;30,0 ;60,0 min), de modo que o volume retirado não excedesse a 10% do volume total, foram então filtradas em membranas de acetato de celulose (0,45 µm de poro e 13 mm de diâmetro, Millipore) e analisadas por Espectrofotometria de absorção Molecular UV/Vis. Todos os procedimentos foram realizados em duplicata.

Para avaliar a cinética de remoção do VD80, os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) (Eq. 2.4) e de pseudo-segunda ordem (PSO) (Eq. 2.5) foram ajustados aos dados experimentais.

$$\ln \frac{c}{c_0} = k_1 t \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$\frac{1}{c} = \frac{c}{c_0} - k_2 t \quad (\text{Eq. 2.5})$$



As constantes de taxa de reação dos modelos PPO e PSO são representadas por  $k_1$  e  $k_2$ , respectivamente, enquanto  $C$  é a concentração final do VD80 em  $\text{mg L}^{-1}$  e  $C_0$  é a concentração inicial do corante em  $\text{mg L}^{-1}$

### ***Avaliação da influência da concentração inicial ( $C_i$ ) do VD80***

Avaliou-se o efeito da concentração inicial ( $C_i$ ) de VD80, (10,00; 25,00 e 50,00  $\text{mg L}^{-1}$ ). Os demais parâmetros foram mantidos constantes, como pH inicial 3, dose do catalisador (0,50  $\text{g L}^{-1}$ ), concentração de persulfato de potássio (20  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e temperatura (25 °C).

### ***Avaliação do pH inicial***

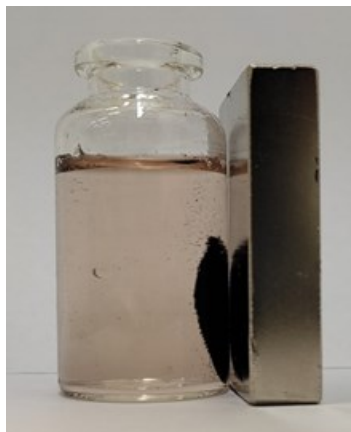
Avaliou-se o efeito de diferentes valores de pH da solução de VD80 (3,0; 6,0; 8,0 e 10,0). Os demais parâmetros foram mantidos constantes, como concentração do corante VD80 (10  $\text{mg L}^{-1}$ ), dose do catalisador (0,50  $\text{g L}^{-1}$ ), concentração de persulfato de potássio (20  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e temperatura (25 °C).

### ***Avaliação da dose do catalisador***

Avaliou-se o efeito de diferentes doses de nanopartículas (NPs) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (0,25; 0,50; 1,00  $\text{g L}^{-1}$ ). Os demais parâmetros foram mantidos constantes, como pH 10,0, concentração do corante (10  $\text{mg L}^{-1}$ ), concentração de persulfato de potássio (20  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e temperatura (25 °C).

## **2.2.5. REÚSO DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

Nos ensaios de reúso do material, foram utilizados uma solução de VD80 de 10  $\text{mg L}^{-1}$ , pH inicial de 10, 20  $\text{mmol L}^{-1}$  de persulfato de potássio, 1,00  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e temperatura de 25 °C. Após 60 minutos de reação, as nanopartículas foram retiradas com a ajuda de um imã (Figura 2.1), lavadas com água ultrapura e secas em estufa por 14 horas a 60 °C, a massa de catalisador recuperada foi determinada. Em seguida, as nanopartículas foram reutilizadas em um novo ciclo, mantendo-se a dose de 1,00  $\text{g L}^{-1}$ , sob as mesmas condições supracitadas. Foram realizados 5 ciclos em duplicatas.



**Figura 2.1** Imagem da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sendo atraída pelo imã. Fonte: Autor

Após o tratamento, 5,00 mL da solução derivada do reuso foi transferida para um frasco de teflon de 90 mL, adicionado 30 mL de  $\text{HNO}_3$  66% em porções de 5 mL e levado ao microondas (marca Electrolux, de 900 W de potência) por 10 min com intervalos de 30 segundos. O material foi transferido quantitativamente para um balão de 25,00 mL e completado com água Milli-Q. A solução foi diluída 100 vezes e levada para o ICP-MS para análise de lixiviação de ferro e cobalto.

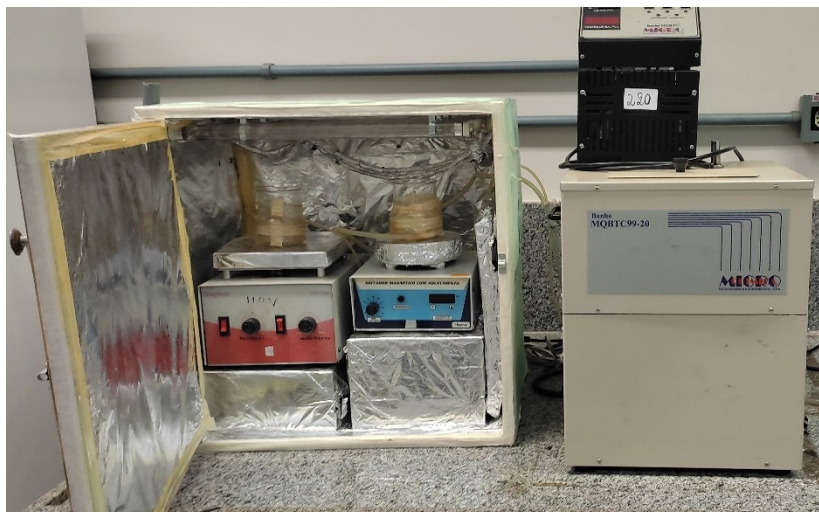
#### 2.2.6. ESTUDOS DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA DEGRADAÇÃO DO VD80

O estudo das espécies radiculares envolvidas no processo de degradação do VD80 foi feito por meio da adição  $60 \text{ mmol L}^{-1}$  do inibidor. Foram avaliados os inibidores: metanol (MeOH), para inibir os radicais sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) e hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ); álcool *t*-butílico (TBA), para inibir apenas o radical  $\cdot\text{OH}$ ; a azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ) para inibir oxigênio singleto ( $^1\text{O}_2$ ) e o carbonato de sódio (CS) para inibir o radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ). Cada inibidor foi avaliado separadamente. Nestes experimentos, foram usadas as seguintes condições reacionais:  $\text{C}_i(\text{VD80})$   $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10,0,  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  de persulfato de potássio,  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e temperatura controlada de  $25^\circ \text{C}$ . Os experimentos foram realizados em duplicata.

#### 2.2.7. FOTODEGRADAÇÃO DO VD80

Os ensaios envolvendo luz foram realizados em uma câmara fechada envolvida por papel alumínio (Figura 2.2), contendo quatro lâmpadas UV ( $\lambda = 100\text{--}280 \text{ nm}$ ) (LUCMAT LAMPS, lâmpada fluorescente germicida, 15 W GL) e sistema de refrigeração com dois coolers

(GC 8025, 12 V, 0,15 A). Nesta etapa, foi utilizada uma solução de VD80 de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH inicial 10,0,  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  de persulfato de potássio,  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . O sistema foi mantido em agitação constante e temperatura controlada de  $25^\circ \text{ C}$ . Os experimentos foram realizados em duplicata.



**Figura 2.2** Imagem da Câmara Ultra Violeta . Fonte: Autora

Experimentos controle foram realizados empregando (1) apenas a solução do corante ( $\text{Ci } 10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ); (2) a solução do corante ( $\text{Ci } 10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) juntamente com a de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (dose:  $1,00 \text{ g L}^{-1}$ ), e (3) solução do corante ( $\text{Ci } 10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) com PS ( $20 \text{ mmol L}^{-1}$ ), todos sob irradiação de luz UV nas condições supracitadas.

#### 2.2.8. MONITORAMENTO DAS REAÇÕES

O monitoramento da concentração do VD80 ao longo dos ensaios foi realizado em Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV-Vis (Thermo Scientific - Evolution Array). Foi utilizada uma cubeta de quartzo de  $10,0 \text{ mm}$  de caminho óptico no modo varredura.

Para avaliar os parâmetros quantitativos, foi preparada uma curva analítica de VD80 na faixa de concentração de  $0,50$  a  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ , monitorando-se o comprimento de onda de  $526 \text{ nm}$ . A qualidade do ajuste linear foi avaliada por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do gráfico de resíduos.

Os parâmetros analíticos limite de detecção (LoD) e limite de quantificação (LoQ) foram determinados de acordo com as Equações 2.5 e 2.6, respectivamente.

$$\text{LoD} = 3 \times \frac{s_b}{s} \quad (\text{Eq.2.5}) \quad \text{LoQ} = 10 \times \frac{s_b}{s} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Em que  $s_b$  é o estimador do desvio padrão de 10 medidas do branco e  $s$  é a sensibilidade analítica, obtida pelo coeficiente angular da equação da curva analítica.

O monitoramento de da concentração de carbono orgânico dissolvido, foi avaliado pelo equipamento TOC-VCSH da Shimadzu após filtragem das amostras por meio por membrana 0,45  $\mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro, Millipore.

### 2.2.9. CÁLCULO DE EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DO VD80 PELA $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

A eficiência de degradação (E) do corante VD80 foi calculada por meio da Eq.2.7.

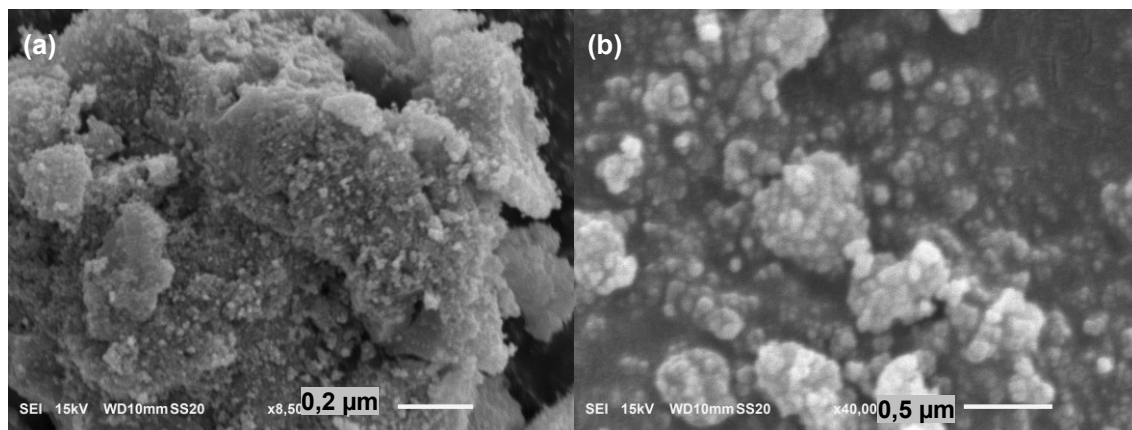
$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Em que  $C_0$  é concentração inicial do VD80 e  $C$  é a concentração do VD80 no tempo  $t$ . Os dados obtidos foram tratados no programa Origin. 8.5<sup>®</sup> (OriginLab).

## 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

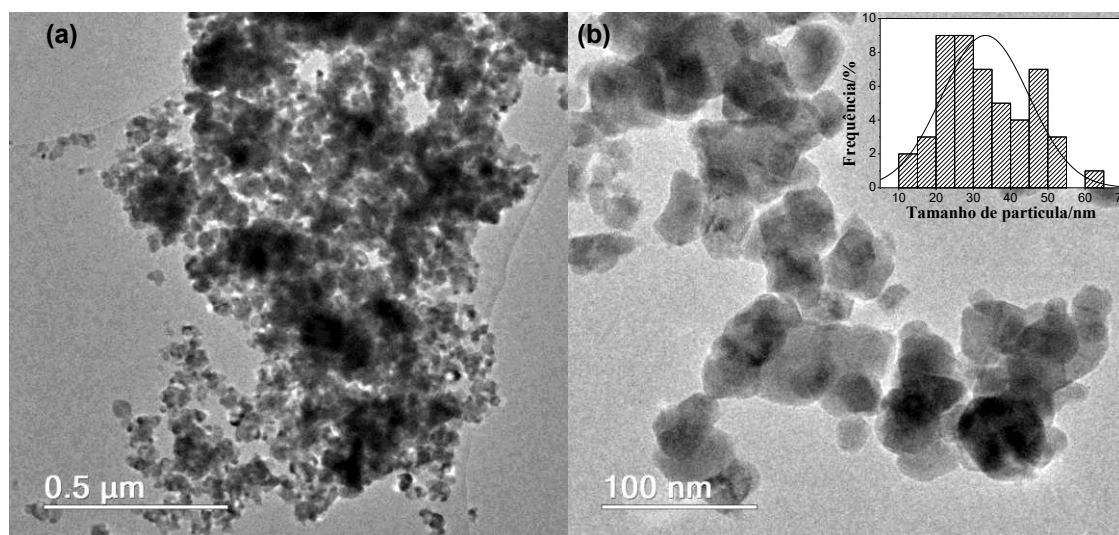
### 2.3.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

A morfologia da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizada pelo método de combustão foi avaliada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, como observado na Figura 2.3(a-b). Pode-se observar que houve a formação de um material poroso (Fig. 2.3(a)), com a presença de estruturas esféricas irregulares aglomeradas possivelmente devido às interações magnéticas existentes entre elas e devido à natureza manométrica do material (Fig. 2.3(b)). Resultados semelhantes foram obtidos por (KHARISOV et al., 2019).



**Figura 2.3** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

As partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), como mostrado nas Figuras 2.4(a-b).

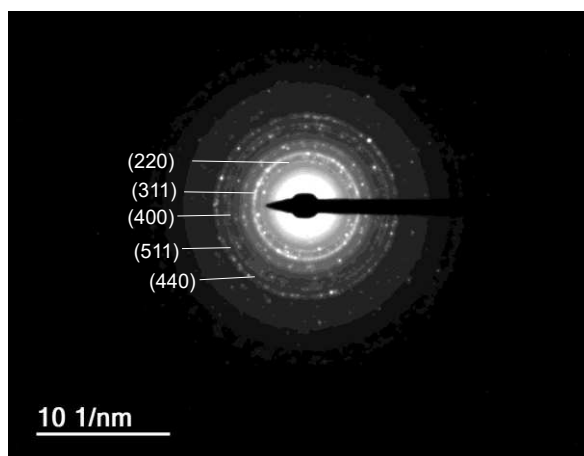


**Figura 2.4** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .  
Inserção: Histograma de distribuição do tamanho de partícula da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

A tendência de aglomeração também é observada por MET, sendo possível observar uma morfologia de esferas irregulares das partículas. O histograma mostrado na inserção da Figura 2.4(b) apresenta a função de distribuição do tamanho da partícula de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , cujo tamanho médio foi de  $33 \pm 12$  nm. Esse valor foi menor do que o encontrado por (Bi *et al.*, 2022), que obtiveram partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de tamanho de 229 nm, as quais foram sintetizadas

pelo método hidrotérmico. (LEE *et al.*, 2022) obtiveram partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 40,4 nm, as quais foram sintetizadas pelo método sol-gel.

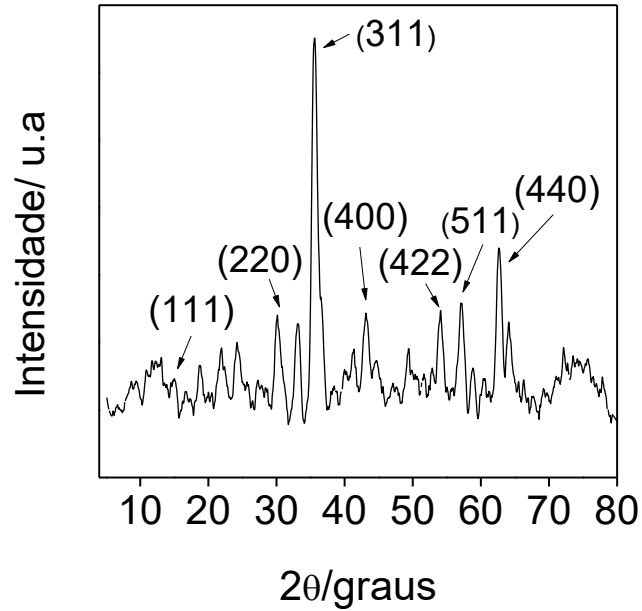
O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) é apresentado na Figura 2.5. A natureza cristalina do material é confirmada por essa técnica, devido à presença de planos cristalinos, como observado pelos anéis concêntricos formados com as distâncias 2,91; 2,46; 1,67; 1,57; 1,44 Å, que correspondem aos planos cristalinos, 220, 311, 400, 511 e 440 respectivamente. Tais resultados indicam a excelente qualidade cristalina do produto. Além disso, de acordo com HOSNY *et al* (2022), o alargamento dos anéis indica a policristalinidade das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Dey *et al* (2023) também observaram os mesmos planos cristalinos para a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizada pelo método precipitação química.



**Figura 2.5** Difração de elétrons de área selecionada (SAED) da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

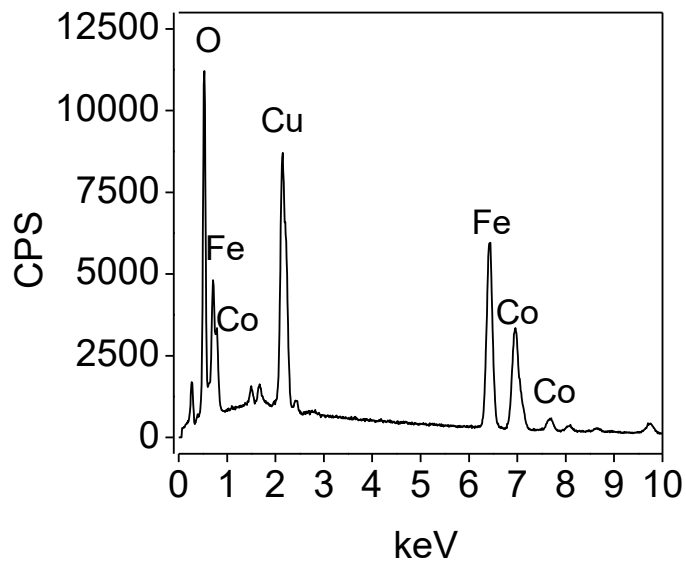
O difratograma de raios x da amostra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é apresentado na Figura 2.6. Pode-se observar sete picos característicos que podem ser atribuídos à estrutura da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Os picos em  $2\theta$  de  $18,7^\circ$ ,  $30,2^\circ$ ,  $35,7^\circ$ ,  $43,1^\circ$ ,  $54,1^\circ$ ,  $57,2^\circ$  e  $62,7^\circ$  correspondem aos planos cristalinos de difração (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, que estão de acordo com o cartão JCPDS n.º 22-1086. Além disso, os resultados obtidos por essa técnica confirmam os resultados observados por SAED. Kalpanadevi e colaboradores (2014) também observaram picos nas regiões mostradas na Figura 2.6. A síntese utilizada por estes autores consistiu na decomposição autocatalítica do hidrazinato de cinamato ferroso de cobalto ( $\text{CoFe}_2(\text{cin})_3(\text{N}_2\text{H}_4)_3$ ). Oliveira *et al* (2018) também observaram picos nas mesmas regiões para

o material sintetizado por meio do método solvotérmico, utilizando uma mistura de sais de cloreto férrico e cobalto e etilenoglicol, submetidos a 200 °C por 10 h.



**Figura 2.6** Difratoograma de raios X da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

O espectro de raios X por dispersão de energia (EDS) da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é mostrado na Figura 2.7.



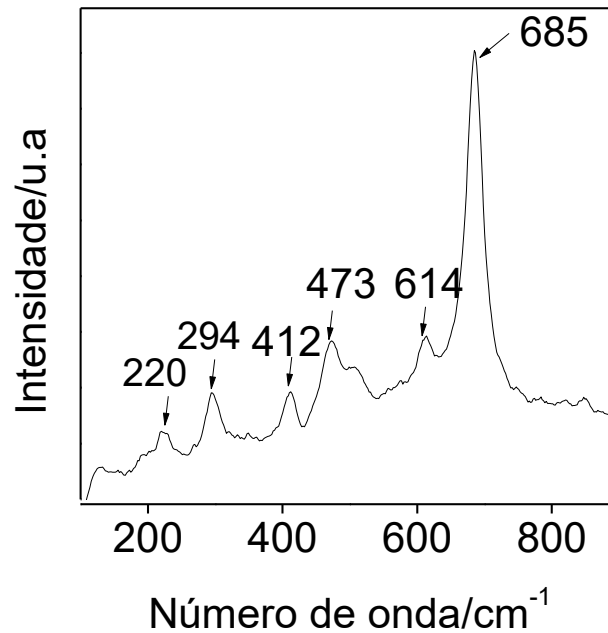
**Figura 2.7** Espectro de raios X de dispersão de energia (EDS) da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Pode-se observar a presença dos elementos Fe, O, Co, o que confirma que a síntese de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi realizada com êxito. O cobre presente é referente ao material onde a amostra foi depositada para análise. O teor obtido para cada elemento foi de 15,8% para oxigênio, 51,2% para ferro e 33,0% para cobalto. A razão molar (Fe)/(Co) obtida foi de 1,64. Resultados semelhantes foram obtidos por (THI THANH LE et al., 2023), que obtiveram um teor de 52,13% para Fe e 35,79% para Co (Fe/Co = 1,46), utilizando o método hidrotérmico. (BHINGE et al., 2023) encontraram uma relação Fe/Co de 1,4 utilizando o método sol gel, próxima a encontrada neste trabalho. Vale ressaltar que a quantificação de metais por EDS é semiquantitativa. Portanto, para determinar mais precisamente os teores desses elementos, foi realizada uma análise por ICP-OES.

A ferrita de cobalto previamente digerida foi submetida a análise ICP-OES, sendo os parâmetros analíticos determinados para essa análise mostrados no Anexo 1. O teor de ferro contido na  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi de  $(42,42 \pm 1,52)\%$  m/m, enquanto o teor de cobalto foi de  $(20,95 \pm 0,66)\%$  m/m. A razão (Co)/(Fe) obtido por essa técnica foi de 0,49, que foi próximo ao valor esperado para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Co/Fe = 0,5). MARTINEZ-VARGAS et al., (2021b) encontraram um resultado próximo ao encontrado nesse estudo (Co/Fe = 0,52).

O espectro Raman é mostrado na Figura 2.8. no qual se podem observar picos em regiões próximas de 220 ( $T_{2g}$ ), 294 ( $E_g$ ), 470 ( $T_{2g}$ ) e 685 ( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos aos modos vibracionais característicos da estrutura espinélio do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (WU et al., 2019).

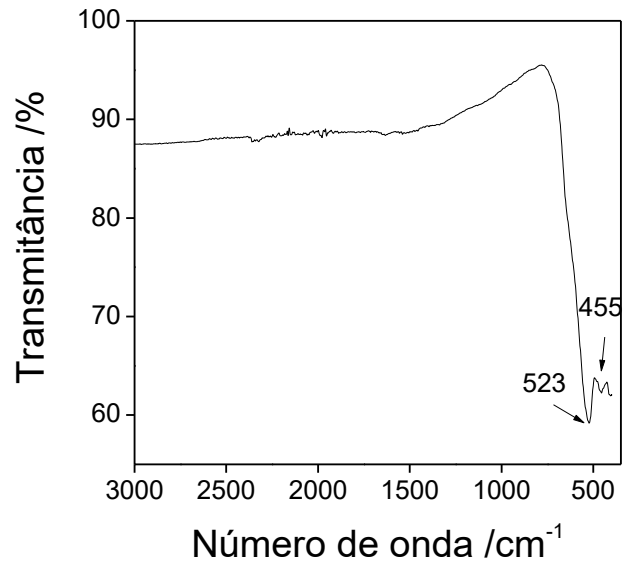




**Figura 2.8** Espectro Raman da CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

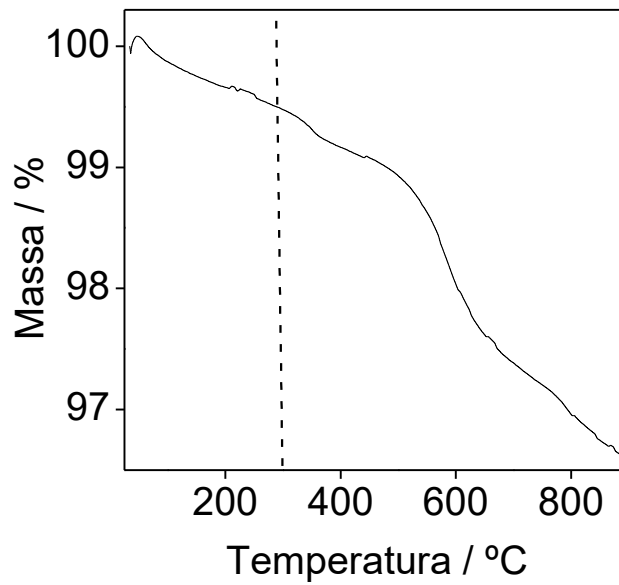
A banda em 614 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à presença de vacâncias de oxigênio (Shi et al., 2022b; L. Wu et al., 2019). Os picos 220, 294 e 473 cm<sup>-1</sup> estão relacionados aos sítios octaédricos (Co<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>), referentes ao alongamento simétrico e antissimétrico de Co<sup>2+</sup> (SHI et al., 2022; WU et al., 2019). Os picos em 614 e 685 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídos os sítios tetraédricos (Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>), devido ao alongamento simétrico de Fe<sup>3+</sup> (J. Liu et al., 2019; L. Wu et al., 2019).

Na Figura 2.9 é mostrado o FTIR da ferrita de cobalto sintetizada. A banda observada na região do 455 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a vibrações de ligação Co-O em posições octaédricas (Long, Feng, et al., 2021; Yang et al., 2020). A banda observada na região de 523 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento de ligação Fe-O em posição tetraédrica (Long, Yang, et al., 2021). A presença de estruturas octaédricas e tetraédricas confirmam a formação da estrutura espinélio. Murugesan et al. (2014) encontraram bandas próximas a encontradas nesse trabalho na região de 409 e 580 cm<sup>-1</sup> utilizando o método de combustão.



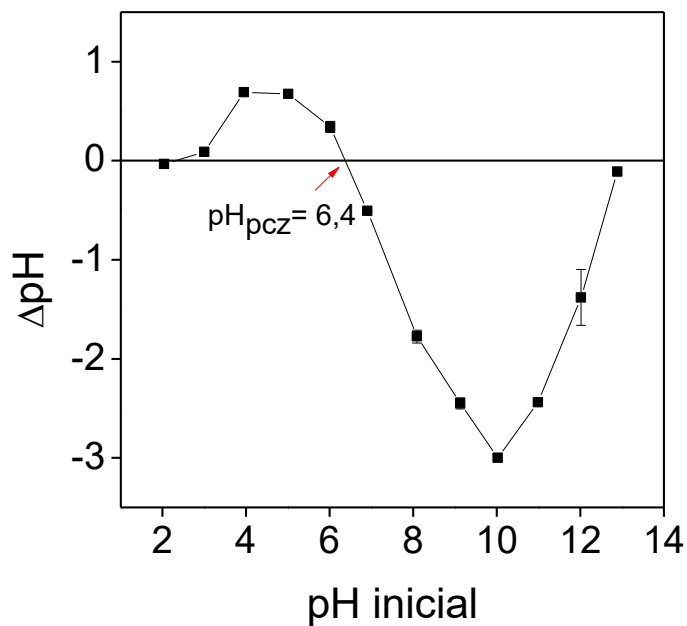
**Figura 2.9** Espectro na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

O termograma da ferrita de cobalto é mostrado na Figura 2.10. Pode-se observar que o material é bastante estável, apresentando uma pequena perda de massa de aproximadamente 0,5% na região compreendida entre 100 e 300 °C, que pode estar relacionada à perda de água. Entre 300 e 900 °C ocorre uma perda de 3% que pode estar relacionada à decomposição dos compostos de nitrogenados. KHANDEKAR et al., (2011) obtiveram resultados semelhantes, perda de massa de 2% da ferrita de cobalto sintetizada pelo método de combustão.



**Figura 2.10.** Termograma da CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Na Figura 2.11 são mostrados os resultados para a determinação do pH no ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>).



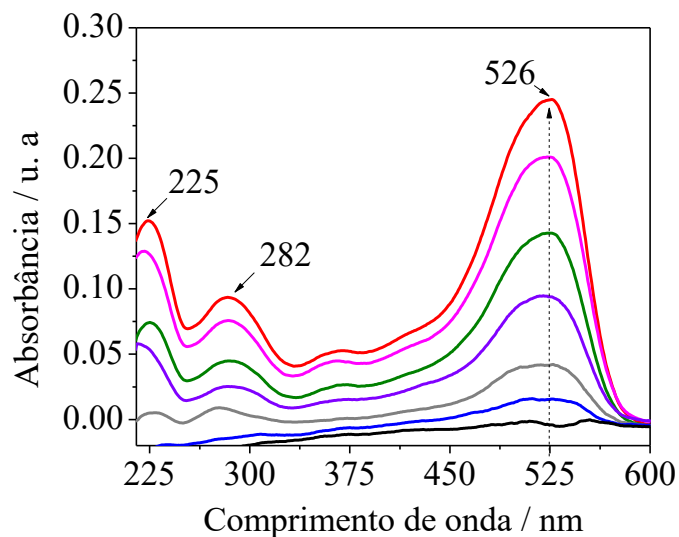
**Figura 2.11.** Ponto de carga zero pH<sub>PCZ</sub> da CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

O ponto onde a curva intercepta o eixo das ordenadas ( $y=0$ ) corresponde ao pH<sub>PZC</sub>, que nesse caso foi igual a  $6,4 \pm 0,01$ . Logo em  $\text{pH} > 6,4$  a ferrita de cobalto está carregada

negativamente, apresentando capacidade de adsorver compostos catiônicos. Em  $\text{pH} < 6,4$  a ferrita de cobalto apresenta carga positiva, apresentando a capacidade de adsorver compostos aniônicos (CRISTIANO et al., 2011). Como o corante VD80 é aniônico, espera-se que a sua adsorção pela  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  seja maior em  $\text{pH} < 6,4$ . Em um estudo sobre a adsorção de corantes orgânicos utilizando a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizada pelo método hidrotermal, MISHRA et al. (2020) observaram que a superfície do material apresentou carga positiva em valores de  $\text{pH}$  inferiores a 6,5, e que essa carga tende a diminuir em valores de  $\text{pH}$  superiores a 6,5. Em estudo de caracterização sobre carga superficial Barale et al. (2008) encontraram um valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 6,6 para uma  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  comercial com 98% de pureza da Nanostructured and Amorphous Materials Inc.

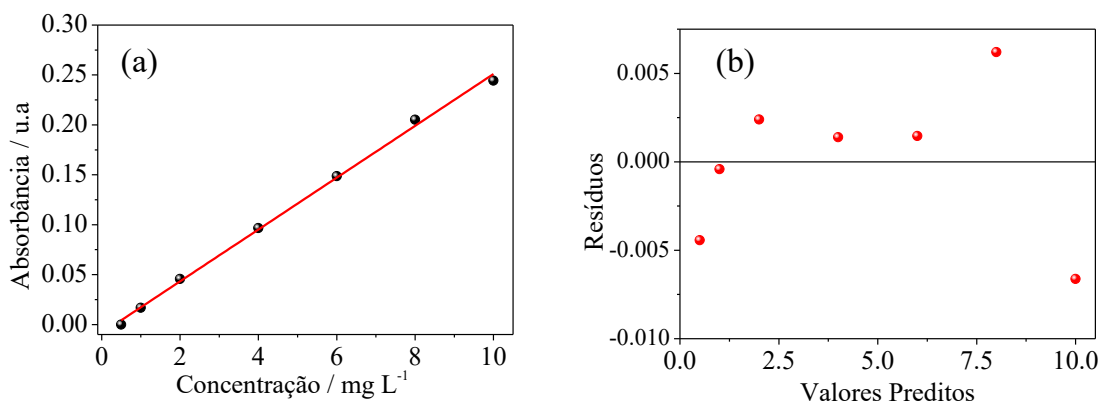
### 2.3.2. REMOÇÃO DE VD80 POR PROCESSO FENTON-LIKE

Inicialmente, foi construída uma curva analítica do VD80 na faixa 0,50 a 10  $\text{mg L}^{-1}$ , cujos espectros são mostrados na Figura 2.12. É possível observar regiões de absorção em três comprimentos de onda específicos: 225, 282 e 526 nm. As bandas de absorção nas regiões de 225 e 282 nm podem ser atribuídas às transições  $n \rightarrow \sigma^*$ . A banda em 526 nm (comprimento de onda de máxima absorbância) pode ser atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , de menor energia, relacionada ao grupo cromóforo.



**Figura 2.12** (a) Espectro UV/Vis de soluções de Vermelho Direto 80 (VD80) em diferentes concentrações (0,5 a 10  $\text{mg L}^{-1}$ ).

Como mostrado na Figura 2.13, à medida que a concentração do VD80 aumenta há um aumento na absorvância no comprimento de onda de 526 nm. Logo o comprimento de onda 526 nm foi selecionado para construir a curva analítica, como mostrado na Figura 2.13(a).



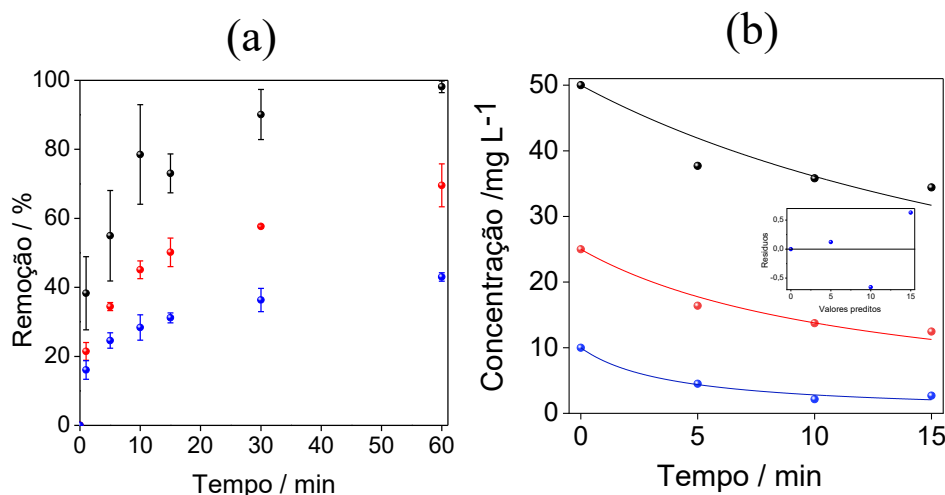
**Figura 2.13** (a) Curva analítica VD80 (0,5 a 10 mg L<sup>-1</sup>) obtida por Espectrofotometria UV/Vis, em  $\lambda = 526$  nm. (b) Gráfico de resíduos.

A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9975$ ), mostrando uma relação linear positiva. O gráfico de resíduos pode ser visto na Figura 2.13(b). Pode-se observar que os pontos se encontram aleatoriamente distribuídos ao redor de zero. O limite de detecção foi igual a  $0,39 \pm 0,19$  mg L<sup>-1</sup>, enquanto o limite de quantificação foi igual a  $1,30 \pm 0,63$  mg L<sup>-1</sup>.

### 2.3.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE VD80

A degradação do corante VD80 foi avaliada variando-se a sua concentração inicial em 10, 25 e 50 mg L<sup>-1</sup>. Como pode ser visto na Fig. 2.14(a), a eficiência é maior para a concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, com 98% de degradação. As concentrações de 25 e 50 mg L<sup>-1</sup> apresentaram degradação de 70 e 43%, respectivamente. Os modelos de pseudo primeira ordem (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) foram ajustados aos dados experimentais. Como mostrado na Tabela 2.1, o modelo de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados, com  $R^2$  superior a 0,9, cujo gráfico é mostrado na Figura 2.14(b). A concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> apresentou a cinética mais rápida devido à maior constante  $k_2 = 0,02562$  L mg<sup>-1</sup>

min<sup>-1</sup>, seguida pela concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> ( $k_2 = 0,00325 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), e por fim da concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> ( $k_2 = 0,00077 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).



**Figura 2.14** (a) Efeito da concentração inicial de VD80 na eficiência de degradação. Condições experimentais:  $[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (●)  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (●)  $25 \text{ mg L}^{-1}$  (●)  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (b) Modelo cinético de pseudo segunda ordem ajustado aos dados experimentais

**Tabela 2.1** Parâmetros cinéticos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) ajustados aos dados de remoção do corante VD80 pelas ferrita de cobalto em concentrações iniciais de Vermelho Direto 80.

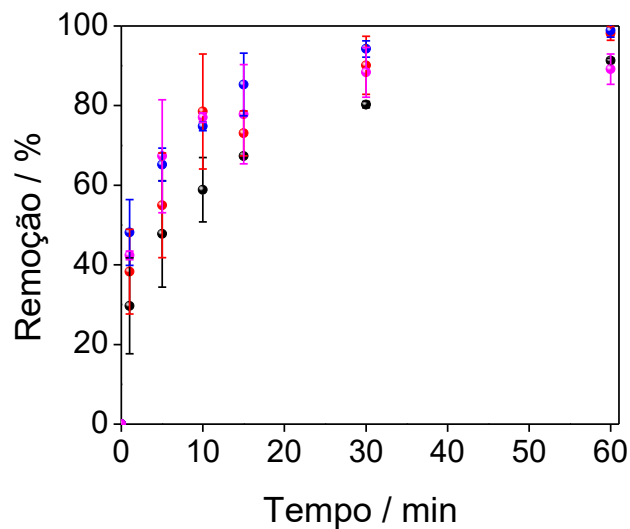
Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	PPO		PSO	
	$R^2$	$k_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$k_2(\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$
10	0,93699	0,13451	0,97811	0,02562
25	0,90306	0,05687	0,96523	0,00325
50	0,76443	0,03097	0,83405	0,00077

A diminuição da eficiência da degradação do VD80 com o aumento da concentração pode estar relacionada ao aumento do número de moléculas do corante que competem com os intermediários radiculares, responsáveis pela degradação. Adicionalmente, caso haja uma quantidade muito grande de moléculas de corante, é possível que ocorra adsorção do corante pela ferrita de cobalto, o que pode levar a obstrução das regiões ativas em sua superfície. Isso pode resultar em uma redução na produção de radicais, prejudicando a eficiência do processo de degradação. Além disso, a quantidade de radicais formados pode ter sido insuficiente para degradar todas as moléculas. HASSANI et al. (2018) também observaram que a eficiência da remoção do corante azo laranja ácido 7, utilizando peróxido de hidrogênio ativado por óxido

de grafeno reduzido decorado com ferrita de cobalto em processo Sono-Fenton-like, diminui à medida que a concentração do corante aumenta.

#### 2.3.4. EFEITO DO pH INICIAL DE VD80

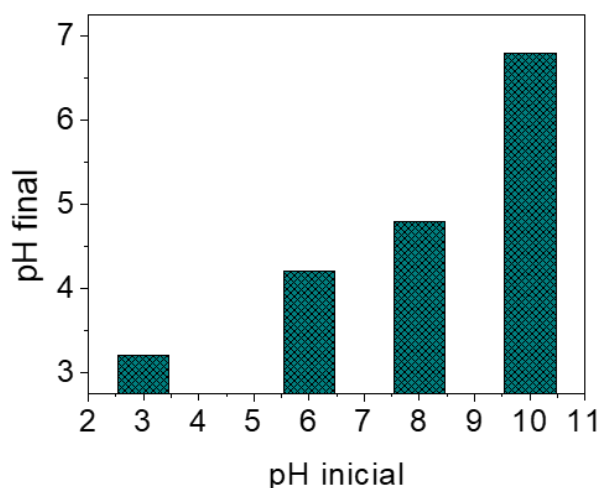
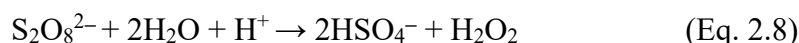
O efeito do pH inicial também foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 2.15. Os valores de pH avaliados foram 3, 6, 8 e 10. Pode-se observar que não houve grandes variações de eficiência de degradação quando o pH foi modificado. Esse resultado mostra que o sistema constituído pela  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e persulfato apresenta uma maior versatilidade quanto ao pH. Shi et al. (2022) também obtiveram resultados satisfatórios na degradação do ácido fenolsulfônico utilizando a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na presença do peroximonossulfato de potássio, na faixa de pH entre 3,5 e 9. O modelo de PSO, que melhor que se ajustou aos dados experimentais, mostra que com o pH 8 obteve-se a condição de mais rápida remoção do VD80, visto que a constante  $k_2$  para esse pH foi  $0,05328 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , seguida pelo pH 10 ( $k_2 = 0,04378 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), pH 3 ( $k_2 = 0,0324 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) e, por fim, pH 6 ( $k_2 = 0,01704 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).



**Figura 2.15** Efeito do pH inicial na degradação de VD80 por NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Condições experimentais:  $[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{VD80}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$  (●) pH 6; (●) pH 3,0; (●) pH 8,0; (●) pH 10,0.



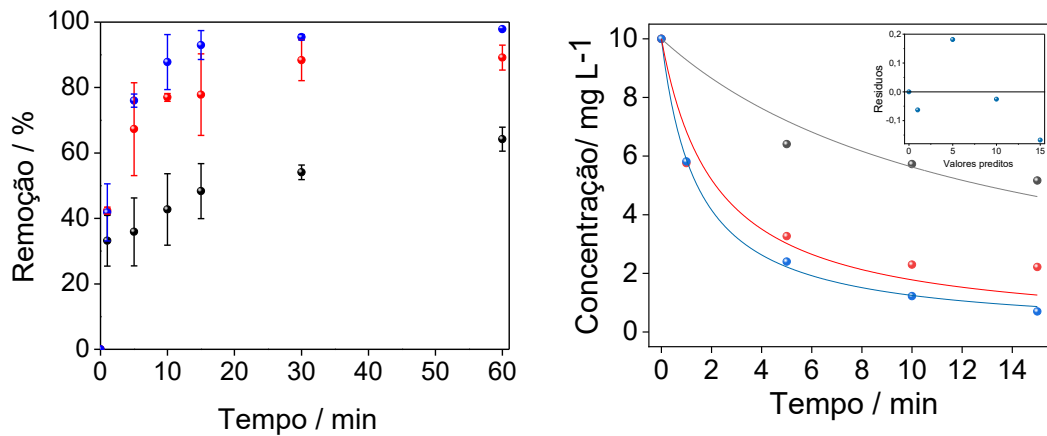
Na Figura 2.16 são mostrados os valores de pH final das reações, em que se observa uma diminuição do pH após a reação. Esta diminuição pode ser atribuída à reação de hidrólise do persulfato devido à formação do ânion bissulfato (Eq. 2.7-2.8) (ITRC, 2005), que ocorre em solução. Logo, como o pH de efluentes têxteis normalmente se encontra acima de 7 (Ramos, Santana, et al., 2021), optou-se por padronizar os demais ensaios em pH 10,0. Ademais, ao final da reação utilizando o pH inicial 10,0, o pH final foi de 6,8. Vale ressaltar que o lançamento de efluentes em corpos receptores com pH próximos à neutralidade reduz os impactos ambientais (Venâncio et al., 2022). Assim como o CONAMA 430/2011 também estabelece que o pH do efluente deve estar na faixa de 5 a 9 para seu lançamento em corpos de água.



**Figura 2.16** Variação do pH da solução após a reação de degradação do VD80. Condições experimentais:  $[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{VD80}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3.5. EFEITO DA DOSE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NA DEGRADAÇÃO DO VD80

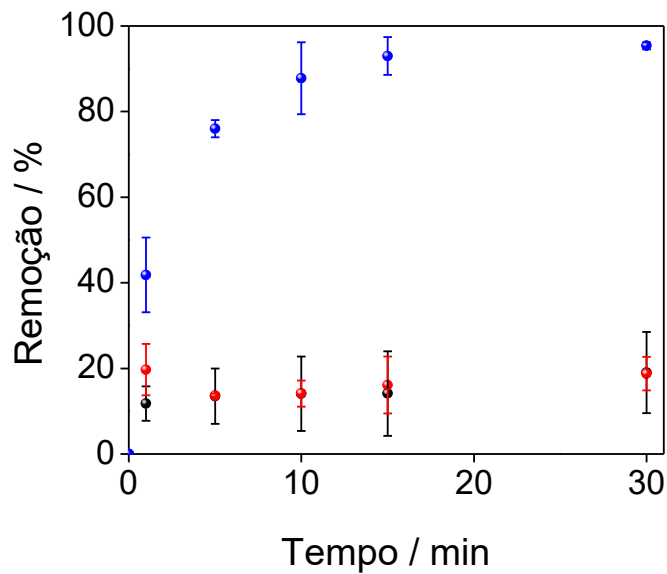
A influência da dose das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na degradação do VD80 foi avaliada e os resultados são mostrados na Figura 2.17.



**Figura 2.17** (a) Efeito da dose de NPs de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Condições experimentais: [VD80] = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH=10, [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 20 mmol L<sup>-1</sup>, T=25 °C. (●) 0,25 g L<sup>-1</sup>; (●) 0,50 g L<sup>-1</sup>; (●) 1,00 g L<sup>-1</sup> (b) Modelo cinético de pseudo segunda ordem ajustado aos dados experimentais

Pode-se observar um aumento na degradação de 64 para 97%, quando se aumentou a dose de 0,25 para 1,00 g L<sup>-1</sup>. A dose de 1,00 g L<sup>-1</sup> apresentou maior constante cinética (0,07007 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), seguida da dose 0,50 g L<sup>-1</sup> (0,0462 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e, por fim, 0,25 g L<sup>-1</sup> (0,00777 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). Esse aumento pode ser atribuído ao aumento de do número de sítios ativos catalíticos disponíveis para reação, permitindo maior acesso ao persulfato e, portanto, gerando mais radicais reativos (Pan et al., 2017b). Pan et al. (2017) observaram resultados semelhantes na degradação da benzofenona-3 por CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sintetizada pelo método de co-precipitação, por um processo Fenton-like utilizando PS.

Experimentos controle foram conduzidos para avaliar o efeito da adsorção do corante pela CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou se apenas o persulfato era capaz de degradar a molécula de interesse. Os resultados são mostrados na Figura 2.18. Pode-se observar que ambos os processos promoveram uma remoção do VD80 inferior a 20%, indicando que o processo Fenton-like é o principal mecanismo de remoção. Pode-se observar que adsorção é pequena, pois, a reação é realizada em pH 10,0. Nesse pH, a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresenta carga negativa, pois o ponto de carga zero de da CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é 6,4. Como o corante é aniônico, há uma repulsão eletrostática, dificultando a sua adsorção.



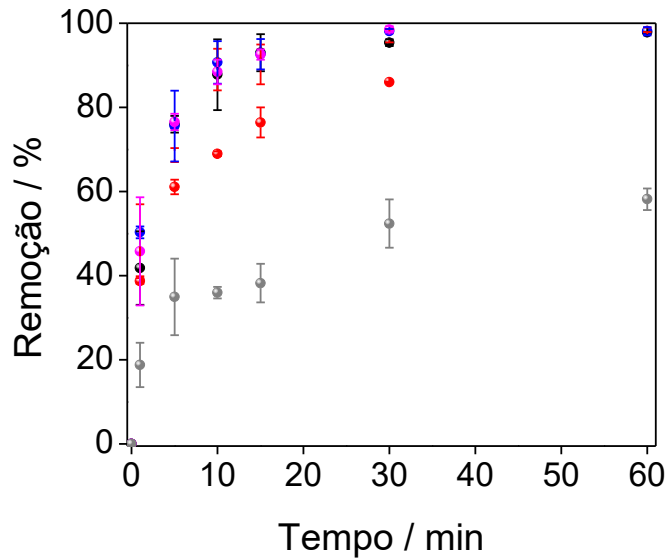
**Figura 2.18** Degradação VD80. Condições experimentais: [VD80] = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH=10 e T = 25 °C. (•) [CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 1,0 g L<sup>-1</sup> e [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 20 mmol L<sup>-1</sup>; (◐) [CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 1,0 g L<sup>-1</sup>, sem K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (◑) [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 20 mmol L<sup>-1</sup>, sem CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 2.3.6. INVESTIGAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS

A fim de entender as vias de degradação do VD80 mediada pela ferrita de cobalto na presença de persulfato, ensaios envolvendo alguns inibidores de radicais foram realizados. Para isso, foram utilizados diferentes inibidores como o (1) TBA, que inibe radical  $\cdot\text{OH}$ , o (2) metanol que inibe os radicais  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , a (3) carbonato de sódio (CS), que inibi o radical  $\text{O}_2^{\cdot-}$  e a (4)  $\text{NaN}_3$ , que inibi a espécie não radicalar oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ). Os resultados são mostrados na Figura 2.18.

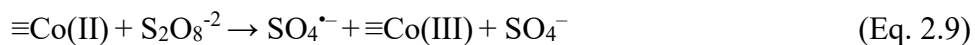
Pode-se observar na Figura 2.19 que a eficiência de degradação foi próxima de 100% mesmo na presença dos inibidores de radicais  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , o que sugere que outras espécies são mais importantes na degradação do VD80. Pode-se observar, ainda, que a  $\text{NaN}_3$  promoveu uma diminuição na degradação de 95,4% para 86,0%, sugerindo a participação do  $^1\text{O}_2$  na reação. Estudos recentes têm mostrado a participação do oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), em um processo não radicalar, em POA baseados na ativação de persulfato (Xiao et al., 2021). De semelhante modo, a adição de CS resultou em uma redução de 95,4% para 58,2%, indicando que o radical  $\text{O}_2^{\cdot-}$  é uma das principais espécies envolvidas na degradação. (Cai et al., 2020) também verificaram que o radical  $\text{O}_2^{\cdot-}$  é o principal responsável pela degradação do bisfenol

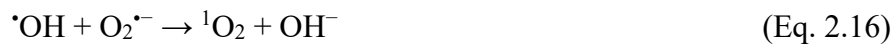
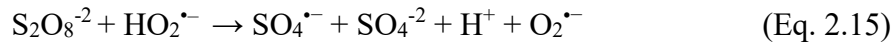
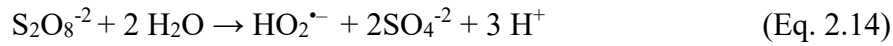
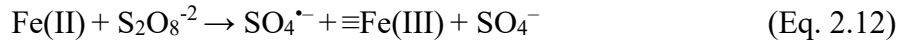
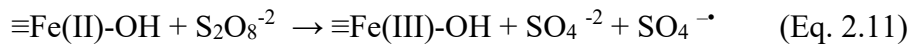
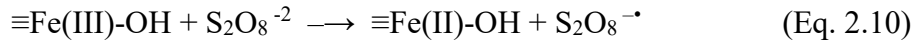
A, por meio da ativação do peroximonossulfato por ferrita de cobalto sintetizada pelo método sol gel.



**Figura 2.19** . Investigação das espécies reativas envolvidas na degradação do VD80. Condições experimentais: [VD80] = 10 mg L<sup>-1</sup>, [CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 1,0 g L<sup>-1</sup>, pH=10, [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 20 mmol L<sup>-1</sup> T = 25 °C, t = 30 min. (●) sem inibidor; (●) [metanol] = 20 mmol L<sup>-1</sup>; (●) [álcool t-butílico] = 60 mmol L<sup>-1</sup> (●) [NaN<sub>3</sub>] = 60 mmol L<sup>-1</sup>; (●) [carbonato de sódio] = 60 mmol L<sup>-1</sup>

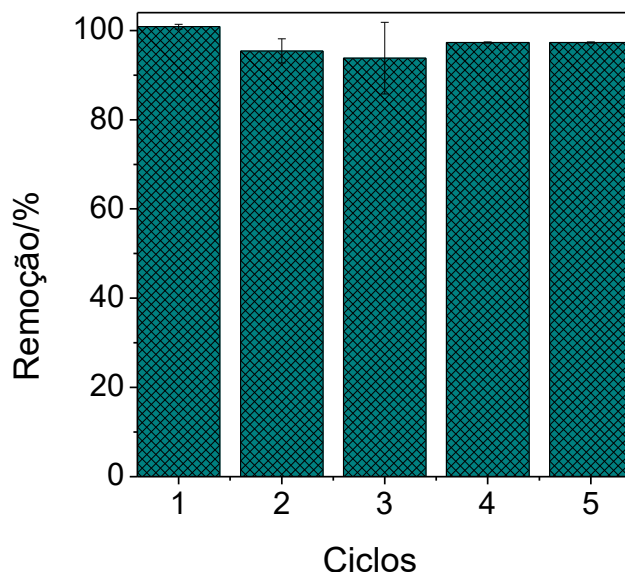
Diante desses resultados uma proposta de mecanismo de degradação do VD80 por processo Fenton-*like* mediado pela ativação de persulfato por ferrita de cobalto é sugerida. O Co(II), de menor estado de oxidação, doa um elétron para o persulfato, causando a heterólise da ligação peróxido, ativando o PS para gerar o radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, como mostrado na Eq. 2.9. O ferro(III) também pode ser reduzido a ferro (II) pelo persulfato em meio aquoso (Eqs 2.10-2.11). E o ferro (II), assim como o Co (II), doa um elétron para o persulfato ativando-o para gerar radical o SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (Eq. 2.12)(Bertagi et al., 2021). Assim, o radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> reage em meio básico com OH<sup>-</sup> para formar o radical hidroxil (Eq. 2.13), (X. Wu & Kim, 2022). O radical O<sub>2</sub><sup>•-</sup> pode ser formado pela oxidação de H<sub>2</sub>O durante a ativação catalítica do persulfato (Eqs. 2.14-2.15). Finalmente, o oxigênio singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) pode ser formado a partir da oxidação ou desproporcionamento do ânion do radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (Eqs. 2.16-2.17) (N. Chen et al., 2022).





### 2.3.7. AVALIAÇÃO DO REÚSO DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NA DEGRADAÇÃO DO VD80

O reuso das NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 2.20. Pode-se observar que o material apresentou uma eficiência de degradação próxima à 100%, mesmo após 5 ciclos. Tais resultados indicam que as NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  são estáveis, podendo ser reutilizada em pelo menos cinco ciclos sem perda de eficiência.



**Figura 0.20** Reúso das NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na degradação do VD80. Condições experimentais:  $[\text{VD80}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ .

Embora as condições experimentais de degradação tenham levado em consideração às perdas de carga do catalisador, pois foram proporcionais à sua massa recuperada, a determinação de Fe e Co foram feitas por ICP-MS do efluente gerado. Os parâmetros analíticos da análise são discutidos no Anexo 2. Os resultados são mostrados na Tabela 2.2. Possíveis perdas podem ocorrer, principalmente para materiais em nanoescala.

**Tabela 0.2** Avaliação da lixiviação dos metais Fe e Co nos ensaios de reúso do material na degradação de VD80 mediada por ativação de persulfato por ferrita de cobalto.

Ciclo	Massa de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ utilizada em cada ciclo (mg)	Ferro ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Cobalto ( $\text{mg L}^{-1}$ )
1	150,0	2,42	0,92
2	127,2	1,55	0,41
3	118,2	2,98	0,26
4	95,0	0,74	0,30
5	85,0	1,26	0,41

Os resultados indicaram a lixiviação de metais, liberando concentrações de ferro entre  $0,74$  e  $2,98 \text{ mg L}^{-1}$ , e concentrações de cobalto variando entre  $0,26$  e  $0,92 \text{ mg L}^{-1}$ . O valor de ferro lixiviado foi abaixo do valor máximo estabelecido pela CONAMA 430/2011. Estudos de

reciclabilidade da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram realizados por Pan et al. (2017) e Shi et al. (2022), os quais apresentaram uma pequena diminuição na eficiência de degradação do ácido fenolsulfônico e da benzofenona após 6 ciclos e após 5 ciclos, respectivamente. Os autores obtiveram uma lixiviação de 0,301 e 0,100  $\text{mg L}^{-1}$  de cobalto e 0,220 e 0,300  $\text{mg L}^{-1}$  de ferro, utilizando 0,500 e 0,200  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  respectivamente.

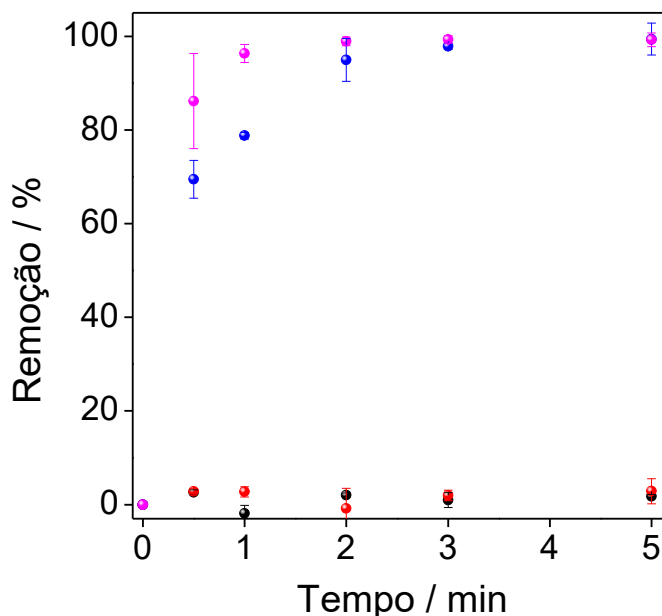
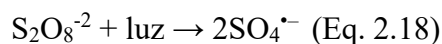
### 2.3.8. AVALIAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NA DEGRADAÇÃO DO VD80

A análise de carbono orgânico total (TOC) foi realizada para determinar a mineralização significativa do VD80 por processo Fenton-like mediada por ferrita de cobalto e persulfato. Porém, a análise indicou que não houve diminuição na concentração de TOC, mostrando que não houve mineralização. No entanto, como houve a diminuição da absorvância apresentada pela técnica de espectrofotometria UV-Vis, pode-se concluir que a molécula de VD80 foi fragmentada em moléculas menores. Portanto, faz-se necessária a análise dos subprodutos de degradação por outras técnicas, como por exemplo Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas (HPLC-MS), visando-se determinar quais são os compostos formados.

### 2.3.9 . EFEITO DA ADIÇÃO DE LUZ UV (FOTO-FENTON-HETEROGÊNEA)

Foi avaliado o efeito da incidência de luz UV na degradação do VD80, configurando-se um processo foto-Fenton-heterogêneo, cujos resultados são mostrados na Figura 2.21. Pode-se observar que ocorre uma degradação próxima a 100%. Os modelos de PSO foram ajustados aos dados experimentais, sendo que a constante para a degradação na presença de luz foi de  $k_2 = 1,54093 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , e para a degradação na presença de luz e na ausência de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi de  $k_2 = 0,478 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Experimentos controle foram realizados para avaliar o efeito da luz, (1) fotólise do corante e o (2) efeito semicondutor da ferrita de cobalto. Observa-se que ambos os experimentos apresentaram baixa eficiência, menor que 10%. A fotólise apresentou uma constante  $k_2 = 3,93 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , enquanto o efeito semicondutor da ferrita de cobalto apresentou um  $k_2 = 5,93 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , ambos muito inferiores ao sistema ferrita + persulfato + luz. Tais resultados podem ser atribuídos à ativação do PS por luz, conforme

descrito na Eq. 2.18. Além disso, a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  também pode reagir com PS gerando radicais (Eq. 2.9-2.17).

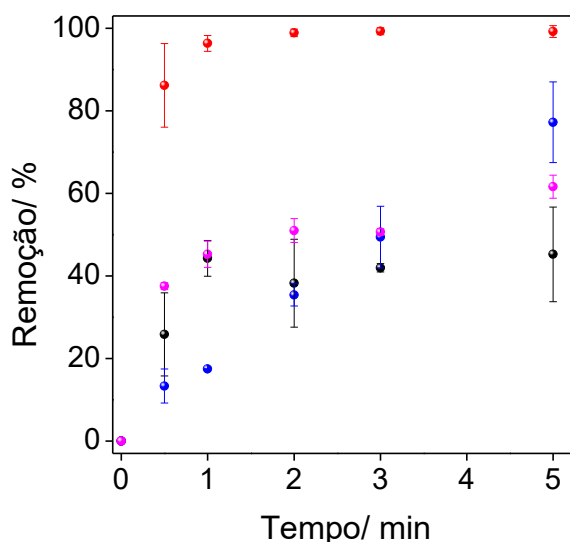


**Figura 2.21** Fotodegradação do corante VD80. Condições experimental:  $[\text{VD80}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (●) presença de luz UV ( $\lambda = 100\text{--}280 \text{ nm}$ ) (LUCMAT LAMPS, lâmpada fluorescente germicida, 15 W GL) na ausência dos demais reagentes; (●)  $[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 1,0 \text{ g L}^{-1} + \text{luz UV}$ ; (●)  $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 20 \text{ mmol L}^{-1} + \text{luz UV}$ ; (●)  $[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 1,0 \text{ g L}^{-1} + [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 20 \text{ mmol L}^{-1} + \text{luz UV}$ .

Foi feita a avaliação das espécies reativas envolvidas na fotodegradação do VD80. Essa avaliação foi realizada fazendo o uso de alguns inibidores de radicais, lacunas e não radicais ( $^1\text{O}_2$ ). Para isso, foram utilizados diferentes inibidores como o (1) EDTA, que inibe a lacuna ( $\text{h}^+$ ), o (2) carbonato de sódio, que inibi o radical  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e a (3)  $\text{NaN}_3$ , que inibi o oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ). Os resultados são mostrados na Figura 2.22. Pode-se observar que o EDTA promoveu uma diminuição de 99,3 % para 45,3% de degradação, mostrando que há a formação de lacunas, que são responsáveis pela geração de radicais. Observa-se também que o carbonato de sódio promoveu uma diminuição de 99,3 % para 77,2% de degradação, mostrando que o radical  $\text{O}_2^{\bullet-}$  é uma espécie importante no processo de degradação do corante. Pode-se observar ainda que a



azida de sódio promoveu uma diminuição de 99,3 % para 61,7% de degradação, mostrando que o não radical  $^1\text{O}_2$  é o maior responsável pela degradação do VD80 na presença de luz UV, ferrita de cobalto e persulfato.



**Figura 2.22.** Espécies reativas envolvidas na fotodegradação do VD80 na presença de Luz UV. Condições experimentais: [VD80] = 10 mg L<sup>-1</sup>, [CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 1,0 g L<sup>-1</sup>, pH=10, [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 20 mmol L<sup>-1</sup> T = 25 °C, Luz UV (●) sem inibidor; (●) [CS] = 60 mmol L<sup>-1</sup>; (●) [NaN<sub>3</sub>] = 60 mmol L<sup>-1</sup>; (●) [EDTA] = 60 mmol L<sup>-1</sup>

Com base nos resultados obtidos, é apresentada uma proposta para a geração de radicais. O mecanismo pode ser descrito da seguinte forma: (1) as reações que ocorreram na ausência de luz continuam a ocorrer (Eq.2.9-2.17); (2) além disso, o persulfato é ativado pela luz, gerando radicais sulfatos, que reagem com íons hidroxila para formar radicais hidroxil; (3) esses radicais hidroxil, por sua vez, reagem com radicais superóxido, resultando na formação de oxigênio singleto (Eq. 2.18; 2.13 e 2.17).

## 2.4 . CONCLUSÃO

Os resultados mostram que as nanopartículas magnéticas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram sintetizadas com sucesso pelo método de combustão, as quais podem ser utilizadas como catalisadores heterogêneos para a ativação de persulfato na degradação do VD80. Nas condições ótimas, a degradação foi próxima de 100% em apenas 60 min, sendo o catalisador facilmente recuperado

por imã. O sistema de degradação ocorre em uma ampla faixa de pH, sendo mais versátil comparado à reação de Fenton clássica. Estudos mecanísticos indicaram que o radical superóxido e oxigênio singleto (espécie não radicalar) são as principais espécies responsáveis pela degradação do corante. O catalisador foi reutilizado com sucesso mesmo após 5 ciclos. A adição de luz no processo foto-Fenton-like tornou a degradação do corante VD80 20 vezes mais rápida.

## **2.5 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros, sugere-se (1) analisar os subprodutos formados por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas para elucidar as espécies geradas do processo e (2) realizar estudos de toxicidade com o efluente gerado.

**REFERÊNCIAS**

- ABIT. (2023). *Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção: Perfil de Setor*. <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> acesso em 22/ 03/2023
- Al-Anazi, A., Abdelraheem, W. H., Han, C., Nadagouda, M. N., Sygellou, L., Arfanis, M. K., Falaras, P., Sharma, V. K., & Dionysiou, D. D. (2018). Cobalt ferrite nanoparticles with controlled composition-peroxymonosulfate mediated degradation of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 266–279. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.08.054>
- Balakrishnan, R. M., Ilango, I., Gamana, G., Bui, X.-T., & Pugazhendhi, A. (2021). Cobalt ferrite nanoparticles and peroxymonosulfate system for the removal of ampicillin from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101823. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101823>
- Barale, M., Mansour, C., Carrette, F., Pavageau, E. M., Catalette, H., Lefèvre, G., Fedoroff, M., & Cote, G. (2008). Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR primary water circuits from 5 to 320 °C. *Journal of Nuclear Materials*, 381(3), 302–308. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2008.09.003>
- Barua, S., Miah, S., Mahmud, M. N., & Rahman, I. M. M. (2023). Isolation and identification of naturally occurring textile effluent-degrading bacteria and evaluation of their ability to inhibit potentially toxic elements. *Results in Engineering*, 17, 100967. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100967>
- Bertagi, L., Basilio, A., & Peralta-Zamora, P. (2021). Aplicações ambientais de persulfato: remediação de águas subterrâneas e solos contaminados. *Química Nova*. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170769>
- Bhinge, G. A., Dakave, S. S., Teli, A. D., Kengar, N. N., Bhosale, A. K., Yadav, S. C., & Kanamadi, C. M. (2023). Electrocatalytic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by sol-gel route. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.01.236>

- Borges, A. C. P., Onwudili, J. A., Andrade, H. M. C., Alves, C. T., Ingram, A., Vieira de Melo, S. A. B., & Torres, E. A. (2019). Catalytic supercritical water gasification of eucalyptus wood chips in a batch reactor. *Fuel*, 255, 115804. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115804>
- Bose, S., Maruthupandy, M., Cho, W.-S., & Kang, H. W. (2023). Visible light induced photocatalytic degradation of direct red 80 dye molecules using CuxFeSx nanocomposites. *Surfaces and Interfaces*, 39, 102891. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102891>
- Cai, C., Kang, S., Xie, X., Liao, C., Duan, X., & Dionysiou, D. D. (2020). Efficient degradation of bisphenol A in water by heterogeneous activation of peroxymonosulfate using highly active cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122979. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122979>
- Chen, N., Lee, D., Kang, H., Cha, D., Lee, J., & Lee, C. (2022). Catalytic persulfate activation for oxidation of organic pollutants: A critical review on mechanisms and controversies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107654. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107654>
- Chen, Q., Lü, F., Zhang, H., & He, P. (2023). Where should Fenton go for the degradation of refractory organic contaminants in wastewater? *Water Research*, 229, 119479. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119479>
- Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2011). *MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE*.
- Cristiano, E., Hu, Y.-J., Siegfried, M., Kaplan, D., & Nitsche, H. (2011). A Comparison of Point of Zero Charge Measurement Methodology. *Clays and Clay Minerals*, 59(2), 107–115. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201>
- Cruz, J. C., Nascimento, M. A., Luciano, V. A., Souza, F. C., Oliveira, J. W. V., Ardisson, J. D., Teixeira, A. P. C., & Lopes, R. P. (2021). A novel method to synthesize iron oxide nanomaterials: Characterization, properties, and performance on the direct red 80 dye

- removal from aqueous solution. *Ceramics International*, 47(3), 4357–4360. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.286>
- de Souza, B. G., Figueira, G., Carvalho, M. H., Alcaraz-Gonzalez, V., Saldaña-Flores, K. E., Godinho, M., de Oliveira, A. J. A., Kiminami, R. H. G. A., Ruotolo, L. A. M., & Urquieta-González, E. A. (2021). A novel synthesis route to obtain magnetic nanocrystalline cobalt ferrite with photo-Fenton activity. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123741. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123741>
- Epold, I., Trapido, M., & Dulova, N. (2015). Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems. *Chemical Engineering Journal*, 279, 452–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.054>
- Ferreira, L., Ribeiro, R., Madriaga, V., Vasconcelos, S., Shimabukuro, E., Rossa, V., Vieira, S., Passos, F., & Lima, T. (2021). UMA BREVE REVISÃO SOBRE A CATÁLISE POR ÁTOMOS ISOLADOS: CONCEITOS E APLICAÇÕES. *Química Nova*. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170822>
- Gao, L., Deng, J., Li, T., Qi, K., Zhang, J., & Yi, Q. (2022). A facial strategy to efficiently improve catalytic performance of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to peroxymonosulfate. *Journal of Environmental Sciences*, 116, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.06.030>
- Gerbaldo, M. V., Marchetti, S. G., Elías, V. R., Mendieta, S. N., & Crivello, M. E. (2021). Degradation of anti-inflammatory drug diclofenac using cobalt ferrite as photocatalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, 166, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.12.009>
- Gonçalves, J. M., de Faria, L. V., Nascimento, A. B., Germscheidt, R. L., Patra, S., Hernández-Saravia, L. P., Bonacin, J. A., Muñoz, R. A. A., & Angnes, L. (2022). Sensing performances of spinel ferrites MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mg, Ni, Co, Mn, Cu and Zn) based electrochemical sensors: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1233, 340362. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340362>
- Guaratini, C. C. I., & Zazoni, M. V. B. (2000). Corantes Têxteis. *Química nova*, 23, 71–78.

- Gupta, V., & Pal Singh, K. (2022). The impact of heterogeneous catalyst on biodiesel production; a review. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.175>
- Hadi, S., Taheri, E., Amin, M. M., Fatehizadeh, A., & Gardas, R. L. (2021). Empirical modeling and kinetic study of methylene blue removal from synthetic wastewater by activation of persulfate with heterogeneous Fenton-like process. *Journal of Molecular Liquids*, 328, 115408. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115408>
- Hafeez, M. A., Singh, B. K., Yang, S. H., Kim, J., Kim, B., Shin, Y., & Um, W. (2023). Recent advances in Fenton-like treatment of radioactive ion exchange resins. *Chemical Engineering Journal Advances*, 14, 100461. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2023.100461>
- Hassani, A., Çelikdağ, G., Eghbali, P., Sevim, M., Karaca, S., & Metin, Ö. (2018). Heterogeneous sono-Fenton-like process using magnetic cobalt ferrite-reduced graphene oxide (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-rGO) nanocomposite for the removal of organic dyes from aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 841–852. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2017.08.026>
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.07.090>
- Hu, P., & Long, M. (2016). Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 103–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>
- ITRC. (2005). *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Second Edition*. [www.itrcweb.org](http://www.itrcweb.org).
- Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X., & Chovelon, J.-M. (2014). Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Science of The Total Environment*, 472, 800–808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.008>

- Jonidi Jafari, A., Kakavandi, B., Jaafarzadeh, N., Rezaei Kalantary, R., Ahmadi, M., & Akbar Babaei, A. (2017). Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a heterogeneous persulfate activator: Adsorption and degradation studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.09.044>
- Kalpanadevi, K., Sinduja, C. R., & Manimekalai, R. (2014). A facile thermal decomposition route to synthesise CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures. *Materials Science- Poland*, 32(1), 34–38. <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0153-1>
- Khandekar, M. S., Kambale, R. C., Patil, J. Y., Kolekar, Y. D., & Suryavanshi, S. S. (2011). Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 1861–1865. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.10.073>
- Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., & Kharissova, O. v. (2019). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. Em *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 12, Número 7, p. 1234–1246). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>
- Li, J., Xu, M., Yao, G., & Lai, B. (2018). Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> activated peroxymonosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 348, 1012–1024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.032>
- Li, R., Jin, X., Megharaj, M., Naidu, R., & Chen, Z. (2015). Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. *Chemical Engineering Journal*, 264, 587–594. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.11.128>
- Liu, D., Chen, D., Hao, Z., Tang, Y., Jiang, L., Li, T., Tian, B., Yan, C., Luo, Y., & Jia, B. (2022). Efficient degradation of Rhodamine B in water by CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS systems: A comparative study. *Chemosphere*, 307, 135935. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135935>

- Liu, J., Meng, R., Li, J., Jian, P., Wang, L., & Jian, R. (2019). Achieving high-performance for catalytic epoxidation of styrene with uniform magnetically separable CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.083>
- Liu, L., Mi, H., Zhang, M., Sun, F., Zhan, R., Zhao, H., He, S., & Zhou, L. (2021). Efficient moxifloxacin degradation by CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles activated peroxymonosulfate: Kinetics, pathways and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 407, 127201. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127201>
- Liu, Z., Ren, X., Duan, X., Sarmah, A. K., & Zhao, X. (2023). Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): A review. *Science of The Total Environment*, 863, 160818. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.160818>
- Logica Ambiental. ([s.d.]). *Lodos ativado*.
- Long, X., Feng, C., Ding, D., Chen, N., Yang, S., Chen, H., Wang, X., & Chen, R. (2021). Oxygen vacancies-enriched CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for peroxymonosulfate activation: The reactivity between radical-nonradical coupling way and bisphenol A. *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126357. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126357>
- Long, X., Yang, S., Qiu, X., Ding, D., Feng, C., Chen, R., JihuaTan, Wang, X., Chen, N., & Lei, Q. (2021). Heterogeneous activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation using CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> derived by hybrid cobalt-ion hexacyanoferrate nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 404, 127052. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127052>
- López-Rodríguez, D., Micó-Vicent, B., Jordán-Núñez, J., Moncho-Santonja, M., & Bou-Belda, E. (2023). Printing with hydrotalcite hybrid nanoclays and dispersed, reactive, direct dyes. *Dyes and Pigments*, 210, 111022. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.111022>
- Madhukara Naik, M., Bhojya Naik, H. S., Nagaraju, G., Vinuth, M., Vinu, K., & Viswanath, R. (2019). Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: Structural, optical,



- photocatalytic and antibacterial studies. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 19, 100322. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100322>
- Martinez–Vargas, S., Valle–Ascencio, L., Mtz-Enriquez, A. I., Glez-Rosas, A. J., Vázquez–Hipólito, V., Mijangos–Ricardez, O. F., & López–Luna, J. (2021a). As(III) adsorption on co-precipitated cobalt substituted ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 539, 168389. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2021.168389>
- Martinez–Vargas, S., Valle–Ascencio, L., Mtz-Enriquez, A. I., Glez-Rosas, A. J., Vázquez–Hipólito, V., Mijangos–Ricardez, O. F., & López–Luna, J. (2021b). As(III) adsorption on co-precipitated cobalt substituted ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 539, 168389. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168389>
- Meng, L., Dong, J., Chen, J., Li, L., Huang, Q., & Lu, J. (2023). Activation of peracetic acid by spinel FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the degradation of sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, 456, 141084. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141084>
- Miceli, M., Frontera, P., Macario, A., & Malara, A. (2021). Recovery/Reuse of Heterogeneous Supported Spent Catalysts. *Catalysts*, 11(5), 591. <https://doi.org/10.3390/catal11050591>
- Mishra, S., Sahoo, S. S., Debnath, A. K., Muthe, K. P., Das, N., & Parhi, P. (2020). Cobalt ferrite nanoparticles prepared by microwave hydrothermal synthesis and adsorption efficiency for organic dyes: Isotherms, thermodynamics and kinetic studies. *Advanced Powder Technology*, 31(11), 4552–4562. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2020.10.001>
- Mmelesi, O. K., Kuvarega, A., Nkambule, T. T. I., Mamba, B. B., Ammar-Merah, S., & Kefeni, K. K. (2022). Synthesis of cobalt ferrite in one-pot-polyol method, characterization, and application to methylparaben photodegradation in the presence of peroxydisulfate. *Materials Today Chemistry*, 26, 101029. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101029>
- Mmelesi, O. K., Masunga, N., Kuvarega, A., Nkambule, T. T., Mamba, B. B., & Kefeni, K. K. (2021). Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. In *Materials Science in Semiconductor Processing* (Vol. 123). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105523>

- Mo, Y., & Zhang, X. (2024). Insights into the mechanism of multiple Cu-doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst activated peroxymonosulfate for efficient degradation of Rhodamine B. *Journal of Environmental Sciences*, 137, 382–394. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2022.12.003>
- Modabberasl, A., Pirhoushyaran, T., & Esmaeili-Faraj, S. H. (2022). Synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for application in photocatalytic removal of azithromycin from wastewater. *Scientific Reports*, 12(1), 19171. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-21231-2>
- Murugesan, C., Perumal, M., & Chandrasekaran, G. (2014). Structural, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite prepared using auto combustion and ceramic route. *Physica B: Condensed Matter*, 448, 53–56. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2014.04.055>
- Nogueira, R. F. P., Trovó, A. G., da Silva, R. A., & Villa, R. D. (2007). FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON. Em *Quim. Nova* (Vol. 30, Número 2).
- NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G. S. A. da; V., Ricardo D, TROVÓ, A. G., SILVA, R. A. da;, & VILLA, R. D. (2007). Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quim. Nova*, 30(2), 400–408.
- Oliveira, J. S. de, Da Silveira Salla, J., Kuhn, R. C., Jahn, S. L., & Foletto, E. L. (2018). Catalytic ozonation of melanoidin in aqueous solution over CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. *Materials Research*, 22(1). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0405>
- Palanivel, B., Hossain, M. S., Macadangdang, R. R., Ayappan, C., Krishnan, V., Marnadu, R., Kalaivani, T., Alharthi, F. A., & Sreedevi, G. (2021). Activation of Persulfate for Improved Naproxen Degradation Using FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction Photocatalysts. *ACS Omega*, 6(50), 34563–34571. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04896>

- Pan, X., Yan, L., Li, C., Qu, R., & Wang, Z. (2017a). Degradation of UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate catalyzed by cobalt ferrite. *Chemical Engineering Journal*, 326, 1197–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.068>
- Pan, X., Yan, L., Li, C., Qu, R., & Wang, Z. (2017b). Degradation of UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate catalyzed by cobalt ferrite. *Chemical Engineering Journal*, 326, 1197–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.068>
- Prakash, A. A., Sathishkumar, K., AlSalhi, M. S., Devanesan, S., Mani, P., Kamala-Kannan, S., Vijayanand, S., & Rajasekar, A. (2022a). Integrated approach of photo-assisted electrochemical oxidation and sequential biodegradation of textile effluent. *Environmental Pollution*, 307, 119412. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119412>
- Prakash, A. A., Sathishkumar, K., AlSalhi, M. S., Devanesan, S., Mani, P., Kamala-Kannan, S., Vijayanand, S., & Rajasekar, A. (2022b). Integrated approach of photo-assisted electrochemical oxidation and sequential biodegradation of textile effluent. *Environmental Pollution*, 307, 119412. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2022.119412>
- Puiatti, G. A., de Carvalho, J. P., de Matos, A. T., & Lopes, R. P. (2022). Green synthesis of Fe<sub>0</sub> nanoparticles using Eucalyptus grandis leaf extract: Characterization and application for dye degradation by a (Photo)Fenton-like process. *Journal of Environmental Management*, 311, 114828. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114828>
- Puiatti, G. A., de Oliveira Cruz, F. S., Nascimento, M. A., de Oliveira, A. F., & Lopes, R. P. (2020). Degradation of the Direct Red 80 dye by chitosan bead-supported Fe/Ni nanoparticles in a fluidized bed reactor. *Chemical Papers*, 74(10), 3367–3381. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01165-7>
- Rad, L. R., Haririan, I., & Divsar, F. (2015). Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.052>

- Ramos, M. D. N., C. Claudio, C., H. V. Rezende, P., P. Cabral, L., A. Santos, L., Gonçalves da Costa, G., da Luz Mesquita, P., & Aguiar, A. (2020). Critical Analysis of the Characteristics of Industrial Effluents from the Textile Sector in Brazil. *Revista Virtual de Química*, 12(4), 1001–1016. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200073>
- Ramos, M. D. N., Lima, J. P. P., de Aquino, S. F., & Aguiar, A. (2021). A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102273. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102273>
- Ramos, M. D. N., Santana, C. S., Velloso, C. C. V., da Silva, A. H. M., Magalhães, F., & Aguiar, A. (2021). A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 155, 366–386. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.09.029>
- Ranga, R., Kumar, A., Kumari, P., Singh, P., Madaan, V., & Kumar, K. (2021). Ferrite application as an electrochemical sensor: A review. *Materials Characterization*, 178, 111269. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111269>
- Rani, M., Rachna, & Shanker, U. (2020). Efficient photocatalytic degradation of Bisphenol A by metal ferrites nanoparticles under sunlight. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100792. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100792>
- Robles, J. O., & Regalbuto, J. R. (2004). *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation for 9 application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane*. . University of Illinois at Chicago.
- Rocha, T. M., Puiatti, G. A., Cruz, F. S. de O., Moreira, R. P. L., & Oliveira, A. F. de. (2018). EVALUATION OF DIRECT RED 80 DYE ADSORPTION BY CHITOSAN MICROSPHERES. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 4(4), 0437–0444. <https://doi.org/10.18540/jcecv14iss4pp0437-0444>
- Rodrigues de Almeida, E. J., Christofolletti Mazzeo, D. E., Deroldo Sommaggio, L. R., Marin-Morales, M. A., Rodrigues de Andrade, A., & Corso, C. R. (2019). Azo dyes degradation and mutagenicity evaluation with a combination of microbiological and oxidative

- discoloration treatments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 183, 109484. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2019.109484>
- Rodríguez, S., Lorenzo, D., Santos, A., & Romero, A. (2020). Comparison of real wastewater oxidation with Fenton/Fenton-like and persulfate activated by NaOH and Fe(II). *Journal of Environmental Management*, 255, 109926. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109926>
- Salih, S. J., & Mahmood, W. M. (2023). Review on magnetic spinel ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: From synthesis to application. *Heliyon*, 9(6), e16601. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>
- Sankeetha, S., Muralidharan, R., Abirami, N., Leelavathi, H., Tamizharasan, S., Kumarasamy, A., & Arulmozhi, R. (2022). A novel Ni doped BaTiO<sub>3</sub>/h-BN nanocomposite for visible light assisted enhanced photocatalytic degradation of textile effluent and phytotoxicity evaluation. *Ceramics International*, 49(4), 6125–6138. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.100>
- Santos Anholeti, M., Rocha Honorio de Oliveira, A., Castro da Cruz, J., Andrade Luciano, V., Aparecida Nascimento, M., Alves Puiatti, G., de Carvalho Teixeira, A. P., & Pereira Lopes, R. (2022). Zn/ZnO heterostructures photocatalyst obtained by sustainable processes from alkaline batteries waste: Synthesis, characterization and application. *Materials Chemistry and Physics*, 284, 126058. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126058>
- Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. V., Harshana, T., Gayathri, N., & Alagumalai, K. (2022). A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 308, 136524. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524>
- Sharma, K., Aggarwal, N., Kumar, N., & Sharma, A. (2023). A review paper: Synthesis techniques and advance application of Mn-Zn nano-ferrites. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.088>

- Shi, B., Wang, Y., Ahmed, I., & Zhang, B. (2022a). Catalytic degradation of refractory phenol sulfonic acid by facile, calcination-free cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107616. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107616>
- Shi, B., Wang, Y., Ahmed, I., & Zhang, B. (2022b). Catalytic degradation of refractory phenol sulfonic acid by facile, calcination-free cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107616. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107616>
- Souza, B. G. de, Figueira, G., Carvalho, M. H., Alcaraz-Gonzalez, V., Saldaña-Flores, K. E., Godinho, M., de Oliveira, A. J. A., Kiminami, R. H. G. A., Ruotolo, L. A. M., & Urquieta-González, E. A. (2021). A novel synthesis route to obtain magnetic nanocrystalline cobalt ferrite with photo-Fenton activity. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123741. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123741>
- Sperling, M. Von. (2015). *Lodos Ativados* (4<sup>o</sup> ed, Vol. 4). 2016. [www.editoraufmg.com.br](http://www.editoraufmg.com.br)
- Swathi, S., Yuvakkumar, R., Kumar, P. S., Ravi, G., & Velauthapillai, D. (2021). Annealing temperature effect on cobalt ferrite nanoparticles for photocatalytic degradation. *Chemosphere*, 281, 130903. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130903>
- Tatarchuk, T., Danyliuk, N., Kotsyubynsky, V., Shumskaya, A., Kaniukov, E., Ghfar, A. A., Naushad, Mu., & Shyichuk, A. (2022). Eco-friendly synthesis of cobalt-zinc ferrites using quince extract for adsorption and catalytic applications: An approach towards environmental remediation. *Chemosphere*, 294, 133565. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133565>
- Tatarchuk, T., Shyichuk, A., Danyliuk, N., Naushad, Mu., Kotsyubynsky, V., & Boychuk, V. (2023). Cobalt ferrite as an electromagnetically boosted metal oxide hetero-Fenton catalyst for water treatment. *Chemosphere*, 326, 138364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138364>

- Thakur, P., Chahar, D., Taneja, S., Bhalla, N., & Thakur, A. (2020). A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications. *Ceramics International*, 46(10), 15740–15763. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.287>
- Thangaraj, S., Bankole, P. O., & Sadasivam, S. K. (2021). Microbial degradation of azo dyes by textile effluent adapted, *Enterobacter hormaechei* under microaerophilic condition. *Microbiological Research*, 250, 126805. <https://doi.org/10.1016/J.MICRES.2021.126805>
- Thi Thanh Le, D., Long, N. D. H., Thi Xuan, C., Van Toan, N., Hung, C. M., Van Duy, N., Thi Theu, L., Dinh, V. A., & Hoa, N. D. (2023). Porous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods: VOC gas-sensing characteristics and DFT calculation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 379, 133286. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2023.133286>
- Tomina, E. V., Kurkin, N. A., & Doroshenko, A. V. (2022). Synthesis of Nanoparticulate Cobalt Ferrite and Its Catalytic Properties for Fenton-Like Processes. *Inorganic Materials*, 58(7), 701–705. <https://doi.org/10.1134/S0020168522070135>
- Umesh, M., Suresh, S., Santosh, A. S., Prasad, S., Chinnathambi, A., Al Obaid, S., Jhanani, G. K., & Shanmugam, S. (2023). Valorization of pineapple peel waste for fungal pigment production using *Talaromyces albobiverticillius*: Insights into antibacterial, antioxidant and textile dyeing properties. *Environmental Research*, 229, 115973. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.115973>
- Uzunoglu, D., Ergüt, M., Karacabey, P., & Özer, A. (2019). Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles via chemical precipitation as an effective photocatalyst for photo Fenton-like degradation of methylene blue. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 172, 96–105. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24942>
- Velhal, N. B., Patil, N. D., Shelke, A. R., Deshpande, N. G., & Puri, V. R. (2015). Structural, dielectric and magnetic properties of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles: Effect of nickel concentration. *AIP Advances*, 5(9), 097166. <https://doi.org/10.1063/1.4931908>
- Veloso, L. de A. (2012). *Corantes e Pigmentos*.

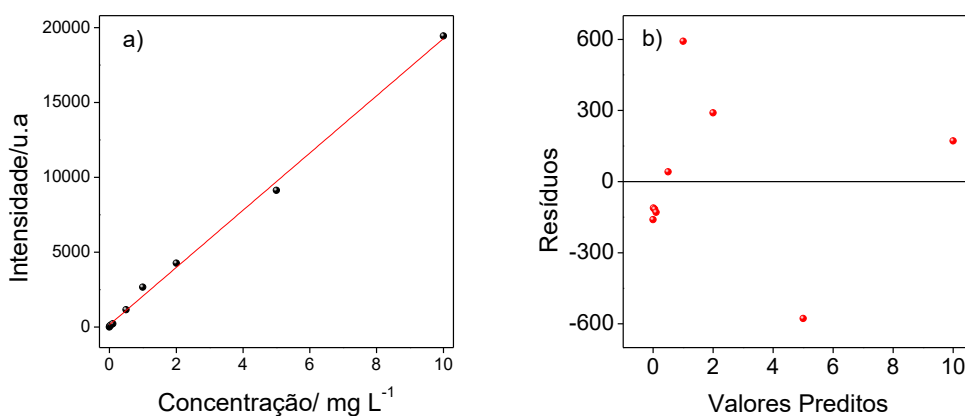
- Venâncio, J. P. F., Rodrigues, C. S. D., Nunes, O. C., & Madeira, L. M. (2022). Application of iron-activated persulfate for municipal wastewater disinfection. *Journal of Hazardous Materials*, 426, 127989. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127989>
- Wang, J., Xiong, B., Miao, L., Wang, S., Xie, P., Wang, Z., & Ma, J. (2021). Applying a novel advanced oxidation process of activated peracetic acid by CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to efficiently degrade sulfamethoxazole. *Applied Catalysis B: Environmental*, 280, 119422. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119422>
- Wang, L., Jiang, H., Wang, H., Show, P. L., Ivanets, A., Luo, D., & Wang, C. (2022). MXenes as heterogeneous Fenton-like catalysts for removal of organic pollutants: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108954. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108954>
- Wang, R., Li, H., Liu, Y., Chen, J., Peng, F., Jiang, Z., Liu, J., & Song, H. (2022). Efficient removal of azo dyes by *Enterococcus faecalis* R1107 and its application in simulated textile effluent treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 238, 113577. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113577>
- Wu, L., Zhang, Q., Hong, J., Dong, Z., & Wang, J. (2019). Degradation of bisphenol A by persulfate activation via oxygen vacancy-rich CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-x</sub>. *Chemosphere*, 221, 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.049>
- Wu, X., & Kim, J.-H. (2022). Outlook on Single Atom Catalysts for Persulfate-Based Advanced Oxidation. *ACS ES&T Engineering*, 2(10), 1776–1796. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.2c00187>
- Xiao, G., Xu, T., Faheem, M., Xi, Y., Zhou, T., Moryani, H. T., Bao, J., & Du, J. (2021). Evolution of Singlet Oxygen by Activating Peroxydisulfate and Peroxymonosulfate: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(7), 3344. <https://doi.org/10.3390/ijerph18073344>
- Xie, Q., Zhu, Y., Xian, H., Chen, Q., Liu, C., Wu, F., Liang, X., & Zhu, R. (2023). The complex heterogeneous Fenton reactivity of transition metal-doped ferrihydrite: Insight from the



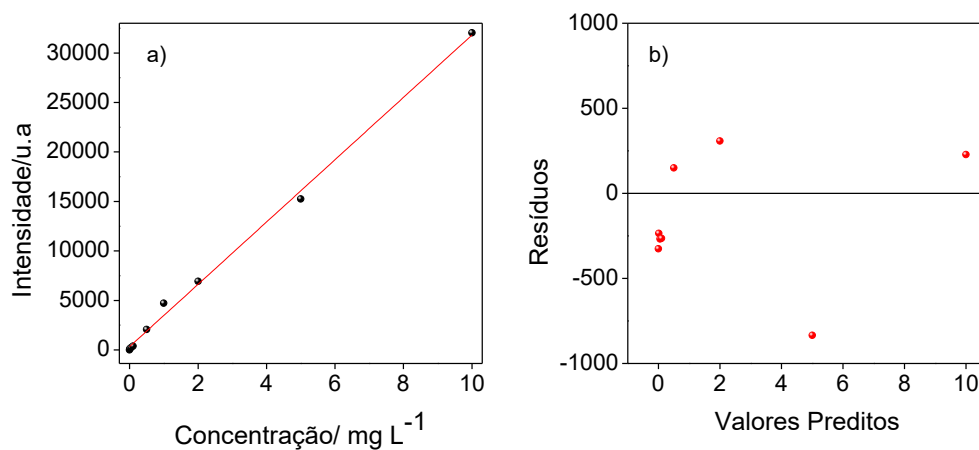
- structural variation and pathway of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activation. *Applied Surface Science*, 622, 156913. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2023.156913>
- Yang, Z., Li, Y., Zhang, X., Cui, X., He, S., Liang, H., & Ding, A. (2020). Sludge activated carbon-based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SAC nanocomposites used as heterogeneous catalysts for degrading antibiotic norfloxacin through activating peroxymonosulfate. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123319. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123319>
- Zanoni, M. V. B., & Yamanaka, H. (2016). *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento* (M. J. S. Mendes, G. M. Furlan, E. A. da Silva, & R. A. de Souza, Orgs.; 1<sup>o</sup> ed).
- Zhai, C., Chen, Y., Huang, X., Isaev, A. B., & Zhu, M. (2022). Recent progress on single-atom catalysts in advanced oxidation processes for water treatment. *Environmental Functional Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.efmat.2022.11.001>
- Zhang, M., Hou, Q., Shi, Z., Yang, H., Wang, D., & Yang, J. (2023). Enhanced bio-ethanol production from bamboo residues by alkali-aided Fenton reaction pretreatment and enzymatic saccharification. *Industrial Crops and Products*, 194, 116339. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2023.116339>
- Zhou, G., Fu, Y., Zhou, R., Zhang, L., Zhang, L., Deng, J., & Liu, Y. (2022). Efficient degradation of organic contaminants by magnetic cobalt ferrite combined with peracetic acid. *Process Safety and Environmental Protection*, 160, 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.02.031>

### Anexo 1. Análise de ferro e cobalto por ICP-OES

Antes das análises de ferro e cobalto por ICP-OES, curvas analíticas foram construídas cujos resultados são mostrados nas Figuras A1 (para cobalto) e A2 (para ferro). A qualidade dos ajustes foi avaliada pelo coeficiente de determinação, que para ambos foi superior à 0,99. Na Figura A1(b) e A2(b) podem ser vistos os gráficos de resíduo de cobalto e ferro, respectivamente. Pode-se observar que os pontos se encontraram aleatoriamente distribuídos ao redor de zero. Os limites de detecção e quantificação para o cobalto foram, respectivamente, de 0,22 e 0,73 mg L<sup>-1</sup>. Enquanto os limites de detecção e quantificação para o ferro foram, respectivamente, de 0,24 e 0,79 mg L<sup>-1</sup>.



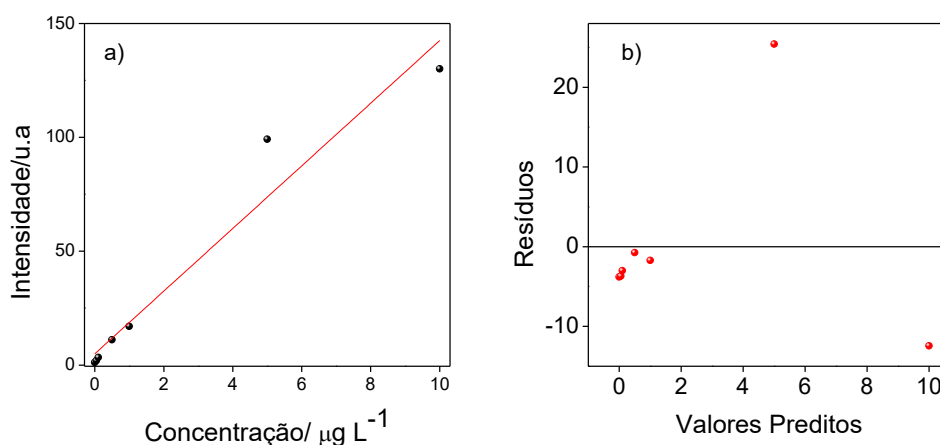
**Figura A.1 . (a)** curva analítica do cobalto (0 a 10 mg L<sup>-1</sup>) obtida por ICP-OES, em  $\lambda = 2286$  nm. **(b)** Gráfico de resíduos.



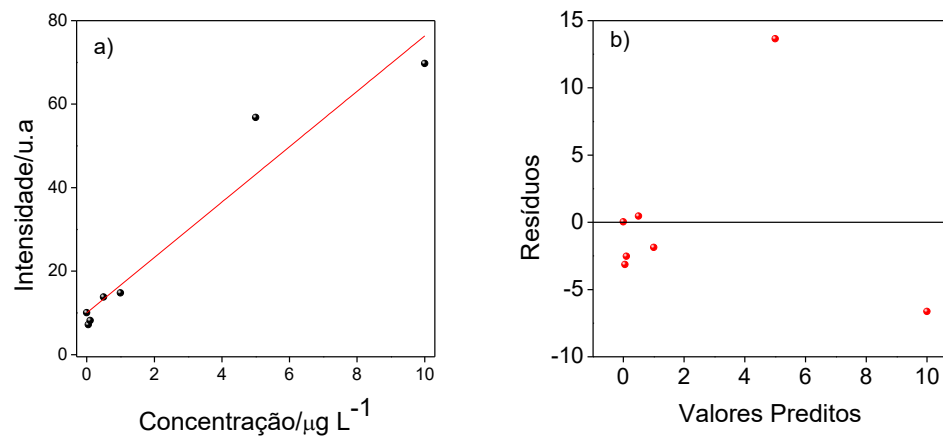
**Figura A2.** (a) curva analítica do ferro (0 a 10 mg L<sup>-1</sup>) obtida por ICP-OES, em  $\lambda = 2382$  nm. (b) Gráfico de resíduos.

## Anexo 2. Análise de ferro e cobalto por ICP-MS

Antes das análises de ferro e cobalto por ICP-MS, curvas analíticas foram construídas. A curva analítica para o cobalto está representada na Fig. A3(a) e para o ferro está representada na Fig. A4(a). O ajuste foi avaliado pelo coeficiente de determinação para o cobalto ( $R^2 = 0,9414$ ) e para o ferro ( $R^2 = 0,9261$ ), mostrando uma relação linear positiva. Nas Figuras A.3(b) e A.4(b) podem ser vistos os gráficos de resíduos de cobalto e ferro respectivamente. Pode-se observar que os pontos se encontram aleatoriamente distribuídos ao redor de zero. O limite de detecção para o cobalto foi de  $1,29 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto o limite de quantificação foi de  $4,31 \mu\text{g L}^{-1}$ . O limite de detecção para o ferro foi de  $1,46 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto o limite de quantificação foi de  $4,87 \mu\text{g L}^{-1}$ .



**Figura A.3.** Curva analítica cobalto(a) curva analítica do cobalto (0 a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) obtida por ICP-MS,  $\text{Co} = 59$ . (b) Gráfico de resíduos.



**Figura A.4** Curva analítica ferro **(a)** curva analítica do ferro (0 a 10 µg L<sup>-1</sup>) obtida por ICP-MS, Fe= 56. **(b)** Gráfico de resíduos.