

**CENTRO UNIVERSITÁRIO DE MARINGÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS LIMPAS**

**ANDRESSA JENIFER RUBIO LUCIANO**

**COMPÓSITO MAGNÉTICO DE AREIA, FERRITA DE  
MANGANÊS E GRAFENO PARA DEGRADAÇÃO  
FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO EM MEIO  
AQUOSO**

**MARINGÁ**  
**2020**

ANDRESSA JENIFER RUBIO LUCIANO

**COMPÓSITO MAGNÉTICO DE AREIA, FERRITA DE  
MANGANÊS E GRAFENO PARA DEGRADAÇÃO  
FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO EM MEIO  
AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas do Centro Universitário de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Limpas.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Natália Ueda Yamaguchi  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Los Angeles P. Lizama

MARINGÁ  
2020

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

L937c      Luciano, Andressa Jenifer Rubio.  
              Compósito magnético de areia, ferrita de manganês e grafeno para degradação fotocatalítica de azul de metileno em meio aquoso / Andressa Jenifer Rubio Luciano.  
              – Maringá-PR: UniCesumar, 2020.  
              98 f. : il. color ; 30 cm.

              Orientadora: Profa. Dra. Natália Ueda Yamaguchi.  
              Coorientadora: Profa. Dra. Maria de Los Angeles P. Lizama.  
              Dissertação (mestrado) – Universidade Cesumar - UniCesumar, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, 2020.

              1. Corantes. 2. Nanocompósitos. 3. Reciclagem magnética. 4. Tratamento de água.  
I. Título.

CDD – 628.35  
CDD 22.ed

Leila Nascimento – Bibliotecária – CRB 9/1722  
Biblioteca Central UniCesumar

Ficha catalográfica elaborada de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**ANDRESSA JENIFER RUBIO LUCIANO**

**Compósito magnético de areia, ferrita de manganês e grafeno para degradação fotocatalítica de azul de metileno em meio aquoso**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas do Centro Universitário de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Limpas pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

**COMISSÃO JULGADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Natália Ueda Yamaguchi  
Centro Universitário de Maringá (Presidente)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciana Cristina Soto Herek Rezende  
Centro Universitário de Maringá

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosângela Bergamasco  
Universidade Estadual de Maringá

Aprovada em: 19 de fevereiro de 2020

Dedico esta dissertação à minha avó Danil, a qual sonhou comigo meus sonhos e me incentivou todos os dias.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pelas oportunidades concedidas e pela saúde e disposição para desfrutá-las, por me dar forças para continuar e ser meu refúgio nos dias mais difíceis.

À minha mãe Patrícia Andrea Amaral, por todas as orações, preocupação, paciência, por sempre me ouvir e sempre me apoiar.

Ao meu esposo Miguel Luciano Neto, pela paciência, incentivo e maneira única de caminhar ao meu lado em todos os momentos.

À minha avó Danil Agar Rocha Rubio, por todas as orações, incentivo e confiança.

À minha família no geral, pelo amor e carinho e apoio durante todos os momentos da minha vida.

À minha orientadora Natália Ueda Yamaguchi, pela oportunidade concedida, orientação, conhecimentos, paciência e amizade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior (CAPES) e ao Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação (ICETI, Unicesumar) pelo apoio financeiro.

À todos os professores da Unicesumar que me cederam ensinamentos e apoio ao longo desse mestrado.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Os nanomateriais magnéticos à base de ferro são considerados catalisadores promissores para várias reações catalíticas e podem ser recuperados convenientemente por um campo magnético externo. Fotocatalisadores altamente eficientes na decomposição do azul de metileno (AZ) e facilmente separáveis com resposta à luz visível, foram sintetizados utilizando nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  suportados em areia e grafeno (AMG), resultando em um fotocatalisador magneticamente separável e reciclável. AMG foi preparada por uma metodologia solvotérmica usando areia comercial, óxido de grafeno (OG) e íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ) como materiais de precursores. O fotocatalisador foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-x (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise de potencial zeta. Os resultados indicaram que o grafeno, em forma de nanofolhas foi incorporado com sucesso na superfície da areia, e microesferas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  com tamanho uniforme com cerca de 200 nm, foram depositadas de forma dispersa com sucesso nas nanofolhas de grafeno e superfície da areia. A atividade de degradação fotocatalítica do AZ sob irradiação por luz visível foi avaliada em diferentes condições de reação, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dosagem de catalisador e pH. O uso do compósito AMG como fotocatalisador heterogêneo obteve uma degradação de 100% por irradiação de luz visível de solução de AZ  $10 \text{ mg L}^{-1}$  a pH natural (pH 7,65) na presença de 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 180 min de contato. Nas experiências de fotodegradação cíclica, o desempenho da AMG manteve-se estável e praticamente inalterado no que diz respeito à sua eficiência após cinco ensaios. Assim, esta investigação forneceu uma estratégia promissora para a concepção de fotocatalisadores eficientes e magneticamente recicláveis para descontaminação de águas residuais contendo corantes sob luz visível.

**Palavras-chave:** Corantes; Nanocompósitos; Reciclagem magnética; Tratamento de água.

## ABSTRACT

Iron-based magnetic nanomaterials are considered promising catalysts for various catalytic reactions and can be recovered conveniently by an external magnetic field. Highly efficient methylene blue (AZ) decomposition photocatalysts that are easily separable with visible light response were synthesized using sand and graphene (AMG) supported  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, resulting in a magnetically separable and recyclable photocatalyst. AMG was prepared by a solvothermal methodology using commercial sand, graphene oxide (OG) and metallic ions ( $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ) as precursor materials. The photocatalyst was characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (MET), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and zeta potential analysis. The results indicated that the nanofold-shaped graphene was successfully incorporated into the sand surface, and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  microspheres with a uniform size of about 200 nm were successfully deposited in the graphene nanofolds and sand surface. The photocatalytic degradation activity of AZ under visible light irradiation was evaluated under different reaction conditions,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, catalyst dosage and pH. The use of AMG composite as a heterogeneous photocatalyst obtained a 100% degradation by visible light irradiation of AZ solution  $10 \text{ mg L}^{-1}$  at natural pH (pH 7.65) in the presence of 5 mL of  $\text{H}_2\text{O}_2$  per 180 min contact. In the cyclic photodegradation experiments, the performance of AMG remained stable and practically unchanged with respect to its efficiency after five tests. Thus, this research provided a promising strategy for designing efficient and magnetically recyclable photocatalysts for decontamination of wastewater containing dyes under visible light.

**Keywords:** Dyes; Magnetic recovery; Nanocomposites; Water treatment.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura I - Estrutura química do OG .....	20
Figura II - Estrutura química do OGR. ....	20
<b>Figura 1</b> - Esquema do processo de síntese dos fotocatalisadores AG, AM e AMG. ....	41
<b>Figura 2</b> - Micrografias de MEV de amostras de (A) areia, (B) AM, (C) AG, (D) AMG, e micrografias de MET de amostras de (E) OG e (F) AMG. ....	44
<b>Figura 3</b> - Espectros de DRX: (A) OG, (B) $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , (C) areia, (D) AG, (E) AM e (F) AMG.....	46
<b>Figura 4</b> - Espectros FTIR de amostras de OG, areia, AG, $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , AM e AMG.....	48
<b>Figura 5</b> - Potencial Zeta de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , OG, areia, AM, AG e AMG. ....	49
<b>Figura 6</b> - Degradação fotocatalítica de AZ em diferentes sistemas catalíticos AM, AG e AMG. Condições de reação: concentração de AZ = $10 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ = 5 mL, carga de catalisador = $0,25 \text{ g L}^{-1}$ , pH natural = 7,65.....	50
<b>Figura 7</b> - Degradação fotocatalítica de AZ na presença e ausência de luz solar e $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições de reação: concentração de AZ = $10 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ = 5 mL, carga de catalisador = $0,25 \text{ g L}^{-1}$ , pH natural = 7,65.....	51
<b>Figura 8</b> - Degradação fotocatalítica de AZ com diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições de reação: concentração de AZ = $10 \text{ mg L}^{-1}$ , carga de catalisador = $0,25 \text{ g L}^{-1}$ , catalizador= AMG, pH natural = 7,65, $\text{H}_2\text{O}_2$ = 1 a 10 mL.....	53
<b>Figura 9</b> - Degradação fotocatalítica de AZ com diferentes massas de catalisador. Condições de reação: concentração de AZ = $10 \text{ mg L}^{-1}$ , catalizador= AMG, $\text{H}_2\text{O}_2$ = 5 mL, pH natural = 7,65. ....	53
<b>Figura 10</b> - Degradação fotocatalítica de AZ, sob diferentes pH. Condições de reação: concentração de AZ = $10 \text{ mg L}^{-1}$ , catalizador= AMG, carga de catalisador = $0,25 \text{ g L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ = 5 mL. ....	55
<b>Figura 11</b> - Desempenho de reciclagem de AMG na degradação fotocatalítica de AZ. As condições de reação: AZ = concentração de $10 \text{ mg L}^{-1}$ , catalizador= AMG, carga de catalisador = $0,25 \text{ g L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ = 5 mL, sob um pH natural. ....	57
<b>Figura 12</b> - Ilustração do mecanismo proposto para degradação fotocatalítica do AZ pelo AMG em presença de $\text{H}_2\text{O}_2$ sob irradiação de luz visível. ....	60

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AM – Areia magnética

AMG – Areia magnética e grafeno

AG – Areia com óxido de grafeno

AZ – Azul de metileno

BC – banda de condução

BV – banda de valência

C<sub>0</sub> – Concentração inicial de azul de metileno

C<sub>t</sub> – Concentração instantânea de azul de metileno após fotocatalise

E - Eficiência de remoção de azul de metileno

E° - Padrão de redução

DRX – Difractometria de raios-X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-G – Nanopartículas de ferrita de manganês e grafeno

OG – Óxido de grafeno

OGR – Óxido de grafeno reduzido

pH – Potencial hidrogeniônico

PIE – Ponto isoeletrônico

POA - Processos de oxidação avançada

QFOG - Quartzo revestido com ferrita de óxido de grafeno

QT – Quitosana

rGO/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Nanopartículas de ferrita de manganês e óxido de grafeno reduzido

UV – radiação ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1	Objetivo geral.....	13
2.2	Objetivos específicos.....	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>14</b>
3.1	Recursos hídricos .....	14
3.2	Contaminação por corantes.....	15
3.3	Processos oxidativos avançados .....	16
3.3.1	Fotocatálise .....	17
3.4	Grafeno e seus precursores .....	18
3.4.1	Grafeno e tratamento de água.....	21
3.4.2	Grafeno magnético para fotocatalise .....	22
3.4.3	Compósito de areia e grafeno .....	24
<b>4</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>27</b>
<b>5</b>	<b>ARTIGO .....</b>	<b>36</b>
<b>6</b>	<b>NORMAS DO ARTIGO .....</b>	<b>75</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>97</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente industrialização e degradação das fontes naturais de água ocasionam não apenas a menor disponibilidade de água potável, mas também causam inúmeros riscos para a saúde humana e animal (POKHREL et al., 2009).

Entre os mais diversos poluentes, podemos citar os da indústria têxtil, de curtimento de couro, corantes, pesticidas, fármacos, dentre outras, gerando uma grande quantidade de efluentes que são lançados diretamente no meio ambiente, o que representa uma séria preocupação com a saúde humana (GARCÍA et al., 2017; POPA et al., 2017).

Visando reduzir a poluição ambiental, muito esforço tem sido realizado nas últimas décadas (KHETAN et al., 2007). Métodos avançados auxiliados pela nanotecnologia, como filtração por membrana, osmose reversa, fotocatalise heterogênea, ozonização, entre outros, estão sendo amplamente estudados no tratamento e reciclagem de águas residuais (POKHREL et al., 2009).

A fotocatalise apresenta diversas vantagens como ausência de poluição secundária, condições moderadas de reação, baixo consumo de energia e ainda ser considerada uma tecnologia verde (CHEN et al., 2017). Essa tecnologia pode ser realizada por fotocatalisadores não tóxicos, de baixo custo, além de ter boas condições de operações e até mesmo mineralização total do composto orgânico, com a única dependência do fornecimento contínuo de fótons que podem ser ativados com luz solar (ASLAM et al., 2016).

O grafeno e seus precursores têm sido amplamente utilizados, atualmente, para melhorar a atividade fotocatalítica e a estabilidade do fotocatalisador, no tratamento de águas residuais. O grafeno é uma camada única plana de átomos de carbono, fortemente compactada na estrutura 2D dispostos em cristal hexagonal de favo de mel e é o bloco mãe de todos os materiais grafiticos (GHANY et al., 2017; SHANDILYA et al., 2018).

Apesar do grande potencial, há preocupações relativas à aplicação de nanomateriais no tratamento de água e efluentes, principalmente no tocante à toxicidade do pós-tratamento da água, baixa eficiência e custo da produção em massa. A rentabilidade, a alta atividade, a não toxicidade e a estabilidade em relação ao uso contínuo são as principais exigências em nanomateriais de engenharia para tratamento de água (PARVATHI et al., 2015).

Diversas formas do carbono podem ser adsorventes versáteis, sendo amplamente utilizados na remoção de vários poluentes em soluções aquosas (DEMIRBAS, 2009; GOYAL

et al., 2009; ZABIHI et al., 2009). Essas formas e seus compósitos têm sido investigados para melhorar a eficácia da adsorção, como o carvão e o antracito (MORADI et al., 2016). O grafeno, o último membro da família do carbono, é considerado um dos materiais mais interessantes deste século. Pois, assim como seus compósitos, oferecem utilidade em várias aplicações, devido à sua estrutura de natureza bidimensional e sua estrutura peculiar (GAUTAM et al., 2016).

Uma das aplicações mais importantes e amplamente utilizadas do carbono está na remediação ambiental. Características como grande área específica e presença de grupos funcionais superficiais tornam as folhas de grafeno e seus compósitos candidatos atraentes para purificação de água. No entanto, o uso de grafeno e seus compósitos para aplicações em grande escala para a purificação de água é limitado, principalmente devido à dificuldade na síntese em grande escala (STANKOVICH et al., 2007). Dentre os aspectos limitantes para a aplicação de tais compósitos na purificação de água estão a dificuldade de separação sólido-líquido e o reaproveitamento via reciclagem pós-tratamento, além disso, processos laboriosos como centrifugação de alta velocidade, filtração de membrana ou separação magnética podem não ser práticos para os usuários finais (SREEPRASAD et al., 2013).

Considerando a dificuldade prática da utilização de grafeno e seus compósitos na purificação da água, o presente trabalho propôs uma metodologia simples para imobilizar grafeno, nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês em um suporte de baixo custo e inerte, a areia, resultando no compósito areia magnética e grafeno (AMG). Sua aplicabilidade foi verificada por meio de ensaios de adsorção em batelada para a degradação fotocatalítica de azul de metileno (AZ) utilizando a luz solar. Parâmetros como pH, massa de catalisador e volume de  $H_2O_2$  utilizado, foram otimizados a fim de avaliar sua eficiência e desenvolver processos mais sustentáveis.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Sintetizar um fotocatalisador eficiente e magneticamente reciclável de areia, ferrita de manganês e grafeno a fim de avaliar a capacidade de degradação fotocatalítica do azul de metileno sob luz visível.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar o óxido de grafeno (OG)
- Sintetizar os fotocatalisadores areia e grafeno (AG), areia magnética (AM) e areia magnética e grafeno (AMG).
- Caracterizar os compósitos sintetizados.
- Avaliar as condições ótimas de operação de adsorção de azul de metileno (AZ) e degradação fotocatalítica em sistema em batelada quanto ao tipo de compósito sintetizados, pH, massa de catalisador e volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizado.
- Avaliar a reutilização do compósito e o reciclo da degradação fotocatalítica.

### **3 REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1 Recursos hídricos**

A qualidade da água adequada é essencial para o desenvolvimento econômico e social, a saúde humana e o ecossistema, porém devido ao crescimento das populações e degradação dos ambientes naturais como, secas, mudanças climáticas e outros, a água segura se tornou um recurso competitivo e o abastecimento suficiente se tornando a cada vez mais desafiador (SINGH et al., 2018; TUNDISI et al., 2015).

A contaminação dos ecossistemas aquáticos é considerada uma das principais ameaças à biodiversidade global de água doce (SANTOS et al., 2017), assim o lançamento de substâncias vindas das indústrias e o escoamento da agricultura (fontes pontuais e difusas) são questões de grande preocupação. Preferir o uso de substâncias menos tóxicas, reduzindo ou substituindo o uso de compostos tóxicos também são necessárias nessas, produzindo menos poluições atividades (SOUSA et al., 2018). O gerenciamento seguro de águas residuais também pode contribuir na proteção dos nossos ecossistemas e nos fornecer energia, nutrientes e outros materiais recuperáveis (UNESCO, 2017). Os efluentes podem chegar às águas receptoras por meio de esgotos de águas pluviais mesmo em sistemas de efluentes isolados, as principais razões para isso são conexões cruzadas, conexões ilícitas, transbordamentos e vazamentos através de tubulações quebradas (PANASIUK et al., 2015).

A disponibilidade de água segura e suficiente está intrinsecamente ligada ao gerenciamento da água residual. O aumento da quantidade de esgoto não tratado, combinado com o escoamento agrícola e a descarga industrial, degrada a qualidade da água em todo o mundo. Cerca de 80% das águas residuais globais são lançadas ao ecossistema sem serem tratadas ou reutilizadas, contribuindo para uma situação em que, cerca de, 1,8 mil milhões de pessoas usam fontes de água contaminadas com fezes, colocando em risco a contração de doenças. Estima-se que 80% do total de águas residuais serviços industriais e municipais são liberados para o meio ambiente sem tratamento prévio, resultando em uma deterioração crescente da qualidade geral da água com impactos prejudicial para a saúde humana e os ecossistemas (UNESCO, 2017).

A poluição das águas é uma problemática global de saúde e meio ambiente, a qual afeta todas as formas de vida. O tratamento de água poluída por corantes, metais pesados e produtos farmacêuticos é um grande desafio para os operadores de instalações de tratamento

de águas residuais (YU et al., 2018).

### 3.2 Contaminação por corantes

Diversos corantes são utilizados nas indústrias têxteis, cosmética, de fabricação de papel e alimentícia. Em razão à sua toxicidade, alta solubilidade na água e baixa taxa de degradabilidade, estes corantes, principalmente os corantes têxteis, são considerados perigosos (PEIXOTO et al., 2013). Eles são substâncias capazes de colorir de forma irreversível quando adsorvidos nas superfícies de materiais, apresentam absorção na região do visível do espectro, isto é entre 400 nm e 700 nm (CHEQUER et al., 2013).

A contaminação nos corpos d'água influencia negativamente o ambiente aquático e a saúde da comunidade. A presença de corantes sintéticos nos efluentes também é uma preocupação global para o meio ambiente devido à sua toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade. Esses contaminantes orgânicos têm baixa biodegradabilidade, mas alta estabilidade em relação aos tratamentos fotoquímicos devido às suas complexas estruturas aromáticas (INYANG et al., 2014).

O descarte direto de efluentes com elevado índice de coloração ocasiona a alteração na qualidade da luz que penetra nas camadas mais profundas dos corpos hídricos, assim, alterando as condições da biota aquática, reduzindo a transparência da água e a penetração da luz solar, o que pode influenciar na atividade fotossintética e no regime de solubilidade dos gases principalmente próximos às regiões de descarga (SOUZA et al., 2005).

A presença de pequenas quantidades de corante ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) realiza a produção de cor na água, podendo afetar a captação de luz para os organismos aquáticos e a solubilidade de gases em corpos hídricos (BANAT et al., 1996). Dessa forma, a poluição dos corpos hídricos causada por corantes pode se tornar um problema de saúde pública que afeta seriamente o meio ambiente, devido à persistência dos corantes na natureza e à sua não-biodegradabilidade (ZEB et al., 2008).

O azul de metileno (AZ) é um dos corantes catiônicos mais utilizados nas indústrias têxteis, de papel, poliésteres, nylons, e também em materiais biológicos. Ele é um composto aromático heterocíclico, pertencente à família das fenotiazinas. Estima-se que entre 1-15% do seu uso é perdido durante o processo de tingimento e consequentemente lançado no meio ambiente. Apesar de não ser considerado muito perigoso o AZ pode causar alguns efeitos



colaterais como: náuseas, vômitos, queimaduras nos olhos de humanos e animais, confusão mental, quadriplegia, dentre outras (ALI et al., 2016; THEYDAN et al., 2012)

Existe uma variedade de tratamentos para eliminar os corantes têxteis provindos dos efluentes industriais e despejados no curso d'água como biosorção com grãos de mucuna (SHOOTO et al., 2020), adsorção (RAHMANI et al., 2020), descoloração por microrganismos (NALLAPAN MANIYAM et al., 2020), precipitação química (LIU et al., 2020), sistemas eletrolíticos e de adsorção (FADILLAH et al., 2019), sistemas fotoeletrocatalítico (WU et al., 2019), oxidação eletroquímica (CHENNAH et al., 2019), fotocatalise (KUSIAK-NEJMAN et al., 2019) entre outros.

### **3.3 Processos oxidativos avançados**

Os estudos denominados processos de oxidação avançada (POA) vêm aumentando nessas últimas décadas devido às técnicas convencionais não terem uma degradação eficiente e por serem não destrutivas, causando uma poluição secundária. Eles removem o principal fator indesejável para o processo de reuso do efluente, ou seja, remoção da cor, por serem eficientes na destruição das estruturas cromóforas dos corantes (GUPTA et al., 2012). Os POA tem se destacado entre os processos de tratamento de efluentes, devido a sua alta eficiência de degradação de inúmeros compostos orgânicos, cujos não degradados pelos processos convencionais até então.

Se comparados a métodos convencionais, a exemplo de tratamentos biológicos e físico-químicos, que muitas vezes apenas transferem a contaminação de uma fase para outra, ou são processos que podem apresentar um maior custo, e utilização de substâncias orgânicas tóxicas ou não biodegradáveis (ETAIW et al., 2012)

O desenvolvimento dos POA utilizando a fotólise com ultravioleta (UV), capaz de degradar totalmente uma grande variedade de compostos recalcitrantes e perigosos, teve um forte impacto no progresso da tecnologia associada à fotoquímica (DALPONTE et al., 2016).

Os POA têm como definição os processos baseados na formação do radical hidroxila (OH), o qual é altamente oxidante (GAYA et al., 2008). Segundo (DALPONTE et al., 2016), trata-se de um processo que possui elevado poder de oxidar e capaz de promover a total degradação de inúmeros compostos orgânicos a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos, portanto, possui alto potencial padrão de redução.

Esses radicais contêm o mais alto potencial padrão de redução ( $E^\circ$ ), em relação a outros oxidantes que dependendo das condições operacionais leva a mineralização de ampla faixa de espécies orgânicas em efluentes. São responsáveis por aumentar a biodegradabilidade e, ao mesmo tempo, diminuir a toxicidade dos efluentes tratados. Apresentando outras vantagens, o radical hidroxila pode degradar praticamente todas as substâncias orgânicas e não introduzirem quaisquer átomos estranhos na matriz de água (ORTIZ et al., 2015); (ARAÚJO et al., 2016).

Pode-se ter os sistemas homogêneos e heterogêneos, o qual o primeiro não existe um catalisador sólido, obtendo a degradação do contaminante orgânico por dois mecanismos: a fotólise direta com UV, onde a luz é a única fonte de degradação do poluente, ou em conjunto com  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ; e a geração de radical hidroxila, a qual ocorre devido a presença de oxidantes fortes, como  $H_2O_2$  e  $O_3$ , combinados ou não com a radiação, ela tem alto poder oxidante e responsável pela oxidação dos compostos orgânicos, contudo possui vida curta. São chamados de processos heterogêneos os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos, ou seja, constituem uma fase separada dos reagentes e produtos, ao mesmo tempo os demais são chamados homogêneos, e os radicais hidroxila são gerados com ou sem o uso de irradiação ultravioleta (TEIXEIRA et al., 2004)..

### 3.3.1 Fotocatálise

A fotocatálise é um POA e é definida como “a mudança da velocidade de uma reação química ou sua iniciação sob luz UV, visível ou infravermelha, na presença de uma substância (fotocatalisador) que absorve luz e é envolvido nas transformações químicas dos participantes da reação” (IUPAC, 2006).

A fotocatálise heterogênea foi primeiramente demonstrada no início dos anos 70 em um trabalho de Fujishima e Honda (1972) a qual foi descrita a oxidação da água em suspensão de  $TiO_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

Ela é considerada uma tecnologia verde, apresentando vantagens como ausência de poluição secundária, condições moderadas de reação e baixo consumo de energia (CHEN et al., 2017). Essa tecnologia pode ser realizada por fotocatalisadores não tóxicos, de baixo custo, além de ter boas condições de operações e até mesmo mineralização total do composto orgânico, com a única dependência do fornecimento contínuo de fótons que podem ser

ativados com luz solar (ASLAM et al., 2016).

A possibilidade da utilização da luz solar para ativação do semicondutor é uma das grandes vantagens da fotocatalise heterogênea, sendo uma alternativa atrativa do ponto de vista da sustentabilidade. Além disso, ela também permite o reuso do catalisador, o que minimiza o uso do material, e, conseqüentemente, o custo do tratamento. Adicionalmente, a fotodegradação de poluentes presentes em águas residuais é um processo economicamente viável, eficiente e ecológico (PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2012)

Esse comportamento dos fotocatalisadores heterogêneos é possível através da configuração eletrônica desses materiais onde uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, podem, a partir de uma quantidade de energia (*bandgap*), promover um elétron da banda de valência para a banda de condução (WU et al., 2015), de modo que, desta forma, tem-se uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência e um elétron ( $e^-$ ) na banda de condução (FRUNZA et al., 2018). Esse elétron e essa lacuna portadores de cargas podem, em um intervalo pequeno antes de recombinarem-se, tornam-se espécies doadoras ou receptoras de elétrons, possibilitando a reação redox (MOURÃO et al., 2009), causando a degradação de poluentes orgânicos em efluentes e decomposição de compostos orgânicos voláteis (CHEN et al., 2017). Dessa forma, maiores faixas de absorção da luz e semicondutores com menores taxas de recombinação de pares fotoexcitados favorecem a fotocatalise (SHEN et al., 2013).

Este contexto de catalisadores heterogêneos está intimamente relacionado a princípios da química verde, reduzindo ou eliminando o uso e geração de substâncias perigosas, uma vez que utiliza a eficiência energética, através do uso da luz solar, e conseqüentemente diminui o consumo energético nos processos químicos, reduzindo os impactos ambientais e econômicos; busca a utilização de fontes renováveis, como o sol, e faz uso da catálise, mostrando que os reagentes catalíticos são altamente seletivos, eficazes e possibilitam o seu reuso (ÇELIK et al., 2017).

### 3.4 Grafeno e seus precursores

O grafeno é formado por uma monocamada plana de átomos de carbono, com espessura de apenas um átomo em uma estrutura cristalina hexagonal. Sua estrutura eletrônica resulta em propriedades que traduzem uma resistência mecânica superior a do aço, mobilidade eletrônica maior que o silício, condutividade térmica mais alta que o cobre, área superficial

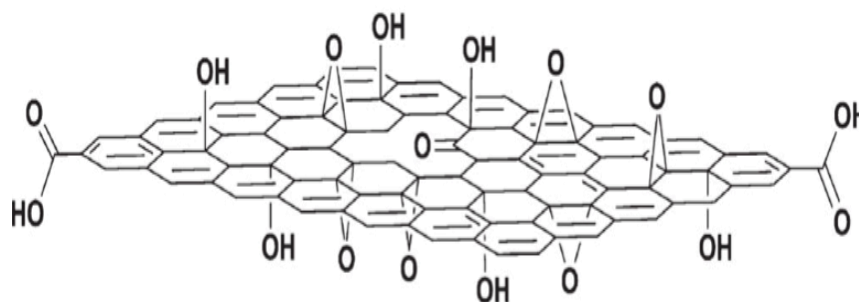
maior que a observada para o grafite e ainda um material mais leve que tantos outros, podendo ser utilizado nos mais variados sistemas que abrangem desde dispositivos eletrônicos a células de energia solar, em razão das suas excelentes propriedades físico-química, mecânica, térmica, elétrica e óptica. Por suas diferentes propriedades, vem despertado interesse em diversas áreas do conhecimento (VIEIRA SEGUNDO et al., 2016).

O grafeno pode ser obtido em quantidades significativas e produzido em diversificadas formas utilizando processos mecânicos e químicos simples (COMPTON et al., 2010). Ele é produzido utilizando-se uma fonte de carbono, e o grafite é a fonte mais abundante e de baixo custo para obtenção do mesmo (SILVA et al., 2013).

Dentre as principais rotas de obtenção do grafeno incluem duas principais abordagens, *top-down* e *bottom-up*. Os métodos *top-down* envolve a separação das camadas empilhadas de grafite para produzir folhas de grafeno individuais ou pequenos empilhamentos, enquanto que os métodos *bottom-up* sintetizam o grafeno a partir de átomos simples de carbono, como metano e etanol (CHUA et al., 2014; EDWARDS et al., 2013).

O método mais utilizado para a produção do óxido de grafite é a partir do método de Hummers (HUMMERS et al., 1958), o qual envolve a esfoliação química, ou oxidação, do grafite utilizando ácidos ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) seguido de metais alcalinos ( $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaNO}_3$ ), distanciando as camadas do grafite e enfraquecimento das forças de van der Waals entre as camadas. Posteriormente, o óxido de grafite é disperso em água e submetido à sonicação ou cisalhamento, resultando em folhas individuais de OG distanciadas. Os grupos funcionais introduzidos pela oxidação da grafite auxiliam a dispersar e estabilizar o OG na água (SINGH et al., 2011).

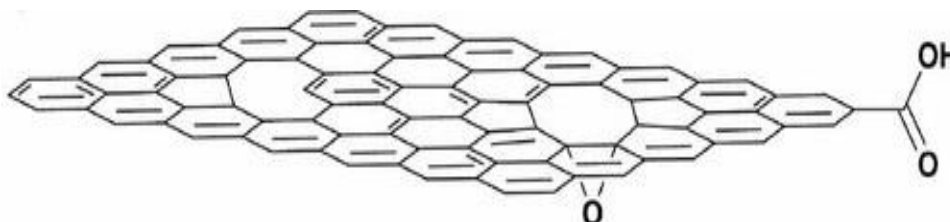
O OG são estruturas derivadas do grafeno, o qual tem sido o material de grande interesse das pesquisas atuais devido aos seus atributos particulares. Em contraste com o grafeno, o OG possui uma área de superfície específica enorme com o valor teórico de  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  (LENG et al., 2012), com o plano basal da folha com agrupamentos hidroxila e epóxi, e os grupos carbonilas presente nas bordas (COMPTON et al., 2010) (Figura I). Sua estrutura adota um caráter anfifílico, sendo com as bordas predominantemente hidrofílicas e seu plano basal predominantemente hidrofóbico, dispersando-se em água (SHAH et al., 2015).



**Figura I** - Estrutura química do OG

Fonte: COMPTON et al. (2010)

Com a redução de OG, alguns dos grupos funcionais de oxigênio permanecem na superfície e nas bordas do grafeno mesmo após a redução, e ainda podem-se produzir com mais facilidade grandes quantidades de óxido de grafeno reduzido (OGR), ou grafeno, apresentando grandes oportunidades para produção de materiais a base de grafeno (Figura II). Tanto o grafeno como o OG podem ser processados em uma ampla variedade de novos materiais com características morfológicas distintas, onde as nanofolhas carbonáceas podem servir como o único componente, como em papéis e filmes finos, ou como enchimentos em polímeros e/ou nanocompósitos inorgânicos (COMPTON et al., 2010).



**Figura II** - Estrutura química do OGR.

Fonte: COMPTON et al. (2010)

O grafeno é considerado um dos materiais mais interessantes deste século, pois ele e seus derivados oferecem utilidade em várias aplicações, devido à sua estrutura de natureza bidimensional e sua estrutura peculiar (GAUTAM et al., 2016). Dentre elas, estão as aplicações para o tratamento de água e efluentes.

### 3.4.1 *Grafeno e tratamento de água*

Uma tecnologia de processamento importante para muitas operações de tratamento de águas residuais industriais e atividades de remediação ambiental é a utilização de materiais à base de carbono para decontaminação, pois são eficientes na remoção de contaminantes prejudiciais, tais como corantes orgânicos, que frequentemente resistem à degradação em meios aquosos (SHAM et al., 2018).

Compósitos à base de grafeno estão sendo amplamente estudados como adsorventes da próxima geração em processos de tratamento de águas e efluentes (ERSAN et al., 2017), incluindo grafeno, OG, OGR e nanocompósitos, devido às suas propriedades físico-químicas únicas como variabilidade estrutural, resistência química, baixa densidade e a possibilidade de grandes fabricações de escala e sua afinidade com diferentes classes de contaminantes orgânicos (SHAM et al., 2018).

A área específica extremamente alta, baixa citotoxicidade, estrutura eletrônica e propriedades químicas ajustáveis do grafeno e seus materiais relacionados torna-os extremamente atraentes para o uso como adsorventes para aplicações de descontaminação ambiental (MALIYEKKAL et al., 2013). Além disso, existem estudos sobre as propriedades bactericidas do grafeno e OG, e resultados indicam que ambos são antibacterianos (HU et al., 2010; PINTO et al., 2013).

O OG é um importante precursor do grafeno, e a sua forma altamente oxidativa do grafeno obtido por esfoliação química do grafite. Assim como o grafeno, o OG tem atraído considerável atenção para aplicações de adsorção devido a sua área específica e funcionalidades contidas na superfície com grupos oxigenados e alta solubilidade (LI et al., 2008; PARK et al., 2009). Vários estudos estão sendo realizados para a remoção de contaminantes utilizando o grafeno como: corantes orgânicos (ZHANG et al., 2011), AZ (JIANG et al., 2017; SHARIF et al., 2017), poluentes orgânicos (OJHA et al., 2017), antibióticos (YU et al., 2018), metais pesados (CUI et al., 2015), cianotoxinas (PAVAGADHI et al., 2013), entre outros.

Os grupos funcionais contendo oxigênio ajudam a ligação de íons metálicos e de compostos orgânicos carregados positivamente através da coordenação e interação eletrostática (CHEN et al., 2013). A adsorção de OGR também vem sendo estudada e provada por ser um material efetivo e de baixo custo para purificação de água em economias emergentes (LI et al., 2012; MALIYEKKAL et al., 2013; RAMESHA et al., 2011; ZHAO et

al., 2011).

### 3.4.2 *Grafeno magnético para fotocatalise*

Atualmente, o grafeno e seus análogos têm sido amplamente utilizados para melhorar a atividade fotocatalítica e a estabilidade do fotocatalisador no tratamento de águas residuais. A introdução de ferritas magnéticas em nanomateriais da família do grafeno para formar nanocompósitos pode trazer vários benefícios, tais como, inibição da aglomeração de partículas, área de superfície ativa aprimorada e separação magnética mais fácil para reutilização, tornando os compósitos de grafeno magnético potenciais materiais altamente eficientes e ecológicos (PARK et al., 2019).

Muitos contaminantes são resistentes ao processamento de tratamento convencional, como estratégias simples de descontaminação da água física, química e biológica. Esta questão levou a uma recente onda de interesse de pesquisa no desenvolvimento de novos nano adsorventes e/ou fotocatalisadores carbonáceos usando fontes de energia verde (por exemplo, luz solar) para tratamento avançado de água (PARK et al., 2018; WANG et al., 2017a; XIONG et al., 2018; ZHOU et al., 2019).

As ferritas têm despertado grande interesse devido às suas notáveis propriedades magnéticas, catalíticas e elétricas que são potencialmente úteis para diversas aplicações práticas (BAO et al., 2007). Isto ocorre, pois, após o uso dos nanomateriais da família do grafeno para o tratamento de água e efluentes, são necessários laboriosos processos de separações sólido/líquido tais como centrifugação ou filtração por membrana para recuperar ou reutilizá-los a partir de soluções aquosas (DENG et al., 2010). Para resolver esses problemas, as ferritas podem ser incorporadas como material principal nos nanomateriais da família de grafeno (DOM et al., 2011).

A remoção de contaminantes orgânicos de soluções aquosas pelas rotas de degradação fotocatalítica é uma das principais áreas de aplicação dos compósitos de grafeno e ferritas. Os grafeno magnético pode melhorar o desempenho da degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos, mantendo-se quimicamente estável em uma ampla gama de condições ambientais. Além disso, a presença de ferritas nos compósitos facilita o processo de separação do sistema de reação e aumenta a capacidade de reutilização (ANJUM et al., 2019).

Vários estudos sobre a fotocatalise utilizando o grafeno e nanopartículas magnéticas como fotocatalisador foram realizados. O processo de adsorção em grafeno magnético afeta

fortemente a degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos sob irradiação de luz visível (FU et al., 2012b). He et al. (2015) relataram o desempenho de degradação fotocatalítica de OGR/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> atingindo remoções superiores a 93% para o corante AZ sob irradiação de luz visível. Liang et al. (2018) relataram resultados semelhantes, onde OGR/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> exibiram desempenho fotocatalítico de 99% sob iluminação de luz visível também para o corante AZ. Seu resultado foi atribuído à adsorção favorável de AZ nos grupos superficiais carregados negativamente de OGR com atração eletrostática. Hu et al. (2015) mostraram que o Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Ag/OGR, com sua maior área superficial e maior densidade de sítios ativos no OGR, promoveu a transferência de massa de moléculas de AZ dissolvidas para aumentar a capacidade física. capacidade de adsorção (em até 50%) na condição escura. A degradação rápida e melhorada do AZ ocorreu mais tarde, na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20 mM), sob irradiação de luz visível. Hosseini et al. (2017) também confirmaram que a adsorção de AZ é um fator chave para melhorar a atividade fotocatalítica. Eles mostraram que aproximadamente todas as moléculas de corante AZ foram adsorvidas em AgFeO<sub>2</sub>-G devido à estrutura aromática do sistema à base de grafeno. Como resultado, praticamente do o corante AZ (> 96%) foi degradado foto-cataliticamente em 40 minutos sob iluminação de luz visível.

Promissores estudos recentes demonstrem que a combinação de grafeno com nanomateriais, tais como nanopartículas, formando estruturas híbridas grafeno-nanopartículas, oferecem várias propriedades e funções físico-químicas únicas adicionais altamente desejáveis e marcadamente vantajosas para o tratamento de água e efluentes quando comparado ao uso de qualquer um dos materiais isoladamente (TJOA et al., 2011).

Entretanto, o tamanho reduzido, as interações magnéticas e aglomeração de ferritas de tamanhos nanométricos podem dificultar a recuperação dos compósitos durante o processo de purificação de água em larga escala (PRIYA et al., 2016). Além disso, a adsorção preliminar do poluente da fase aquosa também é altamente necessária para reações eficientes de fotodegradação que ocorram na superfície do fotocatalisador (RAIZADA et al., 2016). Essas questões levaram ao desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos suportados, envolvendo a imobilização de partículas de óxido de metal nanosizadas em materiais de suporte apropriados. Os materiais de suporte devem ter estabilidade a longo prazo e suportar o ataque do radical oxidativo durante a exposição à luz (GAUTAM et al., 2016; ZHU et al., 2010).



### 3.4.3 *Compósito de areia e grafeno*

O custo é um critério crítico na aplicação de materiais baseados em OG. Desenvolver um material a base de grafeno mais barato, mais eficiente e sustentável é desejável para o tratamento de água e efluentes. Recentemente, pesquisadores relataram que a areia grossa revestida com OG pode servir como material eficaz e de baixo custo para purificação de água (DING et al., 2014; FERIANCIKOVA et al., 2012; GAO et al., 2011; GAUTAM et al., 2016; HOU et al., 2015; LIU et al., 2018; MORADI et al., 2016; PARVATHI et al., 2015; PRIYA et al., 2016; SREEPRASAD et al., 2013; SREEPRASAD et al., 2011; YANG et al., 2015).

Um dos trabalhos pioneiros no revestimento de grafeno em substratos de baixo custo foi o desenvolvido por Gao et al. (2011) no qual foi demonstrada a aplicabilidade de imobilizar OGR em areia para utilização em filtros de purificação de água em países emergentes. Neste trabalho, foi avaliada a remoção de íons de mercúrio e corante em filtro de leito fixo com areia imobilizada com grafeno. O material nanoestruturado de areia revestida por OGR obteve remoção de contaminantes 5 vezes maior quando comparado com areia sem revestimento.

Um nanomaterial composto de sílica revestida por grafeno foi desenvolvido por Liu et al. (2013) preparado com OG e sílica tratada com ácido e reduzidos por hidrato de hidrazina em pH 10 (amônia). Utilizou-se um método simples, baseado nos desenvolvimentos de Hummers et al. (1958) e de Stankovich et al. (2007). As técnicas de caracterização comprovaram que a reação foi efetiva no processo de revestimento das partículas de sílica com grafeno. O material desenvolvido proporcionou maiores níveis de adsorção de onze pesticidas organofosforados diferentes quando comparado com outros adsorventes (carbono grafite, carvão ativado, grafeno, sílica), sendo que mais de 80% dos pesticidas testados apresentaram remoções superiores à 95%.

Sreeprasad et al. (2013) também desenvolveram um material à base de areia para imobilizar compostos à base de grafeno, porém utilizando asfalto como precursor de carbono. O material adsorvente foi testado para remoção de corante e pesticida para avaliar a sua aplicação ambiental. Foram realizados estudos de adsorção, e os resultados obtidos indicaram que o material pode ser utilizado para o tratamento de água.

Um compósito de areia de quartzo revestido com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e OG (QFOG) foi preparado e aplicado em sistemas de batelada e coluna para remoção de adsorção de Sb (III). Descobriu-se que Sb (III), assim como As (III) e Hg (II), podem ser efetivamente serem removidos pelo compósito adsorvente desenvolvido, e a adsorção de Sb (III) seguiu a pseudo-primeira ordem

de isoterma de adsorção cinética e Freundlich em lote e modelos de Thomas em estudos de coluna. A capacidade de adsorção de Sb (III) do compósito de areia e OG em coluna é muito maior que a de muitos outros absorventes, como nanotubos de carbono de paredes múltiplas, bentonita e areia revestida com óxido de ferro. A coluna de adsorção esgotada pode ser restaurada com EDTA. Estes fatos podem apoiar a conclusão de que o processo de adsorção baseado no QFOG poderia ser promissor para a remediação de Sb (III), bem como de outras águas contaminadas por metais (YANG et al., 2015).

Num trabalho precedente, hipoclorito de bismuto (BiOCl) de tamanho nanométrico foi imobilizado em composto de areia e grafeno (AG) e quitosana (QT), para constituir um sistema fotocatalítico eficiente para tratamento de águas residuais. O AG foi preparado pela grafitização do açúcar sobre a areia. O processo de nucleação e crescimento com ácido cítrico resultou em nanoplaquetas de BiOCl bem dispersas sobre AG e QT. Os catalisadores suportados foram caracterizados por diferentes técnicas instrumentais. O gap óptico de banda de BiOCl/AG e BiOCl/QT foi verificado em 3,31 e 3,33 eV, respectivamente. Verificou-se que o tamanho de BiOCl/AG e BiOCl/QT era de 50 e 70 nm, respectivamente. A eficiência catalítica de BiOCl/AG e BiOCl/QT foi testada para remoção de ampicilina e oxitetraciclina (OTC). A adsorção de ampicilina e oxitetraciclina seguiu cinética de pseudo-segunda ordem. Ambos BiOCl/AG e BiOCl/QT exibiram atividade fotocatalítica significativa para a mineralização de antibióticos ampicilina e oxitetraciclina sob luz solar. O processo de adsorção e degradação simultânea mostrou maior taxa de degradação de antibióticos. A aplicabilidade do modelo de lei de potência mostrou a natureza complexa do processo de mineralização. Durante o processo adsorção e degradação, ambos os antibióticos foram mineralizados para até as moléculas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_3^-$ . BiOCl/AG e BiOCl/QT exibiram significativa eficiência de reciclagem para 10 ciclos catalíticos em comparação ao BiOCl nativo (PRIYA et al., 2016)

Outra pesquisa interessante foi realizada por pesquisadores que suportaram  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  em um compósito de areia de grafeno e bentonita para ação fotocatalítica de mineralização dos antibióticos ampicilina e oxitetraciclina sob luz solar. O processo de adsorção teve efeito significativo sobre a mineralização dos antibióticos. O material apresentou-se magneticamente recuperável, sendo obtido com eficiência de reciclagem significativa e recuperação rápida por 10 ciclos catalíticos consecutivos (GAUTAM et al., 2016).

Um método verde, simples e de baixo custo foi utilizado para a síntese de areia

revestida de carbono nanoestruturada a partir de açúcar e areia foi desenvolvido por Moradi et al. (2016). A amostra preparada foi utilizada como adsorvente para purificação de água. Utilizou-se violeta de metila como corante catiónico para estudos cinéticos de adsorção e isothermas para determinar o desempenho de remoção do adsorvente. Os resultados indicaram que o adsorvente desenvolvido pode ser eficientemente utilizado para o tratamento de violeta de metila em qualquer pH.

Um recente trabalho desenvolvido por Liu et al. (2018) obteve um material de nanosílica oleofílica super-hidrofóbica por um método de modificação de superfície. Superfícies de areia de quartzo foram tratadas por nanopartículas de sílica oleofílicas superhidrofóbicas obtidas contendo apenas cerca de 0,4% em peso de grupos funcionais orgânicos para alterar sua hidrofilicidade intrínseca a superhidrofobicidade. A areia de quartzo super hidrofóbica resultante exibiu oleofilicidade para utilização em filtro de alto desempenho para separar a mistura óleo-água com uma boa capacidade de reutilização, tornando possível que a película de óleo na superfície da água seja totalmente adsorvida pela areia de quartzo tratada e facilmente separada da água. Os autores concluíram que a areia de quartzo super-hidrofóbica e lipofílica desenvolvida pode ser usada como um filtro custo-efetivo e ambientalmente aceitável para a separação óleo-água na indústria petroquímica.

Por meio de uma revisão extensiva da literatura, é evidente que os nanocompósitos de grafeno podem ser considerados favoráveis na remoção adsorptiva e fotocatalítica de diversos tipos de contaminantes presentes na água. Nota-se ainda que esta área de pesquisa ainda esteja em estágio inicial de desenvolvimento, sendo que o total de trabalhos publicados sobre o tema ainda é pequeno. No entanto, os resultados obtidos são promissores e fornecem novas direções para mais avanços nesta área de interesse crescente (CHOWDHURY et al., 2014).

Com essas informações, entende-se que o grafeno pode ser uma alternativa para o tratamento de água e efluentes, e ainda há necessidade de estudos para novos métodos de tratamento. Este estudo visa sintetizar um compósito de areia magnética e grafeno por um método simples e verde que será testado para a degradação fotocatalítica do corante AZ sob luz solar, visando um tratamento alternativo efetivo para remoção de águas residuais com corantes.

## REFERÊNCIAS

- ALI, A.; AHMED, A.; GAD, A. Chemical and microstructural analyses for heavy metals removal from water media by ceramic membrane filtration. *Water Science and Technology*, v. 75, n. 2, p. 439-450, 2016.
- ANJUM, M.; MIANDAD, R.; WAQAS, M.; GEHANY, F.; BARAKAT, M. A. Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 8, p. 4897-4919, 2019.
- ARAÚJO, K. S. D.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, n., p. 387-401, 2016.
- ASLAM, M.; QAMAR, M. T.; SOOMRO, M. T.; ISMAIL, I. M. I.; SALAH, N.; ALMEELBI, T.; GONDAL, M. A.; HAMEED, A. The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO<sub>2</sub> for the degradation of phenol and its derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, n., p. 391-402, 2016.
- BANAT, I.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*, v. 58, n., p. 217-227, 1996.
- BAO, N.; SHEN, L.; WANG, Y.; PADHAN, P.; GUPTA, A. A facile thermolysis route to monodisperse ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 41, p. 12374-12375, 2007.
- ÇELİK, D.; YILDIRIZ, M. Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 36, p. 23395-23401, 2017.
- CHEN, S.; WU, Y.; LI, G.; WU, J.; MENG, G.; GUO, X.; LIU, Z. A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye. *Applied Clay Science*, v. 136, n., p. 103-111, 2017.
- CHEN, Y.; CHEN, L.; BAI, H.; LI, L. Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 6, p. 1992-2001, 2013.
- CHENNAH, A.; ANFAR, Z.; AMATERZ, E.; TAOUFYQ, A.; BAKIZ, B.; BAZZI, L.; GUINETON, F.; BENLHACHEMI, A. Ultrasound-assisted electro-oxidation of Methylene blue dye using new Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> based electrode prepared by electro-deposition. *Materials Today: Proceedings*, v., n., p., 2019.
- CHEQUER, F.; OLIVERA, G. A. R.; FERRAZ, E.; CARDOSO, J.; ZANONI, M.; OLIVERA, D. P. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, v. 6, n., p. 151-176, 2013.

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 204, n. 0, p. 35-56, 2014.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society reviews*, v. 43, n. 1, p. 21, 2014.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, v. 6, n. 6, p. 711-723, 2010.

CUI, L.; WANG, Y.; GAO, L.; HU, L.; YAN, L.; WEI, Q.; DU, B. EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property. *Chemical Engineering Journal*, v. 281, n., p. 1-10, 2015.

DALPONTE, I.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M.; WEINSCHUTZ, R. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato. *Química Nova*, v. 39, n., p. 1165-1169, 2016.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *J Hazard Mater*, v. 167, n. 1, p. 1-9, 2009.

DENG, X.; LÜ, L.; LI, H.; LUO, F. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *J Hazard Mater*, v. 183, n. 1-3, p. 923-930, 2010.

DING, Z.; HU, X.; MORALES, V. L.; GAO, B. Filtration and transport of heavy metals in graphene oxide enabled sand columns. *Chemical Engineering Journal*, v. 257, n., p. 248-252, 2014.

DOM, R.; SUBASRI, R.; RADHA, K.; BORSE, P. H. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. *Solid State Communications*, v. 151, n. 6, p. 470-473, 2011.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, v. 5, n. 1, p. 13, 2013.

ERSAN, G.; APUL, O. G.; PERREAULT, F.; KARANFIL, T. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. *Water Research*, v. 126, n., p. 385-398, 2017.

ETAIW, S.; EL-BENDARY, M. Degradation of methylene blue by catalytic and photocatalytic processes catalyzed by the organotin-polymer 3∞[(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 126, n., p. 326-333, 2012.

FADILLAH, G.; SALEH, T. A.; WAHYUNINGSIH, S.; NINDA KARLINA PUTRI, E.; FEBRIANASTUTI, S. Electrochemical removal of methylene blue using alginate-modified graphene adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, v. 378, n., p. 122140, 2019.

FERIANCIKOVA, L.; XU, S. Deposition and remobilization of graphene oxide within saturated sand packs. *J Hazard Mater*, v. 235-236, n., p. 194-200, 2012.

FRUNZA, L.; DIAMANDESCU, L.; ZGURA, I.; FRUNZA, S.; GANEA, C. P.; NEGRILA, C. C.; ENCULESCU, M.; BIRZU, M. Photocatalytic activity of wool fabrics deposited at low temperature with ZnO or TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Methylene blue degradation as a test reaction. *Catalysis Today*, v. 306, n., p. 251-259, 2018.

FU, Y.; CHEN, H.; SUN, X.; WANG, X. Combination of cobalt ferrite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 111-112, n., p. 280-287, 2012.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GAO, W.; MAJUMDER, M.; ALEMANY, L. B.; NARAYANAN, T. N.; IBARRA, M. A.; PRADHAN, B. K.; AJAYAN, P. M. Engineered Graphite Oxide Materials for Application in Water Purification. *ACS Appl Mater Interfaces*, v. 3, n. 6, p. 1821-1826, 2011.

GARCÍA, M.; MORA, M.; ESQUIVEL, D.; FOSTER, J.; RODERO, A.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; ROMERO-SALGUERO, F. Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: Degradation of methylene blue as a model dye. *Chemosphere*, v. 180, n., p., 2017.

GAUTAM, S.; SHANDILYA, P.; SINGH, V. P.; RAIZADA, P.; SINGH, P. Solar photocatalytic mineralization of antibiotics using magnetically separable NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> supported onto graphene sand composite and bentonite. *Journal of Water Process Engineering*, v. 14, n., p. 86-100, 2016.

GAYA, U.; ABDULLAH, A. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, n., p. 1-12, 2008.

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Surfaces and Interfaces*, v. 9, n., p. 93-106, 2017.

GOYAL, M.; BHAGAT, M.; DHAWAN, R. Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns. *J Hazard Mater*, v. 171, n. 1, p. 1009-1015, 2009.

GUPTA, S. S.; SREEPRASAD, T. S.; MALIYEKKAL, S. M.; DAS, S. K.; PRADEEP, T. Graphene from sugar and its application in water purification. *ACS Appl Mater Interfaces*, v. 4, n. 8, p. 4156-4163, 2012.

HE, G.; DING, J.; ZHANG, J.; HAO, Q.; CHEN, H. One-step ball-milling preparation of highly photocatalytic active CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide heterojunctions for organic dye removal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 11, p. 2862-2867, 2015.

HOSSEINI, S. M.; HOSSEINI-MONFARED, H.; ABBASI, V. Silver ferrite-graphene nanocomposite and its good photocatalytic performance in air and visible light for organic dye removal. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 31, n. 4, p. e3589, 2017.

HOU, W.; ZHANG, Y.; LIU, T.; LU, H.; HE, L. Graphene oxide coated quartz sand as a high performance adsorption material in the application of water treatment. *RSC Advances*, v. 5, n. 11, p. 8037-8043, 2015.

HU, W.; PENG, C.; LUO, W.; LV, M.; LI, X.; LI, D.; HUANG, Q.; FAN, C. Graphene-Based Antibacterial Paper. *ACS Nano*, v. 4, n. 7, p. 4317-4323, 2010.

HU, Z. T.; LUA, S. K.; LIM, T. T. Cuboid-like Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Ag with Graphene-Wrapping Tribrid Composite with Superior Capability for Environmental Decontamination: Nanoscaled Material Design and Visible-Light-Driven Multifunctional Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 3, n. 11, p. 2726-2736, 2015.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

INYANG, M.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A.; ZHANG, M.; CHEN, H. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, v. 236, n., p. 39-46, 2014.

IUPAC, U. I. D. Q. P. E. A. *Glossary of terms used in photochemistry*. 2006, 384 p.

JIANG, X.; LI, L.; CUI, Y.; CUI, F. New branch on old tree: Green-synthesized RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as a photo-Fenton catalyst for rapid decomposition of methylene blue. *Ceramics International*, v. 43, n. 16, p. 14361-14368, 2017.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 6, p. 2319-2364, 2007.

KUSIAK-NEJMAN, E.; WANAG, A.; KAPICA-KOZAR, J.; KOWALCZYK, Ł.; ZGRZEBNICKI, M.; TRYBA, B.; PRZEPIÓRSKI, J.; MORAWSKI, A. W. Methylene blue decomposition on TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and calcination synthesis. *Catalysis Today*, v., n., p., 2019.

LENG, Y.; GUO, W.; SU, S.; YI, C.; XING, L. Removal of antimony(III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 211-212, n., p. 406-411, 2012.

LI, D.; MULLER, M. B.; GILJE, S.; KANER, R. B.; WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nano*, v. 3, n. 2, p. 101-105, 2008.

LI, Z.; CHEN, F.; YUAN, L.; LIU, Y.; ZHAO, Y.; CHAI, Z.; SHI, W. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 210, n. 0, p. 539-546, 2012.

LIANG, J.; WEI, Y.; ZHANG, J.; YAO, Y.; HE, G.; TANG, B.; CHEN, H. Scalable Green Method to Fabricate Magnetically Separable NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance Driven by Visible Light. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 12, p. 4311-4319, 2018.

LIU, P.; NIU, L.; TAO, X.; LI, X.; ZHANG, Z.; YU, L. Preparation of superhydrophobic-oleophilic quartz sand filter and its application in oil-water separation. *Applied Surface Science*, v. 447, n., p. 656-663, 2018.

LIU, Q.; DENG, W.; WANG, Q.; LIN, X.; GONG, L.; LIU, C.; XIONG, W.; NIE, X. An efficient chemical precipitation route to fabricate 3D flower-like CuO and 2D leaf-like CuO for degradation of methylene blue. *Advanced Powder Technology*, v., n., p., 2020.

LIU, X.; ZHANG, H.; MA, Y.; WU, X.; MENG, L.; GUO, Y.; YU, G.; LIU, Y. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 5, p. 1875-1884, 2013.

MALIYEKKAL, S. M.; SREEPRASAD, T. S.; KRISHNAN, D.; KOUSER, S.; MISHRA, A. K.; WAGHMARE, U. V.; PRADEEP, T. Graphene: A Reusable Substrate for Unprecedented Adsorption of Pesticides. *Small*, v. 9, n. 2, p. 273-283, 2013.

MORADI, S.; AZIZIAN, S. Preparation of nanostructured carbon covered sand for removal of methyl violet from water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, n., p. 909-913, 2016.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. D.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, n., p. 2181-2190, 2009.

NALLAPAN MANIYAM, M.; HARI, M.; YAACOB, N. S. Enhanced methylene blue decolourization by Rhodococcus strain UCC 0003 grown in banana peel agricultural waste through response surface methodology. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 23, n., p. 101486, 2020.

OJHA, D. P.; JOSHI, M. K.; KIM, H. J. Photo-Fenton degradation of organic pollutants using a zinc oxide decorated iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposite. *Ceramics International*, v. 43, n. 1, Part B, p. 1290-1297, 2017.

ORTIZ, I.; MOSQUERA-CORRAL, A.; LEMA, J.; ESPLUGAS, S. Advanced technologies for water treatment and reuse. *AIChE Journal*, v. 61, n., p., 2015.

PANASIUK, O.; HEDSTRÖM, A.; MARSALEK, J.; ASHLEY, R. M.; VIKLANDER, M. Contamination of stormwater by wastewater: A review of detection methods. *Journal of Environmental Management*, v. 152, n., p. 241-250, 2015.



PARK, C. M.; HEO, J.; WANG, D.; SU, C.; YOON, Y. Heterogeneous activation of persulfate by reduced graphene oxide–elemental silver/magnetite nanohybrids for the oxidative degradation of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 225, n., p. 91-99, 2018.

PARK, C. M.; KIM, Y. M.; KIM, K.-H.; WANG, D.; SU, C.; YOON, Y. Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review. *Chemosphere*, v. 221, n., p. 392-402, 2019.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nano*, v. 4, n. 4, p. 217-224, 2009.

PARVATHI, P. V.; UMADEVI, M.; BHAVIYA RAJ, R. Improved waste water treatment by bio-synthesized Graphene Sand Composite. *J Environ Manage*, v. 162, n., p. 299-305, 2015.

PAVAGADHI, S.; TANG, A. L. L.; SATHISHKUMAR, M.; LOH, K. P.; BALASUBRAMANIAN, R. Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: Adsorption and kinetic experiments. *Water Research*, v. 47, n. 13, p. 4621-4629, 2013.

PEIXOTO, F.; RODRIGUES, K. CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO. *HOLOS*, v. 5, n., p. 98, 2013.

PINTO, A. M.; GONÇALVES, I. C.; MAGALHÃES, F. D. Graphene-based materials biocompatibility: A review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 111, n. 0, p. 188-202, 2013.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Biological filtration for removal of arsenic from drinking water. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 5, p. 1956-1961, 2009.

POPA, N.; VISA, M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. *Advanced Powder Technology*, v. 28, n., p., 2017.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; AGÜERA, A.; BLANCO, J.; MALATO, S. Optimization of mild solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 128, n., p. 119-125, 2012.

PRIYA, B.; RAIZADA, P.; SINGH, N.; THAKUR, P.; SINGH, P. Adsorptional photocatalytic mineralization of oxytetracycline and ampicillin antibiotics using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOCl supported on graphene sand composite and chitosan. *J Colloid Interface Sci*, v. 479, n., p. 271-283, 2016.

RAHMANI, S.; ZEYNIZADEH, B.; KARAMI, S. Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Applied Clay Science*, v. 184, n., p. 105391, 2020.

- RAIZADA, P.; PRIYA, B.; THAKUR, P.; SINGH, P. Solar light induced photodegradation of oxytetracycline using Zr doped TiO<sub>2</sub>/CaO based nanocomposite. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, v. 55A, n., p. 803-809, 2016.
- RAMESHA, G. K.; VIJAYA KUMARA, A.; MURALIDHARA, H. B.; SAMPATH, S. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 361, n. 1, p. 270-277, 2011.
- SANTOS, R.; JOYEUX, A.; BESNARD, A.; BLANCHARD, C.; HALKETT, C.; BONY, S.; SANCHEZ, W.; DEVAUX, A. An integrative approach to assess ecological risks of surface water contamination for fish populations. *Environmental Pollution*, v. 220, n., p. 588-596, 2017.
- SHAH, I.; ADNAN, R.; WAN NGAH, W. S.; MOHAMED, N. Iron Impregnated Activated Carbon as an Efficient Adsorbent for the Removal of Methylene Blue: Regeneration and Kinetics Studies. *PLOS ONE*, v. 10, n. 4, p. e0122603, 2015.
- SHAM, A. Y. W.; NOTLEY, S. M. Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, p. 495-504, 2018.
- SHANDILYA, P.; MITTAL, D.; SONI, M.; RAIZADA, P.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; SAINI, A. K.; SINGH, P. Fabrication of fluorine doped graphene and SmVO<sub>4</sub> based dispersed and adsorptive photocatalyst for abatement of phenolic compounds from water and bacterial disinfection. *Journal of Cleaner Production*, v. 203, n., p. 386-399, 2018.
- SHARIF, F.; GAGNON, L. R.; MULMI, S.; ROBERTS, E. P. L. Electrochemical regeneration of a reduced graphene oxide/magnetite composite adsorbent loaded with methylene blue. *Water Research*, v. 114, n., p. 237-245, 2017.
- SHEN, Q.; XUE, J.; MI, A.; JIA, H.; LIU, X.; XU, B. The study on properties of CdS photocatalyst with different ratios of zinc-blende and wurtzite structure. *RSC Advances*, v. 3, n. 43, p. 20930-20935, 2013.
- SHOOTO, N. D.; NKUTHA, C. S.; GUILANDE, N. R.; NAIDOO, E. B. Pristine and modified mucuna beans adsorptive studies of toxic lead ions and methylene blue dye from aqueous solution. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n., p. 33-43, 2020.
- SILVA, D. D. D.; SANTOS, W. F. D.; PEZZIN, S. H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. *Revista Matéria*, v. 2, n. 18, p. 12, 2013.
- SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, v. 11, n., p. 187-240, 2018.

SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.

SOUSA, J. C. G.; RIBEIRO, A. R.; BARBOSA, M. O.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J Hazard Mater*, v. 344, n., p. 146-162, 2018.

SOUZA, C. R. L. D.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, v. 28, n., p. 226-228, 2005.

SREEPRASAD, T. S.; MALIYEKKAL, S. M.; LISHA, K. P.; PRADEEP, T. Reduced graphene oxide–metal/metal oxide composites: Facile synthesis and application in water purification. *J Hazard Mater*, v. 186, n. 1, p. 921-931, 2011.

SREEPRASAD, T. S.; GUPTA, S. S.; MALIYEKKAL, S. M.; PRADEEP, T. Immobilized graphene-based composite from asphalt: Facile synthesis and application in water purification. *J Hazard Mater*, v. 246–247, n. 0, p. 213-220, 2013.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático*. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA., 2004, v.3

THEYDAN, S. K.; AHMED, M. J. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl<sub>3</sub> activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 97, n., p. 116-122, 2012.

TJOA, V.; JUN, W.; DRAVID, V.; MHAISALKAR, S.; MATHEWS, N. Hybrid graphene–metal nanoparticle systems: electronic properties and gas interaction. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 39, p. 15593-15599, 2011.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. As múltiplas dimensões da crise hídrica. *Revista USP*, v., n. 106, p. 9, 2015.

UNESCO, O. D. N. U. P. A. E., A CIÊNCIA E A CULTURA. *Relatório Mundial das nações unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos 2017*. 2017.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e P. Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, p. 4, 2016.

WANG, D.; PARK, C. M.; MASUD, A.; AICH, N.; SU, C. Carboxymethylcellulose Mediates the Transport of Carbon Nanotube - Magnetite Nanohybrid Aggregates in Water-Saturated Porous Media. *Environmental Science and Technology*, v. 51, n. 21, p. 12405-12415, 2017.

WU, K.; HU, G.; CAO, Y.; PENG, Z.; DU, K. Facile and green synthesis of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for Li-ion batteries. *Materials Letters*, v. 161, n., p. 178-180, 2015.

WU, Y.-H.; WU, T.; LIN, Y.-W. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on cadmium sulfide-sensitized titanium dioxide film. *Materials Research Bulletin*, v. 118, n., p. 110500, 2019.

XIONG, W.; ZENG, G.; YANG, Z.; ZHOU, Y.; ZHANG, C.; CHENG, M.; LIU, Y.; HU, L.; WAN, J.; ZHOU, C.; XU, R.; LI, X. Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53(Fe) as new adsorbent. *Science of the Total Environment*, v. 627, n., p. 235-244, 2018.

YANG, X.; SHI, Z.; LIU, L. Adsorption of Sb(III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 260, n., p. 444-453, 2015.

YU, L.; WANG, L.; XU, W.; CHEN, L.; FU, M.; WU, J.; YE, D. Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide. *Journal of Environmental Sciences*, v. 67, n., p. 171-178, 2018.

ZABIHI, M.; AHMADPOUR, A.; ASL, A. H. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *J Hazard Mater*, v. 167, n. 1-3, p. 230-236, 2009.

ZEB, J.; SULTAN, M.; TAHIR, H. Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents *Ulva lactuca* and *Sargassum*. *AFRICAN JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY*, v. 7, n., p. 2649-2655, 2008.

ZHANG, Y.; CHEN, B.; ZHANG, L.; HUANG, J.; CHEN, F.; YANG, Z.; YAO, J.; ZHANG, Z. Controlled assembly of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles on graphene oxide. *Nanoscale*, v. 3, n. 4, p. 1446-1450, 2011.

ZHAO, G.; LI, J.; REN, X.; CHEN, C.; WANG, X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 24, p. 10454-10462, 2011.

ZHOU, C.; XU, P.; LAI, C.; ZHANG, C.; ZENG, G.; HUANG, D.; CHENG, M.; HU, L.; XIONG, W.; WEN, X.; QIN, L.; YUAN, J.; WANG, W. Rational design of graphitic carbon nitride copolymers by molecular doping for visible-light-driven degradation of aqueous sulfamethazine and hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, v. 359, n., p. 186-196, 2019.

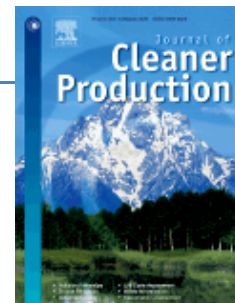
ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.

#### 4 ARTIGO



**JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION**

ISSN: 0959-6526



---

#### DESCRIÇÃO

O *Journal of Cleaner Production* é um periódico internacional, transdisciplinar, focado nas pesquisas e práticas de Produção Mais Limpa, Ambiental e de Sustentabilidade. Através de seus artigos publicados, pretendem ajudar as sociedades a se tornarem mais sustentáveis.

'Produção mais limpa' é um conceito que visa impedir a produção de resíduos, enquanto aumenta a eficiência nos usos de energia, água, recursos e capital humano.

O *Journal of Cleaner Production* serve como uma plataforma para abordar e discutir a produção mais limpa teórica e prática, abrangendo questões ambientais e de sustentabilidade em empresas, governos, instituições de ensino, regiões e sociedades.

As áreas temáticas incluem, entre outras: Produção mais limpa e processos técnicos Desenvolvimento sustentável e sustentabilidade Consumo sustentável Avaliação ambiental e de sustentabilidade Produtos e serviços sustentáveis Sustentabilidade corporativa e responsabilidade social corporativa Educação para o desenvolvimento sustentável Governança, legislação e política de sustentabilidade

---

#### PÚBLICO ALVO

- a. Gerentes, engenheiros, designers de todas as indústrias de processos e serviços;
- b. Cientistas acadêmicos e de pesquisa especializados em produção mais limpa, sustentabilidade regional e educação para o desenvolvimento sustentável;
- c. Consultores, líderes reguladores, formuladores de políticas, planejadores e ONGs.

---

**FATOR DE IMPACTO**

2018: 6.395 © Clarivate Analytics Journal Citation Reports 2019

---

**INDEXAÇÃO**

Geographical Abstracts Engineering Village - GEOBASE Fluid Abstracts

FLUIDEX

Scopus INSPEC

Science Citation Index Expanded

## **Compósito magnético de areia, ferrita de manganês e grafeno para degradação fotocatalítica de azul de metileno em meio aquoso**

Andressa Jenifer Rubio Luciano<sup>a</sup> & Natália Ueda Yamaguchi<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Master's program in Clean Technologies, Unicesumar, ICETI, Av. Guedner, 1610, CEP 87050-900, Bloco 7, Maringá, PR, Brazil.

\*Corresponding author: natalia.yamaguchi@unicesumar.edu.br

### **Highlights**

- Foi desenvolvido um compósito magnético de areia, ferrita de manganês e grafeno (AMG) para degradação fotocatalítica de azul de metileno em meio aquoso.
- 100% de remoção de AZ foi obtida para a melhor condição fotocatalítica, sendo pH 12, 0,25 g L<sup>-1</sup> de catalisador, 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e irradiação luz solar.
- Após 5 ciclos o compósito AMG demonstrou alta estabilidade e reutilização na atividade de degradação do AZ.
- Um mecanismo para degradação fotocatalítica do AZ pelo AMG foi proposto.

### **Resumo**

Fotocatalisadores altamente eficientes na decomposição do azul de metileno (AZ) e facilmente separáveis com resposta à luz visível foram sintetizados utilizando nanopartículas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suportados em grafeno e areia (AMG), resultando em um fotocatalisador magneticamente separável. AMG foi preparada por uma metodologia solvotérmica usando areia comercial, óxido de grafeno (OG) e íons metálicos (Fe<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>) como materiais de precursores. O fotocatalisador foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise de potencial zeta. A influência de grafeno e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na morfologia e no desempenho catalítico foi investigada. Os resultados indicaram que o grafeno em forma de nanofolhas foi incorporado com sucesso na superfície da areia, e microesferas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com tamanho uniforme com cerca de 200 nm foram depositadas de forma dispersa com sucesso nas nanofolhas de grafeno e superfície da areia. A atividade de degradação fotocatalítica do AZ sob irradiação por luz visível foi avaliada em diferentes condições de reação, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dosagem de catalisador e pH. O uso do compósito AMG como fotocatalisador heterogêneo obteve uma

degradação de 100% por irradiação visível da luz de 10 mg L<sup>-1</sup> de solução de AZ a pH natural (pH 7,65) na presença de 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 180 min. Assim, esta investigação forneceu uma estratégia promissora para a concepção de fotocatalisadores eficientes e magneticamente recicláveis para descontaminação de águas residuais contendo corantes sob luz visível.

**Palavras-chave:** Corantes; Nanocompósito; Reciclagem magnética; Tratamento de água.

## 1 Introdução

A crescente industrialização e degradação das fontes naturais de água ocasionam não apenas a menor disponibilidade de água potável, mas também causam inúmeros riscos para a saúde humana e animal (POKHREL et al., 2009). Entre os mais diversos poluentes, pode-se citar os da indústria têxtil, de curtimento de couro, corantes, pesticidas, fármacos, dentre outras, gerando uma grande quantidade de efluentes que são lançados diretamente no meio ambiente, o que representa uma séria preocupação com a saúde humana (GARCÍA et al., 2017; POPA et al., 2017).

Assim, há uma necessidade constante de desenvolver métodos avançados de tratamento de água e efluentes para reduzir a poluição ambiental e combater a poluição ambiental. Muito esforço tem sido realizado nas últimas décadas, métodos convencionais como coagulação, floculação, adsorção, precipitação, processos Fenton, filtração por membrana, tratamento aeróbico, osmose reversa, fotocátalise heterogênea, ozonização e outros, foram empregados para descontaminação de águas residuais. No entanto, devido às suas várias limitações, como altos custos químicos e operacionais, técnicas sofisticadas, geração complexa de lodo, dificuldades na separação e longo tempo de processo, esses métodos convencionais não são muito eficientes no tratamento e reutilização de águas residuais (MAMBA et al., 2019; RAZADA et al., 2019).

A fotocátalise surgiu como um atraente processo de oxidação avançado (POA) para a purificação da água, uma vez que apresenta diversas vantagens, como ausência de poluição secundária, condições de reação moderadas, baixo consumo de energia e ainda ser considerada uma tecnologia verde (CHEN et al., 2017). Essa tecnologia pode ser realizada por fotocatalisadores não tóxicos, de baixo custo, além de ter boas condições de operações e até mesmo mineralização total do composto orgânico, com a única dependência do fornecimento contínuo de fótons que podem ser ativados com luz solar (ASLAM et al., 2016).

O grafeno é uma camada única de átomos de carbono fortemente compactada numa estrutura 2D disposta em favo de mel hexagonal cristalino, é considerado um dos materiais



mais interessantes deste século. O grafeno e os seus compostos são úteis em muitas aplicações, devido à sua estrutura peculiar (GAUTAM et al., 2016). O grafeno e os seus precursores têm sido amplamente utilizados para melhorar a actividade fotocatalítica e a estabilidade do fotocatalisador no tratamento de águas residuais (GHANY et al., 2017; SHANDILYA et al., 2018).

Uma das aplicações mais importantes e amplamente utilizadas do grafeno é na remediação ambiental. Características como uma grande área específica e a presença de grupos funcionais superficiais tornam as nano folhas de grafeno e seus compostos atraentes para a purificação da água. No entanto, a sua utilização para aplicações em larga escala na purificação da água é limitada (STANKOVICH et al., 2007).

A dificuldade de separação sólido-líquido, reutilização através de pós-tratamento e reciclagem é algumas delas. Processos laboriosos como a centrifugação a alta velocidade, a filtração por membranas ou a separação magnética podem não ser práticos para os utilizadores industriais (SREEPRASAD et al., 2013).

Além disso, apesar do grande potencial do grafeno, existem preocupações quanto à aplicação de nanomateriais nos tratamentos de águas e águas residuais, especialmente no que diz respeito à toxicidade da água pós-tratamento, à baixa eficiência e ao custo da produção em massa. Rentabilidade, elevada atividade, não toxicidade e estabilidade em relação à utilização contínua são os principais requisitos dos nanomateriais de engenharia para o tratamento de águas (PARVATHI et al., 2015).

Considerando a dificuldade prática da utilização de grafeno e seus compósitos na purificação da água, o presente estudo propôs uma metodologia simples para imobilizar grafeno, nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês em um suporte de baixo custo e inerte, a areia, resultando no compósito areia magnética e grafeno (AMG). Sua aplicabilidade foi verificada por meio de ensaios de adsorção em batelada para a degradação fotocatalítica de azul de metileno (AZ) por irradiação visível. Parâmetros como pH, massa de catalisador e volume de  $H_2O_2$ , foram otimizados a fim de avaliar sua eficiência e desenvolver processos mais sustentáveis.

## **2 Materiais e métodos**

### **2.1 Materiais**

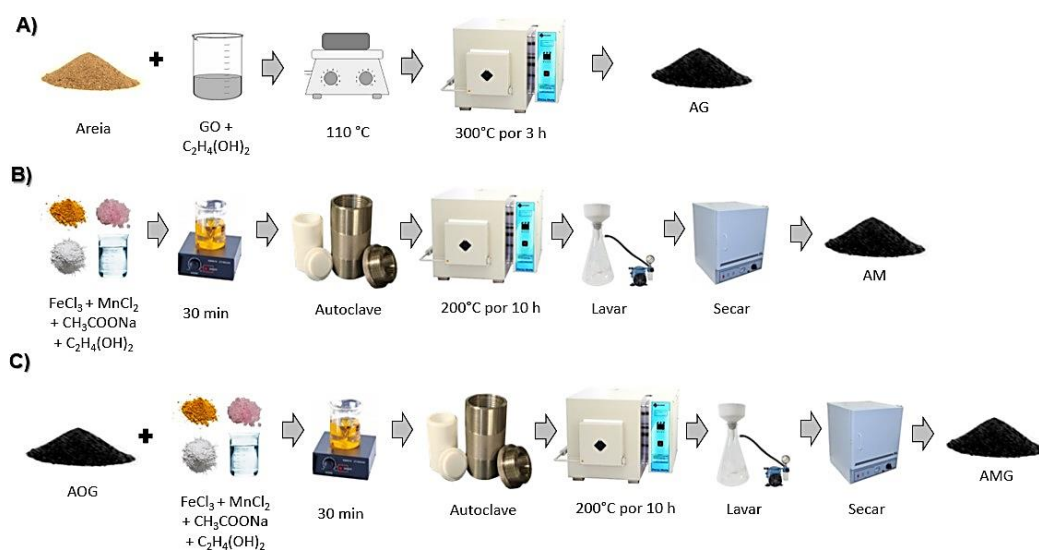
Foram utilizados grafite em pó (99,8%, Biotec), ácido hidrocloreídrico (HCl, 36%

Biotec), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98% Biotec), persulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 99-100%, Biotec), pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , 99%, Êxodo Científica), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ , 97-100%, Biotec), solução de peróxido de hidrogênio (35%, Biotec), etileno glicol (99%, Biotec), hexahidrato de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Biotec), dicloreto de manganês tetra hidratado ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Biotec), AZ (All Chemistry), areia (435-600 nm) adquirida em comércio local. Neste estudo, todos os reagentes químicos adquiridos eram de grau analítico e foram utilizados sem descontaminação adicional. Água destilada foi utilizada em todos os processos de soluções aquosas, suspensões e lavagens.

## 2.2 Síntese dos fotocatalisadores

A areia foi previamente preparada para a eliminação de possíveis impurezas, adicionou-se ácido clorídrico (HCl) 10% e deixou-o submerso por 24 h, em seguida foi retirada e lavada com água destilada até pH neutro, e seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 72 h.

Uma representação esquemática simples das metodologias utilizadas neste estudo é mostrada na Figura 1. Em primeiro lugar foi sintetizado o compósito de areia e grafeno (AG). Em resumo, 80 mL de etilenoglicol e 0,4 g de OG, previamente preparados pelo método Hummers modificado (HUMMERS et al., 1958; YAMAGUCHI et al., 2016a), foram colocados em banho de ultrassom até à esfoliação completa. A solução OG foi misturada com 40 g de areia e agitada em uma placa aquecedora à  $110^\circ\text{C}$  até à evaporação completa da fase líquida. Para a incorporação completa do grafeno na areia, o material foi calcinado à  $300^\circ\text{C}$  durante 3 h em estufa.



**Figura 1** - Esquema do processo de síntese dos fotocatalisadores AG, AM e AMG.

Para a síntese do fotocatalisador AMG, as nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  foram sintetizadas com base em metodologias solvotérmicas de uma única etapa previamente encontrada (CHELLA et al., 2015; YAMAGUCHI et al., 2016a).

Cloreto férrico, cloreto de manganês e acetato de sódio foram dispersos em 60 mL de etilenoglicol. Em seguida, foram adicionados 10 g de AG e agitados por agitação magnética durante 30 minutos. A mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável com uma cápsula interna de teflon a 200 °C durante 10 h. O material resultante foi lavado com 200 mL de etanol e 1 L de água destilada e seco em estufa à 60 °C durante 12 h. O material seco resultante foi AMG. O mesmo processo foi realizado para a preparação da areia magnética (AM) sem grafeno, com a adição de areia natural em vez de AG.

### 2.3 Caracterização dos compósitos sintetizados

Os materiais fotocatalisadores desenvolvidos no presente trabalho foram caracterizados por diferentes técnicas instrumentais avançadas.

As morfologias superficiais dos materiais foram verificadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio FEI - QUANTA 250 e microscopia eletrônica de transmissão (MET) em microscópio JEOL - JEM 1400.

A determinação dos grupos funcionais presentes nos fotocatalisadores desenvolvidos foi efetuada através da análise por infravermelhos com infravermelhos da transformada de Fourier (FTIR). O espectro FTIR foi obtido entre 350 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  num espectrómetro Varian 1000 (série Scimitar) com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  utilizando pastilhas KBr à temperatura ambiente.

A análise de potencial zeta foi realizada para verificar a carga superficial dos fotocatalisadores, o ponto isoelétrico e o efeito do pH no comportamento das cargas superficiais para auxiliar na determinação do pH ótimo de adsorção de AZ. O pH das soluções foram ajustados utilizando-se soluções de NaOH e HCl 1  $\text{mol L}^{-1}$ . As análises foram medidas por anemometria Doppler laser eletroforética em diferentes pH utilizando um Delsa Nano™ C Beckman Coulter.

### 2.4 Experimentos de adsorção e fotocatalise

A atividade fotocatalítica da AG, AM e AMG foi avaliada pela degradação do AZ mantidos sob irradiação solar. Em um béquer na temperatura ambiente ( $30 \pm 5$  °C), foi

adicionado 50 mg de compósito à 200 mL de solução AZ 10 mg L<sup>-1</sup>, para obter uma suspensão. A suspensão foi agitada por 20 min sem a presença de luz para obter o equilíbrio da adsorção. Em seguida, na presença de luz foi adicionado 5 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. Alíquotas de 4 mL foram retiradas em intervalos regulares de 20 minutos, até completar 180 min e centrifugadas por 10 min. A absorbância do AZ no líquido sobrenadante foi medida por espectrofotometria na região visível, no comprimento de onda de 664 nm. A intensidade da luz solar foi medida por luxímetro digital Instrutemp, modelo ITLD260 ( $60 \times 10^3 \pm 1000$  lx). A eficiência de remoção foi calculada usando a Eq. (1):

$$E = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de AZ, e  $C_t$  é a concentração instantânea de AZ após fotocátalise.

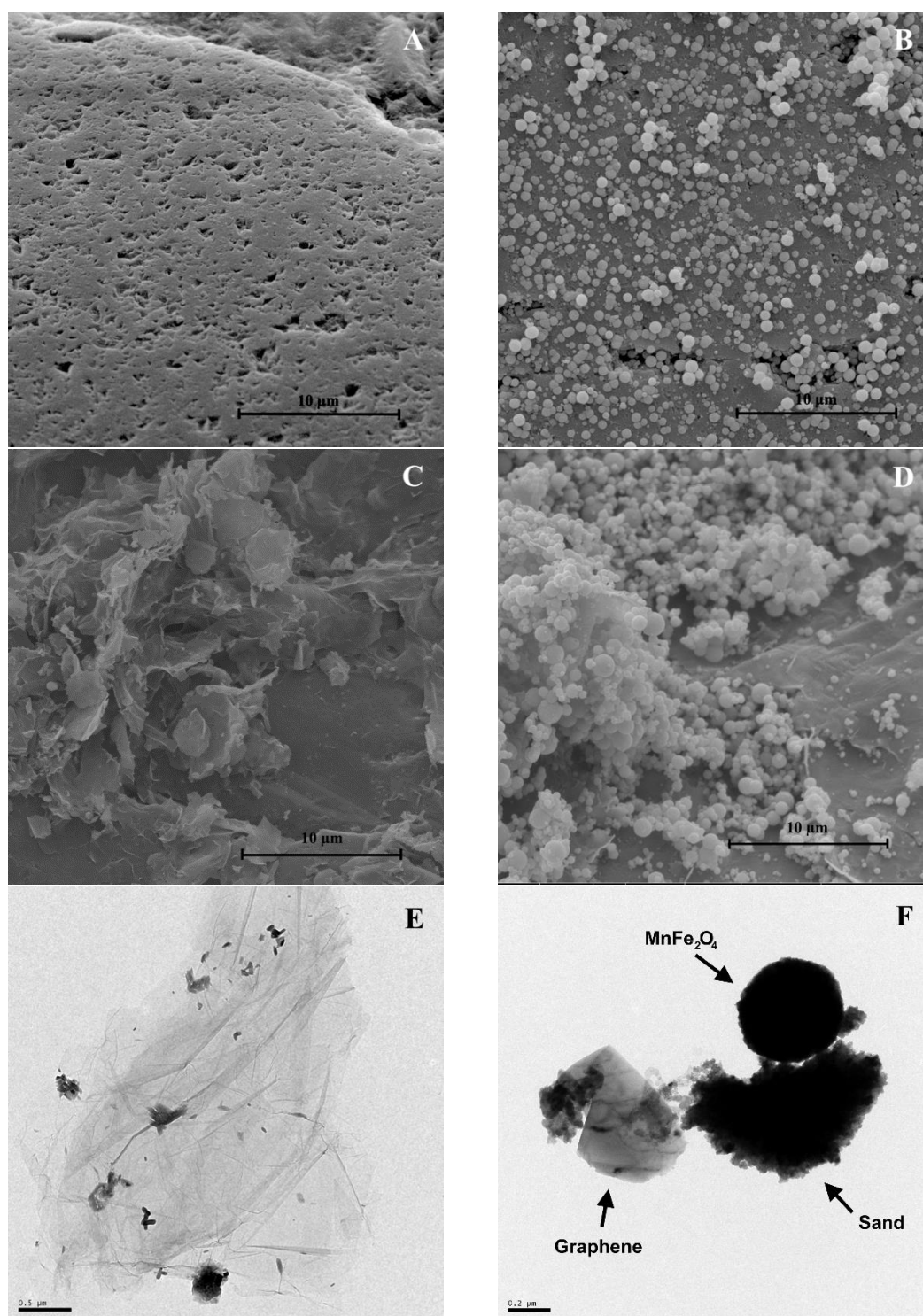
A influência da dosagem do fotocatalisador, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH foram estudados na degradação fotocatalítica do AZ.

Para estudar a possibilidade de reciclabilidade da AMG, após a experiência de fotocátalise o fotocatalisador foi recuperado por separação magnética lavado com água destilada, seco à 80°C para ser reutilizado em uma nova fotocátalise para degradação de AZ durante 5 ciclos consecutivos em condições ótimas.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização morfológica

A morfologia da superfície das amostras de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-G, Areia, AG, AM e AMG analisadas por MEV estão apresentadas na Figura 2.



**Figura 2** - Micrografias de MEV de amostras de (A) areia, (B) AM, (C) AG, (D) AMG, e micrografias de MET de amostras de (E) OG e (F) AMG.

Uma superfície rugosa e relativamente porosa com diferentes tamanhos de poros pode ser observada na micrografia da areia (Fig. 2A), apresentando uma boa possibilidade de fixação do fotocatalisador, nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  em sua superfície, o que mais tarde

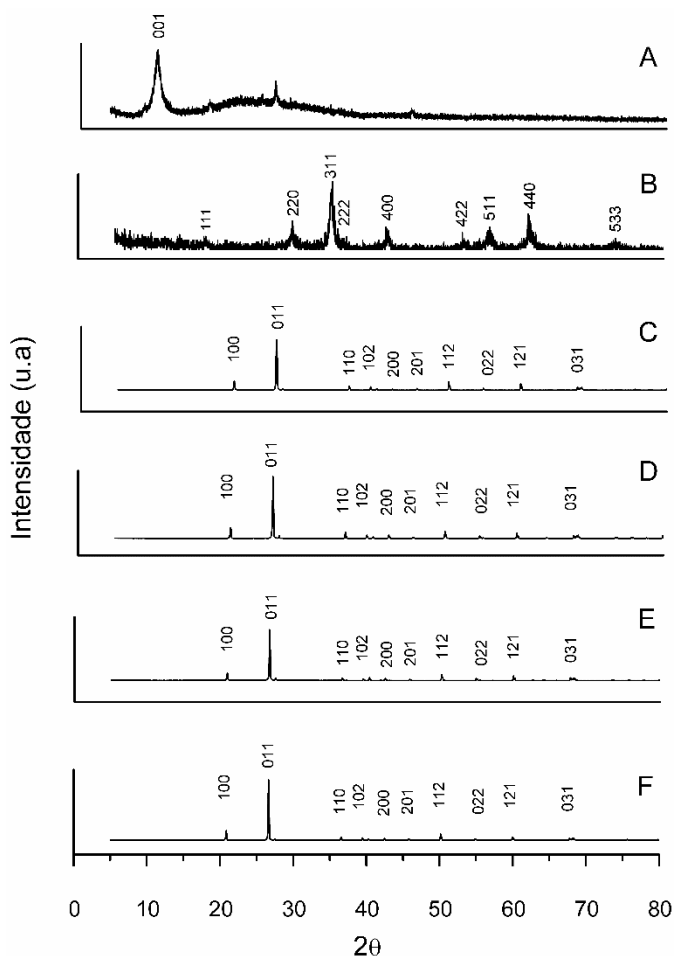
facilitou a adsorção do corante (GAUTAM et al., 2016). A morfologia rugosa permitiu também a fixação do grafeno na sua superfície e após facilitar a fixação das nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  no fotocatalisador AMG (PRIYA et al., 2016). Analisando a micrografia AG (Fig. 2C), camadas de grafeno aderiram à superfície da areia, em que a areia é a superfície mais porosa e escura, e o grafeno é a nano folha transparente e rugosa. As nanofolhas de grafeno apresentam formação de camadas com as extremidades salientes, sendo a sua morfologia evidente pela formação de rugas finas nas bordas (GUPTA et al., 2012). Resultados semelhantes foram também observados por outros autores que sintetizaram AG (HOU et al., 2015).

Na Fig. 2B pode ser observado que o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  está claramente distribuído como nanopartículas esféricas homogêneas na superfície da areia. As microesferas possuem partículas com dimensões médias de cerca de 200 nm e a sua formação é atribuída à aglomeração de nanopartículas com pequenas dimensões (HUANG et al., 2019). A Fig. 2D mostra aglomerados de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  aderidos a nanopartículas de grafeno e estes aderidos a areia. Ao contrário da AM, a superfície da areia na amostra de AMG é mais áspera e permite uma maior aderência de nanopartículas, mas também, uma agregação mais forte de aglomerados (FU et al., 2019).

A Figura 2E mostra a micrografia OG da análise MET, podendo verificar-se que as nanofolhas de OG foram preparadas com sucesso com superfície transparente e rugosa e 3  $\mu\text{m}$  de tamanho. A amostra de OG sintetizada é totalmente esfoliada, uma vez que são de cor muito clara e com transparência (WANG et al., 2016). A Figura 2F refere-se à micrografia da análise MET do AMG. Podem ser observadas nanopartículas esféricas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , nanopartículas rugosas e transparentes de grafeno, e a areia com a superfície porosa, conforme indicado pelas setas. Este resultado está de acordo com o resultado obtido nas micrografias de MEV (Fig. 2D).

### 3.2 Análises de difratometria de raios-x

A Figura 3 apresenta os resultados da caracterização estrutural de OG,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , areia, AG, AM e AMG preparados.



**Figura 3** - Espectros de DRX: (A) OG, (B)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , (C) areia, (D) AG, (E) AM e (F) AMG.

O forte pico de difração a  $2\theta = 10,6^\circ$  na Figura 3A corresponde ao plano de grafite oxidado (001), indicando a formação de grafeno (WANG et al., 2017b).

A Figura 3B mostra os padrões de DRX de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , os picos nos valores de  $17,42^\circ$ ,  $29,31^\circ$ ,  $34,76^\circ$ ,  $35,46^\circ$ ,  $42,24^\circ$ ,  $52,56^\circ$ ,  $56,22^\circ$ ,  $61,58^\circ$  e  $73,46^\circ$  podem ser indexados respectivamente como (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) e (533) planos de cristal de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (YAMAGUCHI et al., 2016b).

A Figura 3C mostra os padrões de difração da areia, com picos nos valores de  $20,96^\circ$ ,  $26,82^\circ$ ,  $36,72^\circ$ ,  $39,52^\circ$ ,  $42,56^\circ$ ,  $45,94^\circ$ ,  $50,24^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $60,04^\circ$  e  $67,86^\circ$  podem ser indexados respectivamente como (100), (011), (110), (102), (200), (201), (112), (022), (121) e (031) planos de  $\text{SiO}_2$  originada a partir de areia (TONY et al., 2017).

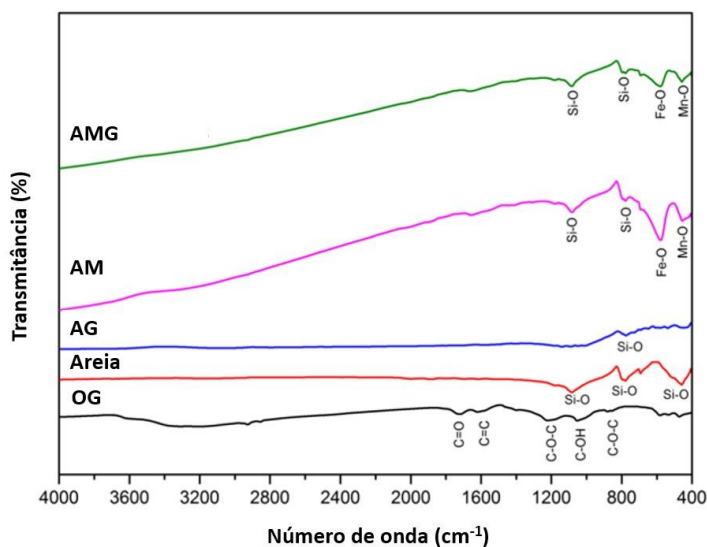
As Figuras 3 (D,E e F) representam os picos de difração de raios x de AG, AM e AMG, no entanto nenhum pico típico característico de OG (001) ou grafite (002) foi observado no padrão de DRX para AG e AMG, e nenhum pico de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  foi identificado

para AM. O desaparecimento do pico de difração (001) em OG e AMG pode ser atribuído à destruição do empilhamento de camada regular de OG durante a reação hidrotérmica, que conduzem à esfoliação de OG (HUANG et al., 2019). Por outro lado, as nanopartículas de OG podem ser reduzidas em condições hidrotérmicas na presença de etileno glicol, e grafeno e esfoliados não mostram sinais visíveis do pico (002) (FU et al., 2012a). E ainda o conteúdo relativamente pequeno e a intensidade de difração muito mais fraca do OGR e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  em comparação com a areia também podem ser as razões de seus picos de difração não estarem visíveis (HUANG et al., 2019).

### 3.3 Análises de FTIR

Na Figura 4, no espectro de OG, a banda de  $3350\text{ cm}^{-1}$  refere-se a possíveis vibrações de estiramento do grupo hidroxila (OH) relacionadas com moléculas de água adsorvidas nas amostras (YAMAGUCHI et al., 2016b). A banda de  $1750\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) dos possíveis ácidos carboxílicos nas extremidades do OG, o pico de  $1610\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com o alongamento aromático ( $\text{C}=\text{C}$ ). Nos picos de  $1210\text{ cm}^{-1}$  e  $838\text{ cm}^{-1}$ , as vibrações dos grupos ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) podem estar relacionadas com o grupo epoxídico. No pico de  $1086\text{ cm}^{-1}$ , um grupo alcóxi ( $\text{C}-\text{OH}$ ) (PRIYA et al., 2016; YAMAGUCHI et al., 2016b; YANG et al., 2015). O espectro da areia nos picos  $1150$ ,  $790$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de quartzo na amostra devido às suas vibrações assimétricas de ligação  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  (GAUTAM et al., 2017). O composto AG tem apenas um espectro característico no pico de  $810\text{ cm}^{-1}$ , provando a ligação do  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  presente no quartzo. Prova de que as amostras OG foram aderidas à areia sem alterar quaisquer características da mesma. Os compostos de AM e AMG apresentam picos de  $1110$  e  $805\text{ cm}^{-1}$  para o AM e picos de  $1140$  e  $780\text{ cm}^{-1}$  para o AMG, onde provam a presença de  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  na amostra referente ao quartzo (PRIYA et al., 2016). Na região de  $606 - 540\text{ cm}^{-1}$  para o AM e na região de  $610$  e  $580\text{ cm}^{-1}$  para o AMG, o pico é muito característico, o que corresponde à ligação  $\text{Fe}-\text{O}$  presente no ferro (ZHENG et al., 2011). Para o AM há a presença do pico a  $470\text{ cm}^{-1}$  e  $458\text{ cm}^{-1}$ , para o AMG que corresponde a uma ligação metal-oxigénio ( $\text{Mn}-\text{O}$ ), devido ao alongamento simétrico dos átomos de oxigénio tetraédrico e octaédrico (YAMAGUCHI et al., 2016b; ZHANG et al., 2013).



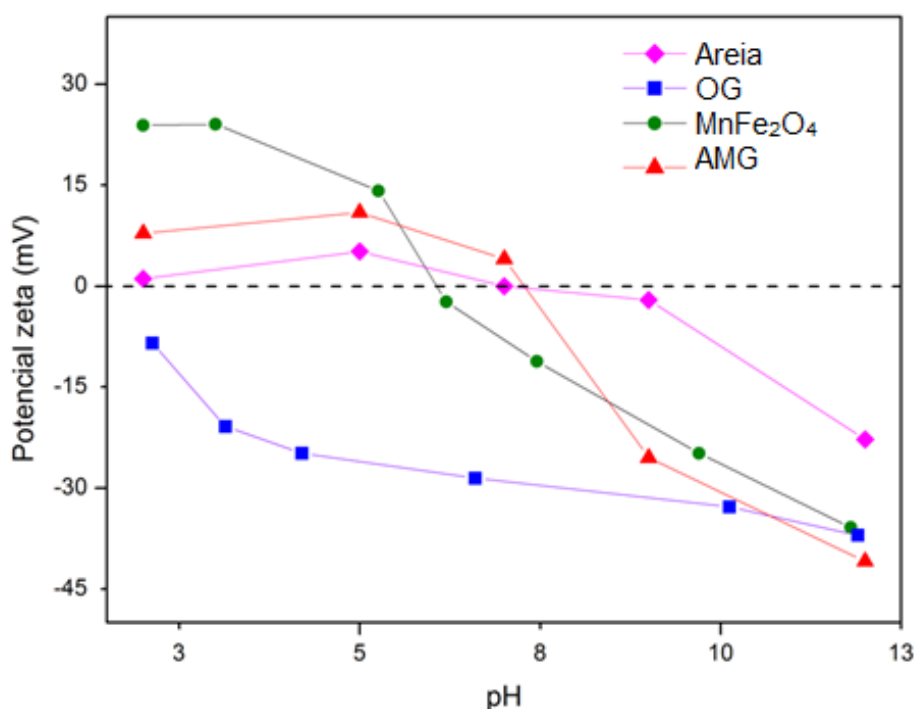


**Figura 4** - Espectros FTIR de amostras de OG, areia, AG,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , AM e AMG.

### 3.4 Determinação do ponto de carga zero

Sabe-se que medir o potencial zeta em função do pH, pode ser determinada a acidez ou basicidade das superfícies e o ponto isoelétrico (PIE) (YAMAGUCHI et al., 2016b). A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que prótons  $\text{H}^+$  e grupamentos hidroxílicos  $\text{OH}$  constituem íons determinantes em potencial. A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (VIDAL et al., 2014).

A Figura 5 representa os resultados obtidos com o potencial zeta para os compósitos estudados.



**Figura 5** - Potencial Zeta de  $MnFe_2O_4$ , OG, areia, AM, AG e AMG.

O PIE pode ser determinado medindo o valor de pH em que o potencial zeta é zero. De acordo com Cheng et al., (2017), em um pH inferior ao PIE, um adsorvente possui carga superficial positiva e pode atuar como um trocador aniônico. Em contrapartida, em um pH superior ao PIE, a carga superficial de um material é negativa, o que é benéfico para a adsorção do AZ por se tratar de um corante catiônico (Kunz et al., 2002).

Considerando os valores obtidos no estudo PIE, a amostra de areia apresentou cargas superficiais positivas a  $pH < 7$ , e cargas superficiais negativas a  $pH > 7$ , podendo assim adsorver substâncias com carga positiva em pH alcalino. O OG apresentou uma carga negativa em toda a gama de pH analisada e sem PIE, um comportamento semelhante ao apresentado por YAMAGUCHI et al. (2016b). As nanopartículas metálicas de  $MnFe_2O_4$  apresentaram PIE próximo do pH 6, indicando que em pH ácido apresentam uma carga positiva devido à adição de prótons dos grupos funcionais superficiais, e em pH alcalino, os óxidos metálicos são hidroxilados e desenvolvem uma carga superficial negativa (HAN et al., 2019; MRUNAL et al., 2019).

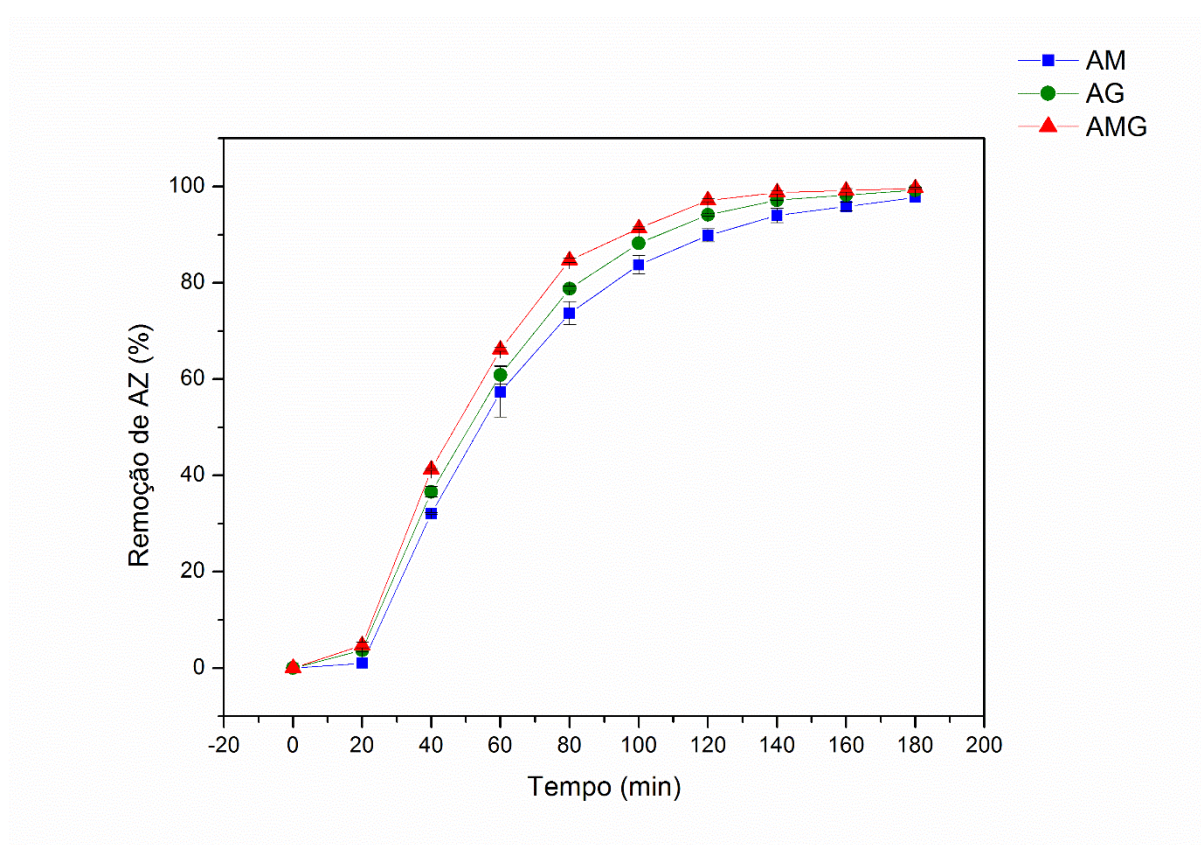
O fotocatalisador AMG tem um PIE próximo de 8 (Figura 5) e é mais negativo em comparação com as nanopartículas de  $MnFe_2O_4$  nuas. Este resultado é atribuído à carga de

negatividade superficial do OG. Como as moléculas de AZ são catiónicas, esta carga negativa justifica uma adsorção favorável à superfície do AMG devido à atração electrostática a um pH superior ao PIE e a sua superfície catalítica atrai as moléculas de corante com carga positiva (HAN et al., 2019; NUENGMATCHA et al., 2019).

### 3.5 Performance fotocatalítica na degradação do azul de metileno

#### 3.5.1 Degradação de azul de metileno em diferentes sistemas de reação

A performance fotocatalítica de AMG foi avaliada para a remoção de AZ presentes na fase aquosa sob a luz solar. A Figura 6 apresenta os resultados sob diferentes sistemas catalíticos.



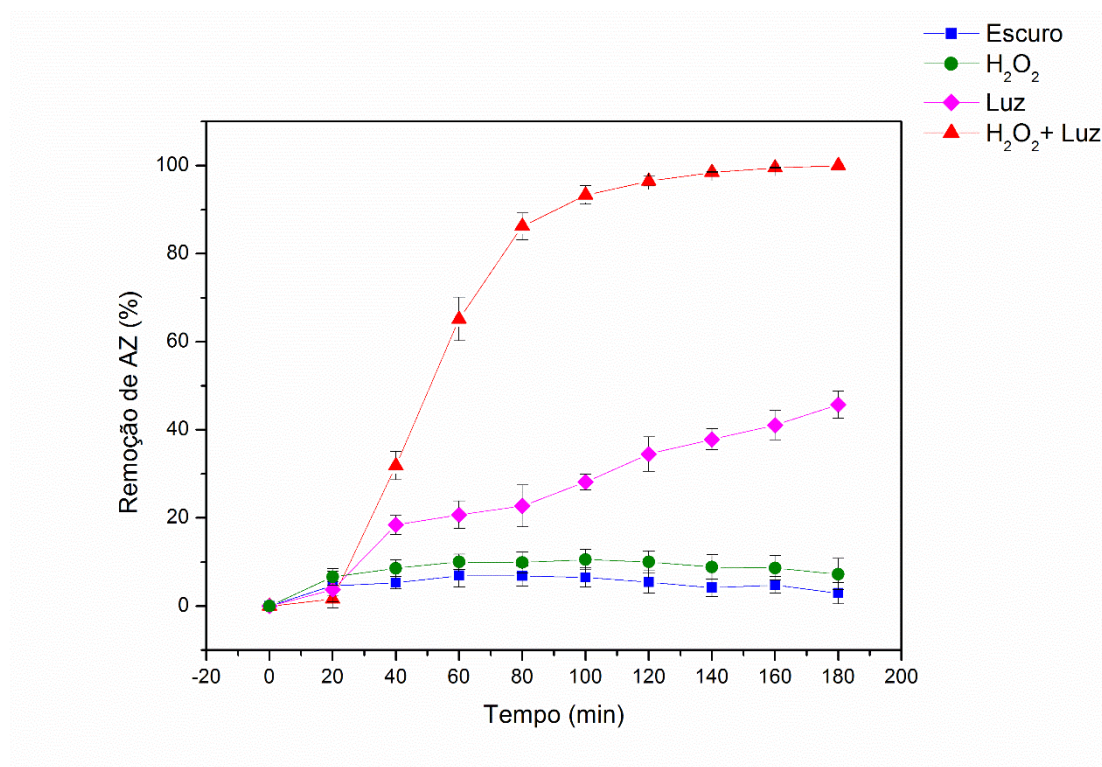
**Figura 6** - Degradação fotocatalítica de AZ em diferentes sistemas catalíticos AM, AG e AMG. Condições de reação: concentração de AZ = 10 mg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mL, carga de catalisador = 0,25 g L<sup>-1</sup>, pH natural = 7,65.

Após 60 min de exposição à luz solar, a degradação fotocatalítica de AZ, resultou em

85%, 79% e 74% de eficiência de remoção utilizando AMG, AG e AM respectivamente. Após 180 min totais, obteve 100%, 99% e 98% de degradação respectivamente.

A melhor degradação fotocatalítica de AZ em ordem crescente foi AM, AG e AMG. Esse resultado pode ser explicado em vista da capacidade de adsorção do compósito AMG ter aumentado com a adição das nanofolhas de grafeno com grande área de superfície específica, a qual pode melhorar efetivamente o desempenho de adsorção de AZ (El Essawy et al., 2017). A utilização de híbridos como o grafeno, faz com que o desempenho fotocatalítico de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  seja aprimorado, aumentando sua taxa de separação dos pares de buracos de elétrons (Dhanalaxmi et al., 2016; Pal et al., 2014). A introdução de grafeno melhora a capacidade fotocatalítica dos semicondutores, principalmente devido à excelente mobilidade eletrônica, redução da taxa de recombinação de pares de elétrons e orifícios e maior capacidade de adsorção de reagentes (Fitri et al., 2017; Xiang et al., 2012; Yang et al., 2015; Yao et al., 2014).

A Figura 7 ilustra investigações fotocatalíticas para remoção de AZ na presença e na ausência de luz solar, com a adição  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sem adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



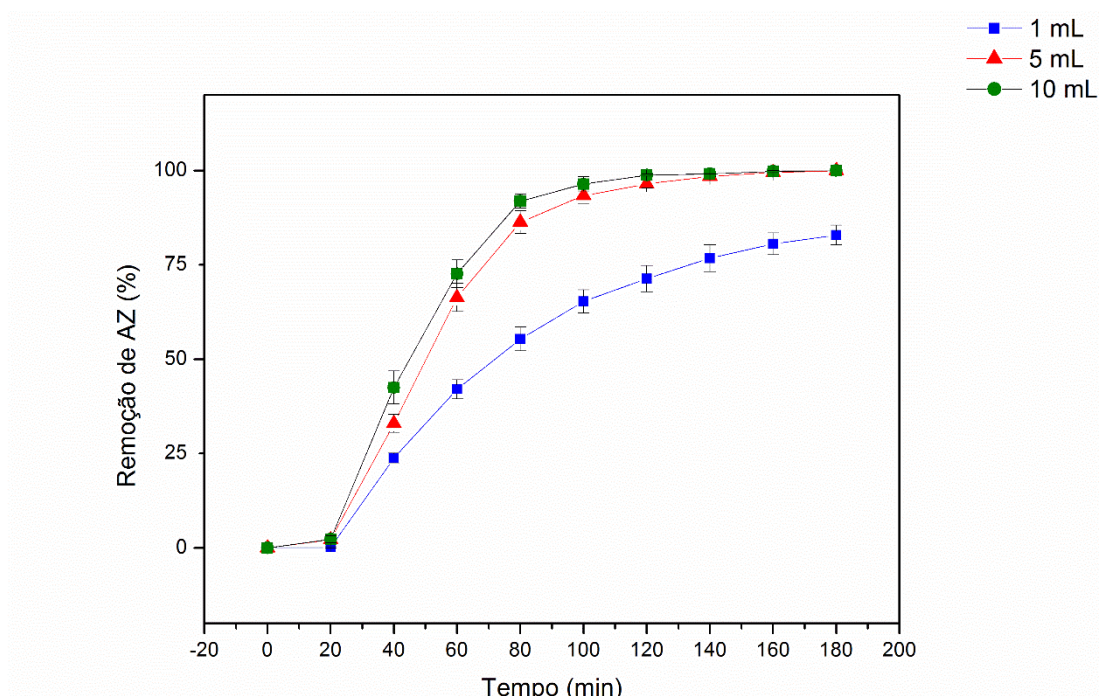
**Figura 7** - Degradação fotocatalítica de AZ na presença e ausência de luz solar e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições de reação: concentração de AZ = 10 mg L<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 5 mL, carga de catalisador = 0,25 g L<sup>-1</sup>, pH natural = 7,65.

A eficiência de degradação do AZ utilizando AMG na ausência de luz foi insignificante, após 180 min, obteve apenas 3% da remoção do AZ, indicando que o AMG teve uma capacidade de adsorção insignificante do AZ (WANG et al., 2018). Ao adicionar  $H_2O_2$  à reação, em um processo de oxidação heterogênea de Fenton, a eficiência de degradação utilizando AMG praticamente não havia tido melhorada, atingindo 7% da remoção do AZ. Sob irradiação à luz visível, observou-se uma melhoria em relação à ausência de luz, com 46% de eficiência na remoção do AZ, mas ainda considerada baixa em termos de eficiência de degradação. Este resultado sugere que o AMG não pode degradar de um modo eficaz o AZ apenas através de buracos fotogerados (ZHOU et al., 2016). Observou-se uma grande melhoria na eficiência de remoção do AZ ao utilizar  $H_2O_2$  juntamente com a irradiação solar, atingindo 100% da degradação do AZ após 180 min, este resultado demonstra que o AMG é um catalisador foto-fenton eficaz para a degradação do AZ e os seus mecanismos serão discutidos na seção 3.6. Estes resultados estão de acordo com outros estudos encontrados na literatura, onde  $MnFe_2O_4$  e diferentes compósitos com  $MnFe_2O_4$  foram utilizados como fotocatalisadores (FATHY et al., 2016; HAMAD et al., 2019; HUANG et al., 2019; ZHOU et al., 2016).

### **3.5.2 Efeitos de concentração de $H_2O_2$ , dosagem de catalisador e pH na degradação de azul de metileno**

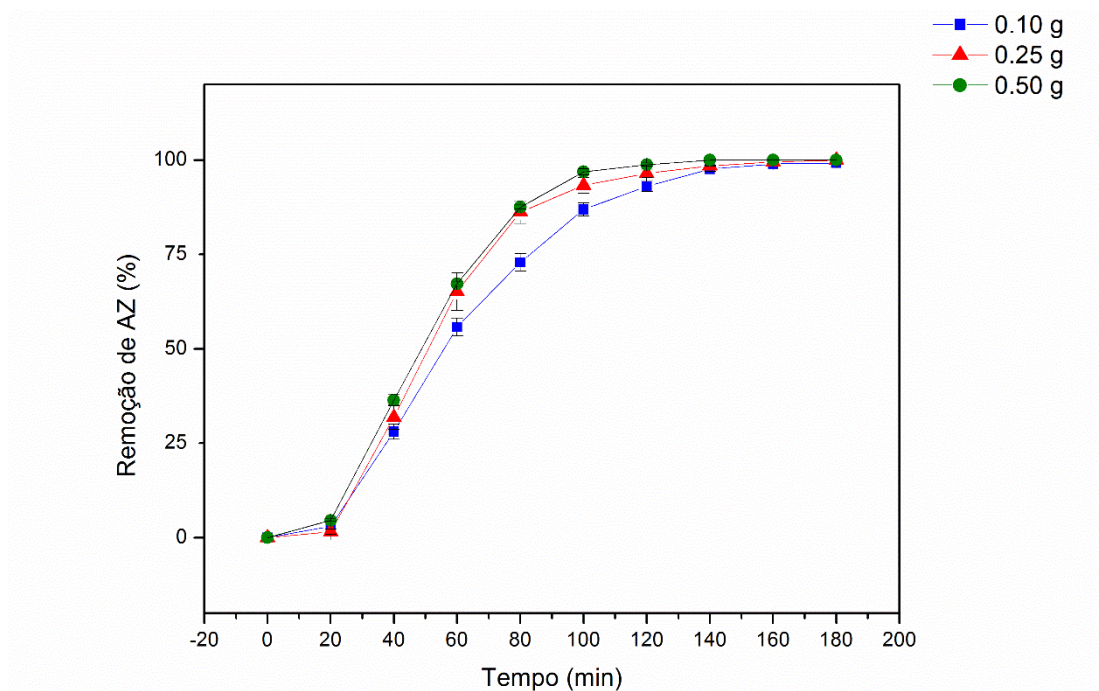
A fim de avaliar o efeito de  $H_2O_2$  a concentração na eficiência da degradação de AZ, a dosagem de  $H_2O_2$  foi variada. Os resultados estão apresentados na Figura 8. Os resultados mostram um aumento da eficiência da fotodegradação do AZ de acordo com o aumento da concentração de  $H_2O_2$  utilizada. No entanto, a diferença obtida na remoção da eficiência do AZ utilizando 5 e 10 mL foi irrelevante. Isto pode explicar-se pela maior quantidade de OH gerado devido à quantidade crescente entre a gama de 1 e 5 mL de  $H_2O_2$  na reação e os locais ativos das superfícies dos catalisadores. Contudo, o aumento da dose de 5 a 10 mL de  $H_2O_2$  residual sem sítios ativos para reagir poderia competir com o AZ por OH (CHENG et al., 2018; GUO et al., 2017; LAI et al., 2019).





**Figura 8** - Degradação fotocatalítica de AZ com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições de reação: concentração de AZ =  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , carga de catalisador =  $0,25 \text{ g L}^{-1}$ , catalisador= AMG, pH natural = 7,65,  $\text{H}_2\text{O}_2$ = 1 a 10 mL.

Os resultados do efeito da dosagem do catalisador na eficiência de remoção do AZ estão apresentados na Figura 9.

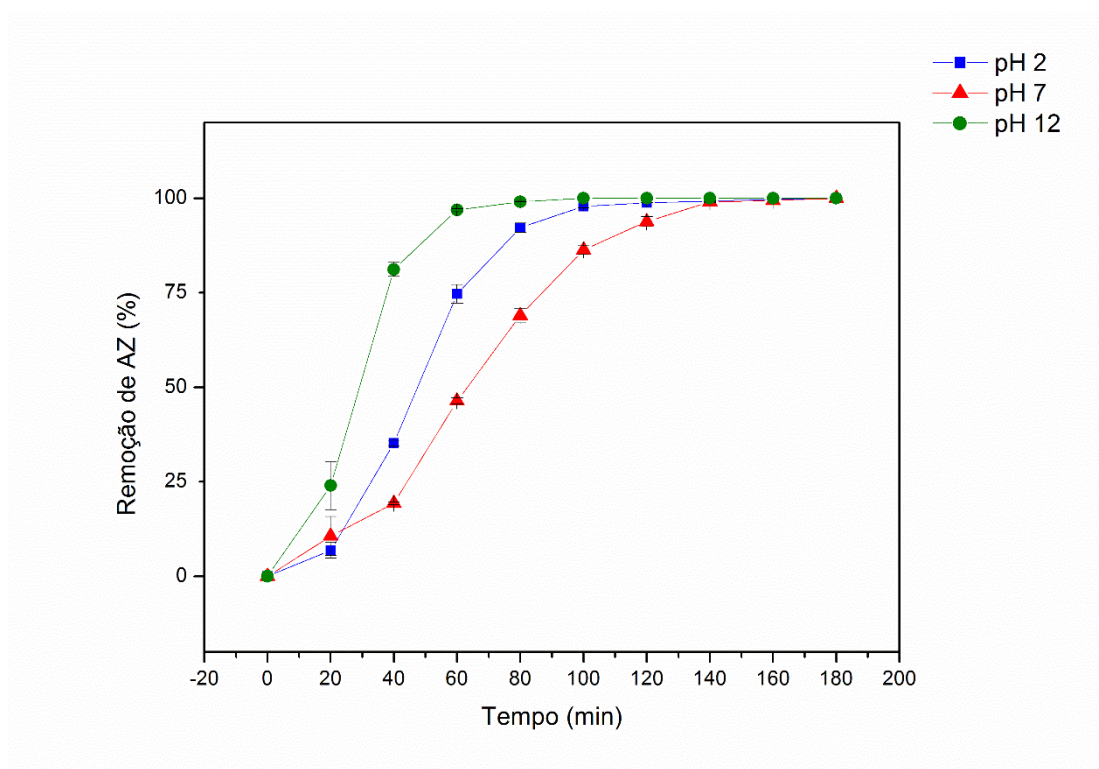


**Figura 9** - Degradação fotocatalítica de AZ com diferentes massas de catalisador. Condições de reação: concentração de AZ =  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , catalisador= AMG,  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 5 mL, pH natural = 7,65.

Analisando os resultados da Figura 9, pode-se verificar que com massas de catalisador de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , após 60 min sob luz solar apresentaram 71%, 87% e 88% de eficiência de remoção do AZ. Após 180 min totais, resultaram em 99%, 100% e 100% respectivamente. As curvas de  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  ficaram muito próximas uma da outra com eficiência de remoção similares. Uma maior quantidade de catalisador pode oferecer mais sítios ativos para reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , contudo foi observado um aumento ignorável. Isso ocorre porque o excesso de íons Fe na superfície pode levar ao consumo indesejável de radicais ativos e reduzir os radicais ativos disponíveis que devem reagir com o AZ (ZHONG et al., 2012). Além disso, o excesso de catalisador enfraquece a penetração da luz e reduz a radiação disponível (IURASCU et al., 2009). Assim, ambos motivos neutralizaram a vantagem de sítios mais ativos fornecidos por mais catalisadores.

Os resultados mostram que quantidade de massa adequada do compósito AMG, pode melhorar o desempenho fotocatalítico da luz visível devido ao aumento adsorção de luz visível, transferência rápida de elétrons foto-gerados e reação rápida com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar OH altamente oxidativo que pode decompor as moléculas de AZ adsorvidas (HUANG et al., 2019). A melhor eficiência de remoção foi com massa de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , entretanto a diferença entre  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  não foi muito abrangente, então adotou-se como melhor escolha  $0,25 \text{ g L}^{-1}$ .

A fim de avaliar o efeito do pH na eficiência de remoção do AZ, o pH foi variado e os resultados estão apresentados na Figura 10.



**Figura 10** - Degradação fotocatalítica de AZ, sob diferentes pH. Condições de reação: concentração de AZ = 10 mg L<sup>-1</sup>, catalizador= AMG, carga de catalisador = 0,25 g L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mL.

Sabe-se que o pH da solução influencia notavelmente o efeito catalítico de uma reação Fenton (HUANG et al., 2019). Assim, observou-se um forte efeito na eficiência de remoção do AZ utilizado fotocatalisador AMG ao variar o pH da solução, como indicado na Figura 10.

Após 180 min., todo o pH utilizado resultou em 100% da degradação do AZ. No entanto, em tempos mais curtos, a eficiência fotocatalítica foi diferente. A menor degradação fotocatalítica do AZ a pH 7 pode ser atribuída devido às cargas superficiais neutras do catalisador, o que pode levar à diminuição da interação entre o catalisador e as moléculas do AZ, o qual têm características catiônicas nesta gama de pH. A pH 2, a degradação foi melhor comparada com pH 7, o que pode estar associado à dissolução de íons metálicos a pH muito ácido (ANJU CHANU et al., 2019), disponibilizando as cargas superficiais negativas presentes na superfície do grafeno aumentando a adsorção das moléculas AZ positivamente carregadas. Sabe-se também que, num sistema Fenton clássico, o pH ótimo está em condições ácidas em torno do pH 3 (LAI et al., 2019), no entanto, nos grupos funcionais do meio ácido são com prótons e a natureza catiônica do AZ pode causar repulsão eletrostática entre o AZ e o nanocatalisador. Assim, a melhor degradação fotocatalítica ocorreu abaixo do pH 12, a

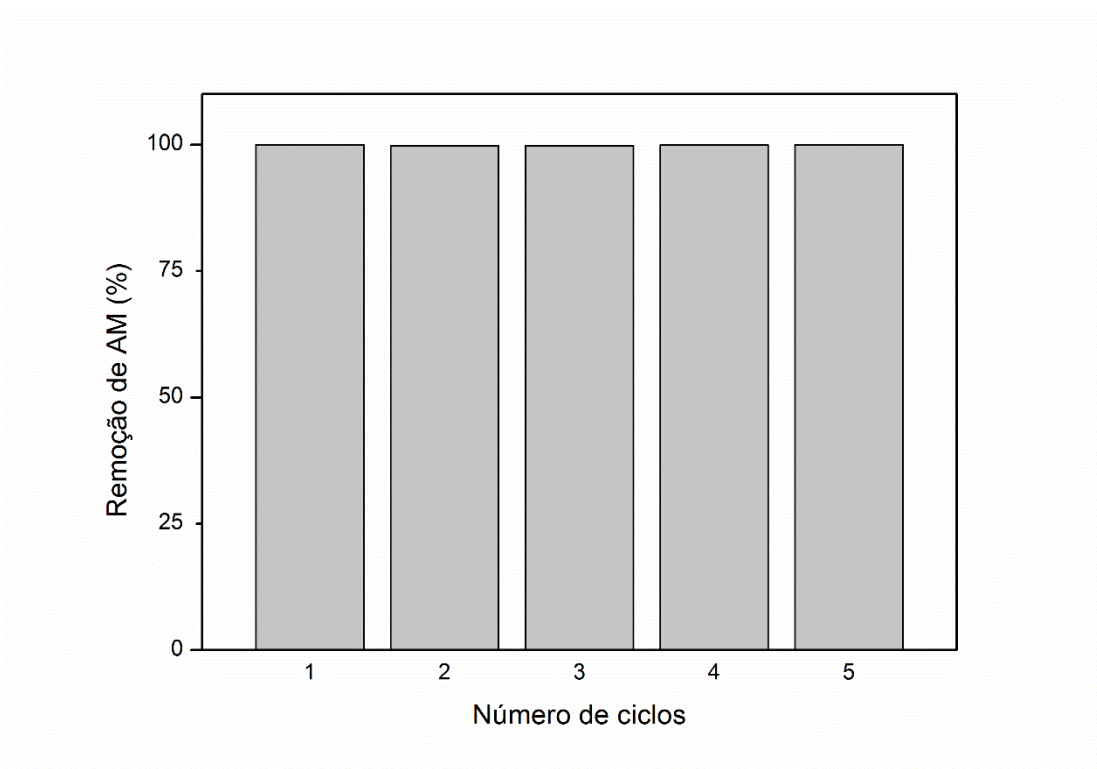


superfície tornou-se positivamente carregada, como confirmado pelo PIE do AMG (Fig. 5), favorecendo a remoção do AZ, sendo conseqüentemente muito eficaz na adsorção das moléculas catiônicas do AZ. WEI et al. (2020) obtiveram resultados semelhantes utilizando  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$  e explicaram que os melhores resultados em meio alcalino poderiam ser devido à ligeira reação do  $\text{NaOH}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  que poderia produzir  $\text{O}^{2-}$ . WANG et al. (2018) explicaram os seus resultados do efeito do pH no processo do tipo Fenton utilizando  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  estando diretamente relacionados com a eficiência de adsorção por interação eletrostática do  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e do poluente, o que está de acordo com os resultados presentes.

### 3.6 Estabilidade e reciclo

Um fotocatalisador com excelente estabilidade e capacidade de reciclagem para a degradação de poluentes é desejável do ponto de vista do custo de utilização e recuperação da matéria-prima. A reutilização da AMG foi avaliada após cinco ciclos consecutivos, os resultados estão apresentados na Figura 11.

Observou-se que com o aumento dos ciclos de reciclagem do AMG, o grau de descoloração do AZ analisado em tempos de contato idênticos não teve praticamente variação na fotoatividade, uma vez que a degradação do AZ foi de 100%, 99,78%, 99,78%, 99,92%, 99,97%, respectivamente. Este resultado sugere uma elevada retenção da atividade catalítica do fotocatalisador reciclado, que tem uma boa estabilidade e é eficaz na degradação de poluentes orgânicos e uma excelente capacidade de reciclagem durante pelo menos 5 ciclos. Este excelente desempenho pode ser atribuído à estabilidade química da AMG, tal como confirmado pelas análises de caracterização, onde se verificou que o grafeno e as nanopartículas estavam bem aderidas à areia.

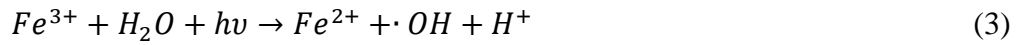
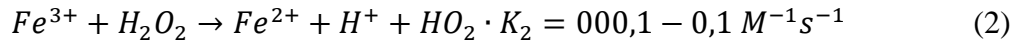
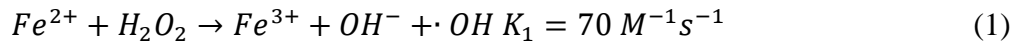


**Figura 11** - Desempenho de reciclagem de AMG na degradação fotocatalítica de AZ. As condições de reação: AZ = concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , catalizador= AMG, carga de catalisador =  $0,25 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mL}$ , sob um pH natural.

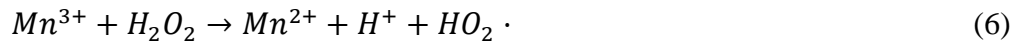
Resultados similares foram encontrados para ensaios de reciclabilidade por outros autores (GAUTAM et al., 2017; HUANG et al., 2019; ZHAN et al., 2018). HUANG et al. (2019) realizaram 8 ciclos de degradação fotocatalítica utilizando  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$  para degradação de AZ e também obteve uma baixa diminuição de efetividade. LAI et al. (2019) utilizaram  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{bio-carvão}$  para degradação de tetraciclina após 4 ciclos obteve um decaimento de 95% para 90% e (EL-KEMARY et al., 2011) observaram uma decadência para 83,1% após o 5º ciclo utilizando um fotocatalisador de 3,5-ácido dinitrosalicílico/QT/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

### 3.7 Mecanismo da atividade fotocatalítica

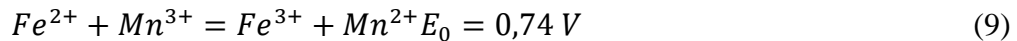
Na reação foto-Fenton a ciclagem de íons Fe (II, III) é considerada a força motriz da produção de radicais hidroxila, que podem degradar vários contaminantes orgânicos, de acordo com as Equações 1 a 4.



Porém, com a presença de manganês no compósito, sabe-se que os íons Mn também desempenham um papel semelhante aos íons Fe no processo de reação foto-Fenton, conforme as Equações 5 e 6 (YAO et al., 2014; ZHOU et al., 2016).



O metal Mn na estrutura da magnetita acelera fortemente a decomposição do peróxido no processo de degradação. Nguyen et al. (2011) relataram que o  $Fe_2MnO_4/AC-H$  teve uma eficiência de degradação de corante muito maior que o  $Fe_3O_4/AC-H$ . Além disso, as nanopartículas de  $MnFe_2O_4$  têm estrutura espinélio inversa, na qual o  $Mn^{2+}$  ocupa o local octaédrico e os íons  $Fe^{3+}$  ocupam os locais octaédricos e tetraédricos. Os íons  $Mn^{2+}$  no local octaédrico expostos à superfície desempenham um papel significativo na decomposição de peróxido (WEI et al., 2017). Além disso, de acordo com o resultado de Costa et al. (2006), a redução de  $Mn^{3+}$  por  $Fe^{2+}$  é termodinamicamente favorável, como mostrado pelas Equações 7 a 9.

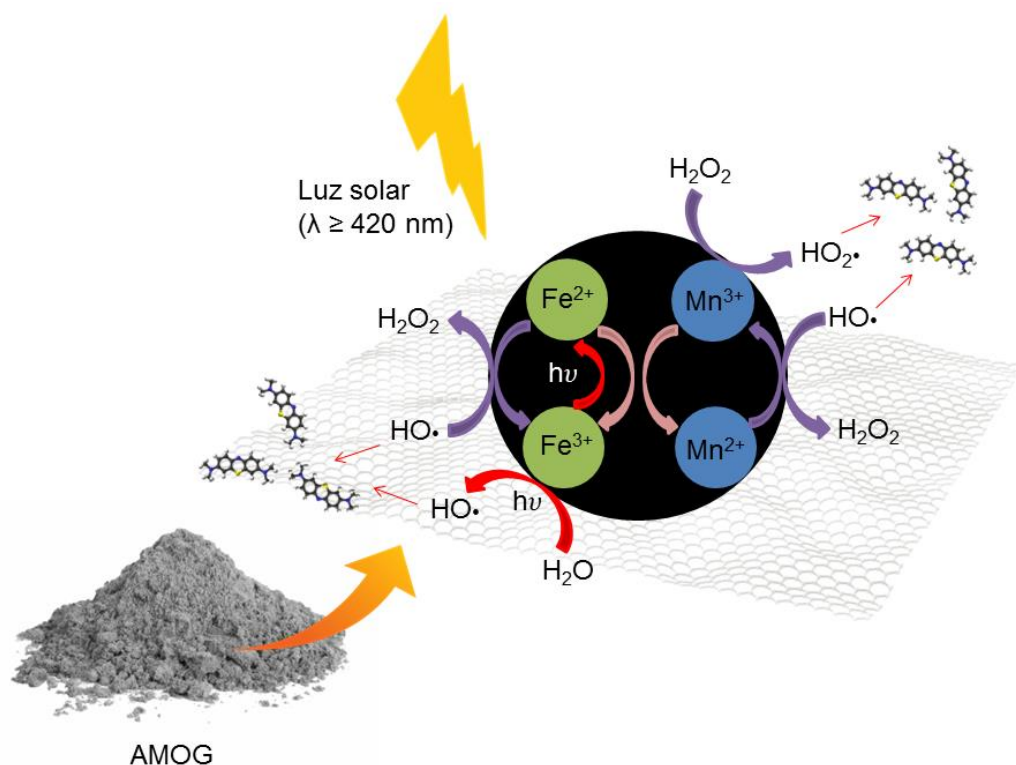


O maior potencial de redução de  $Mn^{3+}$  em relação ao  $Fe^{2+}$  facilita a redução de  $Mn^{3+}$ , gerando  $Mn^{2+}$  novamente fazendo com que participe da decomposição catalítica até o consumo de  $H_2O_2$ . Em outras palavras, a substituição de isomorfismo de  $Mn^{2+}$  por  $Fe^{2+}$  na magnetita causa alguns defeitos e distorção na sua estrutura devido aos raios de íons metálicos diferentes, o que leva à formação de oxigênio livres. Sabe-se que estes defeitos e oxigênios livres são os locais ativos, e são benéficos para a geração de  $\cdot OH$  (ZHONG et al., 2012).

Portanto, primeiro, o  $\text{Mn}^{2+}$  na superfície do AMG catalisou o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e gerou  $\cdot\text{OH}$  (Eq. (5)). Então o  $\text{Fe}^{2+}$  que foi produzido por foto-redução (Eq. (3)) foi parcialmente oxidado por  $\text{Mn}^{3+}$  e gerou  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (Eq. (9)). Além disso, o  $\text{Mn}^{3+}$  pode ser facilmente reduzido pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  em condições quase neutras consumindo muito  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. (6)), atribuindo o sinal negativo do radical superóxido. Assim, a circulação de Mn (II/III) poderia decompor  $\text{H}_2\text{O}_2$  e produzir  $\cdot\text{OH}$  em massa. Por outro lado, alguns  $\text{Fe}^{2+}$  também podem reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e gerar  $\cdot\text{OH}$  (Eq. (1)). O  $\text{Fe}^{3+}$  pode ser novamente foto-reduzido, levando à reciclagem de Fe (II/III). O  $\cdot\text{OH}$  gerado na superfície do catalisador decompõe o AZ em intermediários e mineraliza ainda mais em íons inorgânicos e água (LAI et al., 2019).

Portanto, os resultados na literatura sugerem que a degradação fotocatalítica do AZ utilizando ferrita de manganês é impulsionada tanto pelos radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) quanto pelos buracos foto-gerados. Embora os elétrons foto-gerados não possam participar diretamente da degradação do AZ, eles podem ativar o  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formação de radicais altamente oxidativos, que então decompõem o AZ (HUANG et al., 2019).

Sob irradiação visível, o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  pode absorver a energia do fóton para gerar um par de buraco de elétrons. Para o AMG as atividades fotocatalíticas aprimoradas na degradação de AZ podem ser atribuídas ao notável efeito sinérgico na separação eficiente de transportadoras geradas por energia de fótons nos compósitos híbridos (PENG et al., 2016). Como se sabe, o grafeno pode atuar como um excelente difusor de elétrons devido à estrutura plana bidimensional e à alta condutividade elétrica. Portanto, os elétrons foto-gerados nas nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  podem ser entregues às nanofolhas de grafeno através das interfaces grafeno e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , suprimindo a recombinação de elétrons e buracos fotoexcitados. Os elétrons podem reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar radicais  $\cdot\text{OH}$  altamente oxidativos que podem degradar. Além disso, as folhas de grafeno podem adsorver alta quantidade de AZ da solução aquosa para a interface, para uma reação mais rápida devido à grande área de superfície das nanofolhas de grafeno, bem como o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e as interações eletrostáticas entre o poluente AZ e as nanofolhas de grafeno (HUANG et al., 2019). Dessa forma, foi proposto um mecanismo de degradação para o AZ que está apresentado na Figura 12.



**Figura 12** - Ilustração do mecanismo proposto para degradação fotocatalítica do AZ pelo AMG em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sob irradiação de luz visível.

Portanto, por um lado o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode produzir um grande número de radicais hidroxila sob a ação de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , que facilita a decomposição de moléculas de AZ (ZHAN et al., 2018) e por outro lado, as moléculas AZ podem ser adsorvidas na areia e nas nanosfolhas devido às grandes áreas de superfície específicas, bem como à interação eletrostática entre elas, fornecendo mais oportunidades para as moléculas AZ se aproximarem do  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Além disso, o AMG apresentou melhores resultados de fotocatalise, possivelmente devido às nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  estarem melhores dispersas na areia e nanosfolhas de grafeno possibilitando uma maior área de superfície ativa em comparação com AM e AG (ZHAN et al., 2018).

#### 4 Conclusão

Neste estudo um compósito econômico e eficiente de areia, ferrita de manganês e grafeno reduzido foi sintetizado e seu desempenho fotocatalítico foi testado através da degradação do AZ. O desempenho fotocatalítico mostrou que o compósito AMG obteve maior eficiência na degradação do AZ comparado com os compósitos AG e AM. Após 5

ciclos a atividade de degradação do AZ utilizando o compósito AMG não foi reduzida significativamente sob a luz solar, demonstrando alta estabilidade e reutilização na eliminação do AZ. As melhores condições para a degradação fotocatalítica foi obtida para o AMG em condições de pH 12, 0,25 g L<sup>-1</sup> de catalisador, 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sob luz solar. Ao analisar o mecanismo de reação, Mn e Fe na superfície do catalisador participam da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e produção de  $\cdot\text{OH}$ . Considerando suas propriedades magnéticas, estabilidade, reutilização e alta atividade, o composto AMG apresentou ampla perspectiva de aplicação para degradação de corantes catiônicos como o AZ.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior (CAPES) e ao Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação (ICETI) pelo apoio financeiro.

### Referências

- ALI, A.; AHMED, A.; GAD, A. Chemical and microstructural analyses for heavy metals removal from water media by ceramic membrane filtration. *Water Science and Technology*, v. 75, n. 2, p. 439-450, 2016.
- ANJU CHANU, L.; JOYCHANDRA SINGH, W.; JUGESHWAR SINGH, K.; NOMITA DEVI, K. Effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Methylene blue dye solution using manganese doped ZnO nanoparticles. *Results in Physics*, v. 12, n., p. 1230-1237, 2019.
- ANJUM, M.; MIANDAD, R.; WAQAS, M.; GEHANY, F.; BARAKAT, M. A. Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 8, p. 4897-4919, 2019.
- ARAÚJO, K. S. D.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, n., p. 387-401, 2016.
- ASLAM, M.; QAMAR, M. T.; SOOMRO, M. T.; ISMAIL, I. M. I.; SALAH, N.; ALMEELBI, T.; GONDAL, M. A.; HAMEED, A. The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO<sub>2</sub> for the degradation of phenol and its derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, n., p. 391-402, 2016.

BANAT, I.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*, v. 58, n., p. 217-227, 1996.

BAO, N.; SHEN, L.; WANG, Y.; PADHAN, P.; GUPTA, A. A facile thermolysis route to monodisperse ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 41, p. 12374-12375, 2007.

ÇELİK, D.; YILDIZ, M. Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 36, p. 23395-23401, 2017.

CHELLA, S.; KOLLU, P.; KOMARALA, E. V. P. R.; DOSHI, S.; SARANYA, M.; FELIX, S.; RAMACHANDRAN, R.; SARAVANAN, P.; KONERU, V. L.; VENUGOPAL, V.; JEONG, S. K.; NIRMALA GRACE, A. Solvothermal synthesis of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene composite, Investigation of its adsorption and antimicrobial properties. *Applied Surface Science*, v. 327, n. 0, p. 27-36, 2015.

CHEN, S.; WU, Y.; LI, G.; WU, J.; MENG, G.; GUO, X.; LIU, Z. A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye. *Applied Clay Science*, v. 136, n., p. 103-111, 2017.

CHEN, Y.; CHEN, L.; BAI, H.; LI, L. Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 6, p. 1992-2001, 2013.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; LIU, Y.; ZHANG, C.; WAN, J.; HU, L.; ZHOU, C.; XIONG, W. Efficient degradation of sulfamethazine in simulated and real wastewater at slightly basic pH values using Co-SAM-SCS /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system. *Water Research*, v. 138, n., p. 7-18, 2018.

CHENG, S.; ZHANG, L.; XIA, H.; PENG, J.; SHU, J.; LI, C.; JIANG, X.; ZHANG, Q. Adsorption behavior of methylene blue onto waste-derived adsorbent and exhaust gases recycling. *RSC Adv.*, v. 7, n., p. 27331-27341, 2017.

CHENNAH, A.; ANFAR, Z.; AMATERZ, E.; TAOUFYQ, A.; BAKIZ, B.; BAZZI, L.; GUINETON, F.; BENLHACHEMI, A. Ultrasound-assisted electro-oxidation of Methylene blue dye using new Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> based electrode prepared by electro-deposition. *Materials Today: Proceedings*, v., n., p., 2019.

CHEQUER, F.; OLIVERA, G. A. R.; FERRAZ, E.; CARDOSO, J.; ZANONI, M.; OLIVERA, D. P. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, v. 6, n., p. 151-176, 2013.

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 204, n. 0, p. 35-56, 2014.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society reviews*, v. 43, n. 1, p. 21, 2014.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, v. 6, n. 6, p. 711-723, 2010.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on  $\text{Fe}_3\text{-xMxO}_4$  (Fe, Co, Mn, Ni): The role of  $\text{M}^{2+}$  species on the reactivity towards  $\text{H}_2\text{O}_2$  reactions. *J Hazard Mater*, v. 129, n. 1, p. 171-178, 2006.

CUI, L.; WANG, Y.; GAO, L.; HU, L.; YAN, L.; WEI, Q.; DU, B. EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property. *Chemical Engineering Journal*, v. 281, n., p. 1-10, 2015.

DALPONTE, I.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M.; WEINSCHUTZ, R. Degradação fotocatalítica de tartrazina com  $\text{TiO}_2$  imobilizado em esferas de alginato. *Química Nova*, v. 39, n., p. 1165-1169, 2016.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *J Hazard Mater*, v. 167, n. 1, p. 1-9, 2009.

DENG, X.; LÜ, L.; LI, H.; LUO, F. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *J Hazard Mater*, v. 183, n. 1-3, p. 923-930, 2010.

DING, Z.; HU, X.; MORALES, V. L.; GAO, B. Filtration and transport of heavy metals in graphene oxide enabled sand columns. *Chemical Engineering Journal*, v. 257, n., p. 248-252, 2014.

DOM, R.; SUBASRI, R.; RADHA, K.; BORSE, P. H. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. *Solid State Communications*, v. 151, n. 6, p. 470-473, 2011.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, v. 5, n. 1, p. 13, 2013.

EL-KEMARY, M.; ABDEL-MONEAM, Y.; MADKOUR, M.; EL-MEHASSEB, I. Enhanced photocatalytic degradation of Safranin-O by heterogeneous nanoparticles for environmental applications. *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 4, p. 570-576, 2011.

ERSAN, G.; APUL, O. G.; PERREAULT, F.; KARANFIL, T. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. *Water Research*, v. 126, n., p. 385-398, 2017.



ETAIW, S.; EL-BENDARY, M. Degradation of methylene blue by catalytic and photocatalytic processes catalyzed by the organotin-polymer  $3\infty[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 126, n., p. 326–333, 2012.

FADILLAH, G.; SALEH, T. A.; WAHYUNINGSIH, S.; NINDA KARLINA PUTRI, E.; FEBRIANASTUTI, S. Electrochemical removal of methylene blue using alginate-modified graphene adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, v. 378, n., p. 122140, 2019.

FATHY, M.; HAMAD, H.; KASHYOUT, A. E. H. Influence of calcination temperatures on the formation of anatase  $\text{TiO}_2$  nano rods with a polyol-mediated solvothermal method. *RSC Advances*, v. 6, n. 9, p. 7310-7316, 2016.

FERIANCIKOVA, L.; XU, S. Deposition and remobilization of graphene oxide within saturated sand packs. *J Hazard Mater*, v. 235-236, n., p. 194-200, 2012.

FRUNZA, L.; DIAMANDESCU, L.; ZGURA, I.; FRUNZA, S.; GANEA, C. P.; NEGRILA, C. C.; ENCULESCU, M.; BIRZU, M. Photocatalytic activity of wool fabrics deposited at low temperature with  $\text{ZnO}$  or  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: Methylene blue degradation as a test reaction. *Catalysis Today*, v. 306, n., p. 251-259, 2018.

FU, H.; MA, S.; ZHAO, P.; XU, S.; ZHAN, S. Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoarchitecture for organic pollutants degradation: Structure dependence and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 360, n., p. 157-170, 2019.

FU, Y.; XIONG, P.; CHEN, H.; SUN, X.; WANG, X. High Photocatalytic Activity of Magnetically Separable Manganese Ferrite–Graphene Heteroarchitectures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 2, p. 725-731, 2012a.

FU, Y.; CHEN, H.; SUN, X.; WANG, X. Combination of cobalt ferrite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 111-112, n., p. 280-287, 2012b.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GAO, W.; MAJUMDER, M.; ALEMANY, L. B.; NARAYANAN, T. N.; IBARRA, M. A.; PRADHAN, B. K.; AJAYAN, P. M. Engineered Graphite Oxide Materials for Application in Water Purification. *ACS Appl Mater Interfaces*, v. 3, n. 6, p. 1821-1826, 2011.

GARCÍA, M.; MORA, M.; ESQUIVEL, D.; FOSTER, J.; RODERO, A.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; ROMERO-SALGUERO, F. Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: Degradation of methylene blue as a model dye. *Chemosphere*, v. 180, n., p., 2017.

GAUTAM, S.; SHANDILYA, P.; SINGH, V. P.; RAIZADA, P.; SINGH, P. Solar photocatalytic mineralization of antibiotics using magnetically separable  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  supported

onto graphene sand composite and bentonite. *Journal of Water Process Engineering*, v. 14, n., p. 86-100, 2016.

GAUTAM, S.; SHANDILYA, P.; PRIYA, B.; SINGH, V. P.; RAIZADA, P.; RAI, R.; VALENTE, M. A.; SINGH, P. Superparamagnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dispersed over graphitic carbon sand composite and bentonite as magnetically recoverable photocatalyst for antibiotic mineralization. *Separation and Purification Technology*, v. 172, n., p. 498-511, 2017.

GAYA, U.; ABDULLAH, A. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, n., p. 1-12, 2008.

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Surfaces and Interfaces*, v. 9, n., p. 93-106, 2017.

GOYAL, M.; BHAGAT, M.; DHAWAN, R. Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns. *J Hazard Mater*, v. 171, n. 1, p. 1009-1015, 2009.

GUO, X.; WANG, K.; LI, D.; QIN, J. Heterogeneous photo-Fenton processes using graphite carbon coating hollow CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spheres for the degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, v. 420, n., p. 792-801, 2017.

GUPTA, S. S.; SREEPRASAD, T. S.; MALIYEKKAL, S. M.; DAS, S. K.; PRADEEP, T. Graphene from sugar and its application in water purification. *ACS Appl Mater Interfaces*, v. 4, n. 8, p. 4156-4163, 2012.

HAMAD, H.; BAIL, A.; N-GARC, A.; A, E.; MALDONADO-H, A.; DAR, F. J.; P, A.; REZ-CADENAS, A. A. A. A. N. F.; CARRASCO-MAR, A.; N, F.; MORALES-TORRES, S. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals in mild synthesis conditions for the degradation of pollutants under solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 241, n., p. 385-392, 2019.

HAN, J.; JUN, B.-M.; HEO, J.; LEE, G.; YOON, Y.; PARK, C. M. Highly efficient organic dye removal from waters by magnetically recoverable La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide nanohybrid. *Ceramics International*, v. 45, n. 15, p. 19247-19256, 2019.

HE, G.; DING, J.; ZHANG, J.; HAO, Q.; CHEN, H. One-step ball-milling preparation of highly photocatalytic active CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide heterojunctions for organic dye removal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 11, p. 2862-2867, 2015.

HOSSEINI, S. M.; HOSSEINI-MONFARED, H.; ABBASI, V. Silver ferrite-graphene nanocomposite and its good photocatalytic performance in air and visible light for organic dye removal. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 31, n. 4, p. e3589, 2017.

HOU, W.; ZHANG, Y.; LIU, T.; LU, H.; HE, L. Graphene oxide coated quartz sand as a high performance adsorption material in the application of water treatment. *RSC Advances*, v. 5, n. 11, p. 8037-8043, 2015.

HU, W.; PENG, C.; LUO, W.; LV, M.; LI, X.; LI, D.; HUANG, Q.; FAN, C. Graphene-Based Antibacterial Paper. *ACS Nano*, v. 4, n. 7, p. 4317-4323, 2010.

HU, Z. T.; LUA, S. K.; LIM, T. T. Cuboid-like Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Ag with Graphene-Wrapping Tribrid Composite with Superior Capability for Environmental Decontamination: Nanoscaled Material Design and Visible-Light-Driven Multifunctional Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 3, n. 11, p. 2726-2736, 2015.

HUANG, X.; LIU, L.; XI, Z.; ZHENG, H.; DONG, W.; WANG, G. One-pot solvothermal synthesis of magnetically separable rGO/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrids as efficient photocatalysts for degradation of MB under visible light. *Materials Chemistry and Physics*, v. 231, n., p. 68-74, 2019.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

INYANG, M.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A.; ZHANG, M.; CHEN, H. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, v. 236, n., p. 39-46, 2014.

IUPAC, U. I. D. Q. P. E. A. *Glossary of terms used in photochemistry*. 2006, 384 p.

IURASCU, B.; SIMINICEANU, I.; VIONE, D.; VICENTE, M. A.; GIL, A. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research*, v. 43, n. 5, p. 1313-1322, 2009.

JIANG, X.; LI, L.; CUI, Y.; CUI, F. New branch on old tree: Green-synthesized RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as a photo-Fenton catalyst for rapid decomposition of methylene blue. *Ceramics International*, v. 43, n. 16, p. 14361-14368, 2017.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 6, p. 2319-2364, 2007.

KUSIAK-NEJMAN, E.; WANAG, A.; KAPICA-KOZAR, J.; KOWALCZYK, Ł.; ZGRZEBNICKI, M.; TRYBA, B.; PRZEPIÓRSKI, J.; MORAWSKI, A. W. Methylene blue decomposition on TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and calcination synthesis. *Catalysis Today*, v., n., p., 2019.

LAI, C.; HUANG, F.; ZENG, G.; HUANG, D.; QIN, L.; CHENG, M.; ZHANG, C.; LI, B.; YI, H.; LIU, S.; LI, L.; CHEN, L. Fabrication of novel magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. *Chemosphere*, v. 224, n., p. 910-921, 2019.

- LENG, Y.; GUO, W.; SU, S.; YI, C.; XING, L. Removal of antimony(III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 211-212, n., p. 406-411, 2012.
- LI, D.; MULLER, M. B.; GILJE, S.; KANER, R. B.; WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nano*, v. 3, n. 2, p. 101-105, 2008.
- LI, Z.; CHEN, F.; YUAN, L.; LIU, Y.; ZHAO, Y.; CHAI, Z.; SHI, W. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 210, n. 0, p. 539-546, 2012.
- LIANG, J.; WEI, Y.; ZHANG, J.; YAO, Y.; HE, G.; TANG, B.; CHEN, H. Scalable Green Method to Fabricate Magnetically Separable NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance Driven by Visible Light. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 12, p. 4311-4319, 2018.
- LIU, P.; NIU, L.; TAO, X.; LI, X.; ZHANG, Z.; YU, L. Preparation of superhydrophobic-oleophilic quartz sand filter and its application in oil-water separation. *Applied Surface Science*, v. 447, n., p. 656-663, 2018.
- LIU, Q.; DENG, W.; WANG, Q.; LIN, X.; GONG, L.; LIU, C.; XIONG, W.; NIE, X. An efficient chemical precipitation route to fabricate 3D flower-like CuO and 2D leaf-like CuO for degradation of methylene blue. *Advanced Powder Technology*, v., n., p., 2020.
- LIU, X.; ZHANG, H.; MA, Y.; WU, X.; MENG, L.; GUO, Y.; YU, G.; LIU, Y. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 5, p. 1875-1884, 2013.
- MALIYEKKAL, S. M.; SREEPRASAD, T. S.; KRISHNAN, D.; KOUSER, S.; MISHRA, A. K.; WAGHMARE, U. V.; PRADEEP, T. Graphene: A Reusable Substrate for Unprecedented Adsorption of Pesticides. *Small*, v. 9, n. 2, p. 273-283, 2013.
- MAMBA, G.; GANGASHE, G.; MOSS, L.; HARIGANESH, S.; THAKUR, S.; VADIVEL, S.; MISHRA, A. K.; VILAKATI, G. D.; MUTHURAJ, V.; NKAMBULE, T. T. I. State of the art on the photocatalytic applications of graphene based nanostructures: From elimination of hazardous pollutants to disinfection and fuel generation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v., n., p. 103505, 2019.
- MORADI, S.; AZIZIAN, S. Preparation of nanostructured carbon covered sand for removal of methyl violet from water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, n., p. 909-913, 2016.
- MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. D.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, n., p. 2181-2190, 2009.
- MRUNAL, V. K.; VISHNU, A. K.; MOMIN, N.; MANJANNA, J. Cu<sub>2</sub>O nanoparticles for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous medium. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 12, n., p. 100265, 2019.

NALLAPAN MANIYAM, M.; HARI, M.; YAACOB, N. S. Enhanced methylene blue decolourization by *Rhodococcus* strain UCC 0003 grown in banana peel agricultural waste through response surface methodology. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 23, n., p. 101486, 2020.

NGUYEN, T. D.; PHAN, N. H.; DO, M. H.; NGO, K. T. Magnetic Fe<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (M:Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *J Hazard Mater*, v. 185, n. 2, p. 653-661, 2011.

NUENGMATCHA, P.; PORRAWATKUL, P.; CHANTHAI, S.; SRICHAROEN, P.; LIMCHOOWONG, N. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene/CuO nanocomposites under visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 6, p. 103438, 2019.

OJHA, D. P.; JOSHI, M. K.; KIM, H. J. Photo-Fenton degradation of organic pollutants using a zinc oxide decorated iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposite. *Ceramics International*, v. 43, n. 1, Part B, p. 1290-1297, 2017.

ORTIZ, I.; MOSQUERA-CORRAL, A.; LEMA, J.; ESPLUGAS, S. Advanced technologies for water treatment and reuse. *AIChE Journal*, v. 61, n., p., 2015.

PANASIUK, O.; HEDSTRÖM, A.; MARSALEK, J.; ASHLEY, R. M.; VIKLANDER, M. Contamination of stormwater by wastewater: A review of detection methods. *Journal of Environmental Management*, v. 152, n., p. 241-250, 2015.

PARK, C. M.; HEO, J.; WANG, D.; SU, C.; YOON, Y. Heterogeneous activation of persulfate by reduced graphene oxide–elemental silver/magnetite nanohybrids for the oxidative degradation of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 225, n., p. 91-99, 2018.

PARK, C. M.; KIM, Y. M.; KIM, K.-H.; WANG, D.; SU, C.; YOON, Y. Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review. *Chemosphere*, v. 221, n., p. 392-402, 2019.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nano*, v. 4, n. 4, p. 217-224, 2009.

PARVATHI, P. V.; UMADEVI, M.; BHAVIYA RAJ, R. Improved waste water treatment by bio-synthesized Graphene Sand Composite. *J Environ Manage*, v. 162, n., p. 299-305, 2015.

PAVAGADHI, S.; TANG, A. L. L.; SATHISHKUMAR, M.; LOH, K. P.; BALASUBRAMANIAN, R. Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: Adsorption and kinetic experiments. *Water Research*, v. 47, n. 13, p. 4621-4629, 2013.

PEIXOTO, F.; RODRIGUES, K. CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO. *HOLOS*, v. 5, n., p. 98, 2013.

PENG, X.; QU, J.; TIAN, S.; DING, Y.; HAI, X.; JIANG, B.; WU, M.; QIU, J. Green fabrication of magnetic recoverable graphene/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrids for efficient decomposition of methylene blue and the Mn/Fe redox synergetic mechanism. *RSC Advances*, v. 6, n. 106, p. 104549-104555, 2016.

PINTO, A. M.; GONÇALVES, I. C.; MAGALHÃES, F. D. Graphene-based materials biocompatibility: A review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 111, n. 0, p. 188-202, 2013.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Biological filtration for removal of arsenic from drinking water. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 5, p. 1956-1961, 2009.

POPA, N.; VISA, M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. *Advanced Powder Technology*, v. 28, n., p., 2017.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; AGÜERA, A.; BLANCO, J.; MALATO, S. Optimization of mild solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 128, n., p. 119-125, 2012.

PRIYA, B.; RAIZADA, P.; SINGH, N.; THAKUR, P.; SINGH, P. Adsorptional photocatalytic mineralization of oxytetracycline and ampicillin antibiotics using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOCl supported on graphene sand composite and chitosan. *J Colloid Interface Sci*, v. 479, n., p. 271-283, 2016.

RAHMANI, S.; ZEYNIZADEH, B.; KARAMI, S. Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Applied Clay Science*, v. 184, n., p. 105391, 2020.

RAIZADA, P.; PRIYA, B.; THAKUR, P.; SINGH, P. Solar light induced photodegradation of oxytetracycline using Zr doped TiO<sub>2</sub>/CaO based nanocomposite. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, v. 55A, n., p. 803-809, 2016.

RAIZADA, P.; SUDHAIR, A.; SINGH, P. Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 2, n. 3, p. 509-525, 2019.

RAMESHA, G. K.; VIJAYA KUMARA, A.; MURALIDHARA, H. B.; SAMPATH, S. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 361, n. 1, p. 270-277, 2011.

SANTOS, R.; JOYEUX, A.; BESNARD, A.; BLANCHARD, C.; HALKETT, C.; BONY, S.; SANCHEZ, W.; DEVAUX, A. An integrative approach to assess ecological risks of surface water contamination for fish populations. *Environmental Pollution*, v. 220, n., p. 588-596, 2017.

SHAH, I.; ADNAN, R.; WAN NGAH, W. S.; MOHAMED, N. Iron Impregnated Activated Carbon as an Efficient Adsorbent for the Removal of Methylene Blue: Regeneration and Kinetics Studies. *PLOS ONE*, v. 10, n. 4, p. e0122603, 2015.

SHAM, A. Y. W.; NOTLEY, S. M. Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, p. 495-504, 2018.

SHANDILYA, P.; MITTAL, D.; SONI, M.; RAIZADA, P.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; SAINI, A. K.; SINGH, P. Fabrication of fluorine doped graphene and SmVO<sub>4</sub> based dispersed and adsorptive photocatalyst for abatement of phenolic compounds from water and bacterial disinfection. *Journal of Cleaner Production*, v. 203, n., p. 386-399, 2018.

SHARIF, F.; GAGNON, L. R.; MULMI, S.; ROBERTS, E. P. L. Electrochemical regeneration of a reduced graphene oxide/magnetite composite adsorbent loaded with methylene blue. *Water Research*, v. 114, n., p. 237-245, 2017.

SHEN, Q.; XUE, J.; MI, A.; JIA, H.; LIU, X.; XU, B. The study on properties of CdS photocatalyst with different ratios of zinc-blende and wurtzite structure. *RSC Advances*, v. 3, n. 43, p. 20930-20935, 2013.

SHOOTO, N. D.; NKUTHA, C. S.; GUILANDE, N. R.; NAIDOO, E. B. Pristine and modified mucuna beans adsorptive studies of toxic lead ions and methylene blue dye from aqueous solution. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n., p. 33-43, 2020.

SILVA, D. D. D.; SANTOS, W. F. D.; PEZZIN, S. H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. *Revista Matéria*, v. 2, n. 18, p. 12, 2013.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, v. 11, n., p. 187-240, 2018.

SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.

SOUSA, J. C. G.; RIBEIRO, A. R.; BARBOSA, M. O.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J Hazard Mater*, v. 344, n., p. 146-162, 2018.

SOUZA, C. R. L. D.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, v. 28, n., p. 226-228, 2005.

SREEPRASAD, T. S.; MALIYEKKAL, S. M.; LISHA, K. P.; PRADEEP, T. Reduced graphene oxide-metal/metal oxide composites: Facile synthesis and application in water purification. *J Hazard Mater*, v. 186, n. 1, p. 921-931, 2011.

SREEPRASAD, T. S.; GUPTA, S. S.; MALIYEKKAL, S. M.; PRADEEP, T. Immobilized graphene-based composite from asphalt: Facile synthesis and application in water purification. *J Hazard Mater*, v. 246–247, n. 0, p. 213-220, 2013.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático*. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA., 2004, v.3

THEYDAN, S. K.; AHMED, M. J. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl<sub>3</sub> activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 97, n., p. 116-122, 2012.

TJOA, V.; JUN, W.; DRAVID, V.; MHAISALKAR, S.; MATHEWS, N. Hybrid graphene–metal nanoparticle systems: electronic properties and gas interaction. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 39, p. 15593-15599, 2011.

TONY, V. C. S.; VOON, C. H.; LEE, C. C.; LIM, B. Y.; GOPINATH, S. C. B.; FOO, K. L.; ARSHAD, M. K. M.; RUSLINDA, A. R.; HASHIM, U.; NASHAAIN, M. N.; AL-DOURI, Y. Effective Synthesis of Silicon Carbide Nanotubes by Microwave Heating of Blended Silicon Dioxide and Multi-Walled Carbon Nanotube. *Materials Research*, v. 20, n., p. 1658-1668, 2017.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. As múltiplas dimensões da crise hídrica. *Revista USP*, v., n. 106, p. 9, 2015.

UNESCO, O. D. N. U. P. A. E., A CIÊNCIA E A CULTURA. *Relatório Mundial das nações unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos 2017*. 2017.

VIDAL, C.; NASCIMENTO, R.; RAULINO, G.; CLECIUS, A.; MELO, D. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, 2014

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e P. Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, p. 4, 2016.

WANG, D.; PARK, C. M.; MASUD, A.; AICH, N.; SU, C. Carboxymethylcellulose Mediates the Transport of Carbon Nanotube - Magnetite Nanohybrid Aggregates in Water-Saturated Porous Media. *Environmental Science and Technology*, v. 51, n. 21, p. 12405-12415, 2017a.

WANG, G.; MA, Y.; ZHANG, L.; MU, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; CHE, H.; BAI, Y.; HOU, J. Facile synthesis of manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites for controlled targeted drug delivery. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 401, n., p. 647-650, 2016.



WANG, G.; MA, Y.; TONG, Y.; DONG, X. Development of manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites for magnetorheological fluid with enhanced sedimentation stability. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 48, n., p. 142-150, 2017b.

WANG, G.; ZHAO, D.; KOU, F.; OUYANG, Q.; CHEN, J.; FANG, Z. Removal of norfloxacin by surface Fenton system ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ): Kinetics, mechanism and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, v. 351, n., p. 747-755, 2018.

WEI, C.; FENG, Z.; SCHERER, G. G.; BARBER, J.; SHAO-HORN, Y.; XU, Z. J. Cations in Octahedral Sites: A Descriptor for Oxygen Electrocatalysis on Transition-Metal Spinels. *Advanced Materials*, v. 29, n. 23, p. 1606800, 2017.

WEI, Z.; HUANG, S.; ZHANG, X.; LU, C.; HE, Y. Hydrothermal synthesis and photo-Fenton degradation of magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 7, p. 5176-5186, 2020.

WU, K.; HU, G.; CAO, Y.; PENG, Z.; DU, K. Facile and green synthesis of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ /reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for Li-ion batteries. *Materials Letters*, v. 161, n., p. 178-180, 2015.

WU, Y.-H.; WU, T.; LIN, Y.-W. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on cadmium sulfide-sensitized titanium dioxide film. *Materials Research Bulletin*, v. 118, n., p. 110500, 2019.

XIONG, W.; ZENG, G.; YANG, Z.; ZHOU, Y.; ZHANG, C.; CHENG, M.; LIU, Y.; HU, L.; WAN, J.; ZHOU, C.; XU, R.; LI, X. Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53(Fe) as new adsorbent. *Science of the Total Environment*, v. 627, n., p. 235-244, 2018.

YAMAGUCHI, N. L. U.; BERGAMASCO, R. N.; HAMOUDI, S. Magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 295, n., p. 391-402, 2016a.

YAMAGUCHI, N. U.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 295, n., p. 391-402, 2016b.

YANG, X.; SHI, Z.; LIU, L. Adsorption of Sb(III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 260, n., p. 444-453, 2015.

YAO, Y.; CAI, Y.; LU, F.; WEI, F.; WANG, X.; WANG, S. Magnetic recoverable  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants. *J Hazard Mater*, v. 270, n. 0, p. 61-70, 2014.

YU, L.; WANG, L.; XU, W.; CHEN, L.; FU, M.; WU, J.; YE, D. Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide. *Journal of Environmental Sciences*, v. 67, n., p. 171-178, 2018.

ZABIHI, M.; AHMADPOUR, A.; ASL, A. H. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *J Hazard Mater*, v. 167, n. 1-3, p. 230-236, 2009.

ZEB, J.; SULTAN, M.; TAHIR, H. Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents *Ulva lactuca* and *Sargassum*. *AFRICAN JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY*, v. 7, n., p. 2649-2655, 2008.

ZHAN, Y.; MENG, Y.; LI, W.; CHEN, Z.; YAN, N.; LI, Y.; TENG, M. Magnetic recoverable  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ /cellulose nanocrystal composites as an efficient catalyst for decomposition of methylene blue. *Industrial Crops and Products*, v. 122, n., p. 422-429, 2018.

ZHANG, X.-J.; WANG, G.-S.; WEI, Y.-Z.; GUO, L.; CAO, M.-S. Polymer-composite with high dielectric constant and enhanced absorption properties based on graphene–CuS nanocomposites and polyvinylidene fluoride. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 39, p. 12115-12122, 2013.

ZHANG, Y.; CHEN, B.; ZHANG, L.; HUANG, J.; CHEN, F.; YANG, Z.; YAO, J.; ZHANG, Z. Controlled assembly of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles on graphene oxide. *Nanoscale*, v. 3, n. 4, p. 1446-1450, 2011.

ZHAO, G.; LI, J.; REN, X.; CHEN, C.; WANG, X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 24, p. 10454-10462, 2011.

ZHENG, L.; SU, W.; QI, Z.; XU, Y.; ZHOU, M.; XIE, Y. First-order metal–insulator transition and infrared identification of shape-controlled magnetite nanocrystals. *Nanotechnology*, v. 22, n. 48, p. 485706, 2011.

ZHONG, Y.; LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, J.; ZHU, S.; YUAN, P.; HE, H.; ZHANG, J. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products. *Water Research*, v. 46, n. 15, p. 4633-4644, 2012.

ZHOU, C.; XU, P.; LAI, C.; ZHANG, C.; ZENG, G.; HUANG, D.; CHENG, M.; HU, L.; XIONG, W.; WEN, X.; QIN, L.; YUAN, J.; WANG, W. Rational design of graphitic carbon nitride copolymers by molecular doping for visible-light-driven degradation of aqueous sulfamethazine and hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, v. 359, n., p. 186-196, 2019.

ZHOU, Y.; XIAO, B.; LIU, S.-Q.; MENG, Z.; CHEN, Z.-G.; ZOU, C.-Y.; LIU, C.-B.; CHEN, F.; ZHOU, X. Photo-Fenton degradation of ammonia via a manganese–iron double-active component catalyst of graphene–manganese ferrite under visible light. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, n., p. 266-275, 2016.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.

## 5 NORMAS DO ARTIGO

### DIRETRIZES PARA AUTORES

#### Tipos de manuscritos

Os seguintes tipos de contribuição são publicados no *The Journal of Cleaner Production*:

*Artigo original*: Trabalhos de pesquisa padrão de 6.000 a 8.000 palavras, com tabelas, ilustrações e referências, nas quais as hipóteses são testadas e os resultados relatados.

*Artigo de revisão*: Os documentos de revisão fornecem uma ampla visão geral dos desenvolvimentos recentes em áreas específicas que se enquadram no escopo da revista. Espera-se que eles tenham uma extensa revisão da literatura seguida de uma análise aprofundada do estado da arte e identifiquem desafios para pesquisas futuras. Os artigos de revisão geralmente têm até 12.000 palavras e devem incluir uma seção Métodos explicando como a literatura para revisão foi selecionada.

*Nota técnica*: Resumos/relatórios científicos concisos de aproximadamente 500 palavras de novos produtos/tecnologias relevantes para o campo da produção mais limpa. Ilustrações podem ser incluídas, mas não os logotipos da empresa.

*Relatórios de Congressos*: Relatórios sobre os principais congressos internacionais de particular interesse para o *The Journal of Cleaner Production*, aproximadamente 1000-2000 palavras.

*Revisões de livros*: Revisões de aproximadamente 500-1000 palavras em novos livros, softwares e vídeos relevantes para o escopo do *The Journal of Cleaner Production*.

*Cartas ao Editor*: Cartas destinadas a esclarecer ou responder ao conteúdo de um artigo publicado anteriormente na Revista ou a levantar questões sobre futuras direções do *The Journal of Cleaner Production* ou outros assuntos que o leitor deseje colocar que sejam relevantes para a publicação mandato da Revista.

#### ANTES DE COMEÇAR

##### Ética na publicação

Os autores têm a responsabilidade de apresentar seu trabalho com a integridade intelectual que a comunidade científica espera. Antes de enviar um artigo para consideração,

os autores devem se familiarizar com o *Ethics Toolkit*. Os autores devem garantir que eles tenham escrito obras inteiramente originais e, se usaram a obra e/ou palavras de outras pessoas, devem ser citadas ou citadas adequadamente. Os autores não devem enviar um artigo simultaneamente para mais de uma revista ou publicação principal e não devem submeter um artigo publicado anteriormente para consideração.

Para obter informações sobre ética na publicação e diretrizes éticas para publicação em periódicos, consulte <https://www.elsevier.com/publishingethics> e <https://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

#### *Declaração de interesse*

Todos os autores devem divulgar quaisquer relações financeiras e pessoais com outras pessoas ou organizações que possam influenciar (viés) inadequadamente seu trabalho. Exemplos de potenciais conflitos de interesse incluem emprego, consultoria, propriedade de ações, honorários, testemunhos pagos de especialistas, pedidos/registros de patentes e doações ou outros financiamentos. Os autores devem concluir a declaração de interesse usando esse modelo e fazer o upload para o sistema de envio na etapa Anexar/Fazer upload de arquivos. Se não houver interesse a declarar, escolha: 'Declarações de interesse: nenhuma' no modelo. Esta declaração será publicada dentro do artigo, se aceita. Mais Informações.

#### *Declaração e verificação de envio*

A submissão de um artigo implica que o trabalho descrito não tenha sido publicado anteriormente (exceto na forma de resumo, palestra publicada ou tese acadêmica, consulte 'Publicação múltipla, redundante ou simultânea' para obter mais informações), que não está sendo considerado para publicação em outro lugar, que sua publicação seja aprovada por todos os autores e tácita ou explicitamente pelas autoridades responsáveis por onde o trabalho foi realizado e que, se aceito, não será publicado em outro lugar da mesma forma, em inglês ou em qualquer outro idioma, inclusive eletronicamente, sem o consentimento por escrito do detentor dos direitos autorais. Para verificar a originalidade, seu artigo pode ser verificado pelo serviço de detecção de originalidade *Crossref Similarity Check*.

#### *Pré-impressões*

Observe que as pré-impressões podem ser compartilhadas em qualquer lugar a

qualquer momento, de acordo com a política de compartilhamento da Elsevier. Compartilhar suas pré-impressões, por exemplo, em um servidor de pré-impressão não contará como publicação prévia (consulte 'Publicação múltipla, redundante ou simultânea' para obter mais informações).

#### *Uso de linguagem inclusiva*

A linguagem inclusiva reconhece a diversidade, transmite respeito a todas as pessoas, é sensível às diferenças e promove a igualdade de oportunidades. Os artigos não devem fazer suposições sobre as crenças ou compromissos de qualquer leitor, não devem conter nada que implique que um indivíduo seja superior a outro por motivos de raça, sexo, cultura ou qualquer outra característica e deve usar linguagem inclusiva. Os autores devem garantir que a escrita esteja livre de preconceitos, por exemplo, usando "ele ou ela", "ele / ela" em vez de "ele" ou "dele" e utilizando títulos de trabalho livres de estereótipos (por exemplo, "presidente 'em vez de' presidente 'e' comissária de bordo 'em vez de' aeromoça ').

#### *Contribuições do autor*

Para maior transparência, incentivamos os autores a enviar um arquivo de declaração do autor descrevendo suas contribuições individuais ao trabalho, usando as funções relevantes de crédito: Conceitualização; Curadoria de dados; Análise formal; Aquisição de recursos; Investigação; Metodologia; Administração de projetos; Recursos; Programas; Supervisão; Validação; Visualização; Funções/Redação - rascunho original; Redação - revisão e edição. As declarações de autoria devem ser formatadas com os nomes dos autores primeiro e as funções de crédito a seguir. Mais detalhes e um exemplo

#### *Mudanças na autoria*

Espera-se que os autores considerem cuidadosamente a lista e a ordem dos autores antes de enviar seu manuscrito e forneçam a lista definitiva de autores no momento da submissão original. Qualquer adição, exclusão ou reorganização de nomes de autores na lista de autorias deve ser feita somente antes da aceitação do manuscrito e somente se aprovado pelo Editor da revista. Para solicitar tal alteração, o Editor deve receber o seguinte do autor correspondente: (a) o motivo da alteração na lista de autores e (b) confirmação por escrito (e-mail, carta) de todos os autores de que eles concordam com a adição, remoção ou

reorganização. No caso de adição ou remoção de autores, isso inclui a confirmação do autor que está sendo adicionado ou removido.

Somente em circunstâncias excepcionais o Editor considerará a adição, exclusão ou reorganização de autores após a aceitação do manuscrito. Enquanto o Editor considerar a solicitação, a publicação do manuscrito será suspensa. Se o manuscrito já tiver sido publicado em uma edição on-line, quaisquer solicitações aprovadas pelo Editor resultarão em uma retificação.

#### *Serviço de transferência de artigos*

Este periódico faz parte do nosso Serviço de transferência de artigos. Isso significa que, se o Editor considerar que seu artigo é mais adequado em um de nossos outros periódicos participantes, você poderá ser solicitado a transferir o artigo para um deles. Se você concordar, seu artigo será transferido automaticamente em seu nome, sem a necessidade de reformatar. Observe que seu artigo será revisado novamente pela nova revista. Mais Informações.

#### *Direito autoral*

Após a aceitação de um artigo, os autores serão solicitados a preencher um 'Contrato de Publicação de Revista' (veja mais informações sobre isso). Um e-mail será enviado ao autor correspondente, confirmando o recebimento do manuscrito, juntamente com um formulário 'Journal Publishing Agreement' ou um link para a versão online deste contrato.

Os assinantes podem reproduzir índices ou preparar listas de artigos, incluindo resumos para circulação interna dentro de suas instituições. É necessária permissão do Publicador para revenda ou distribuição fora da instituição e para todos os outros trabalhos derivados, incluindo compilações e traduções. Se trechos de outras obras protegidas por direitos autorais forem incluídos, o (s) autor (es) deverá obter permissão por escrito dos proprietários dos direitos autorais e creditar a (s) fonte (s) do artigo. A Elsevier pré-imprimiu formulários para uso dos autores nesses casos.

Para artigos de acesso aberto em ouro: Após a aceitação de um artigo, os autores deverão preencher um 'Contrato de Licença Exclusivo' (mais informações). A reutilização permitida por terceiros de artigos de acesso aberto em ouro é determinada pela escolha do autor da licença do usuário.

### *Direitos do autor*

Como autor, você (ou seu empregador ou instituição) tem certos direitos para reutilizar seu trabalho. Mais Informações.

Elsevier suporta compartilhamento responsável

Descubra como você pode compartilhar sua pesquisa publicada nas revistas Elsevier.

### *Papel da fonte de financiamento*

Você é solicitado a identificar quem forneceu apoio financeiro para a condução da pesquisa e / ou preparação do artigo e a descrever brevemente o papel do (s) patrocinador (es), se houver, no desenho do estudo; na coleta, análise e interpretação dos dados; na redação do relatório; e na decisão de submeter o artigo para publicação. Se a (s) fonte (s) de financiamento não teve esse envolvimento, isso deve ser declarado.

### *Acesso livre*

Visite nossa página de acesso aberto na página inicial da revista para obter mais informações.

### *Academia de Pesquisadores Elsevier*

A Researcher Academy é uma plataforma gratuita de e-learning, projetada para apoiar pesquisadores no início e no meio da carreira ao longo de sua jornada de pesquisa. O ambiente "Learn" da Researcher Academy oferece vários módulos interativos, webinars, guias e recursos para download, para guiá-lo através do processo de redação da pesquisa e da revisão por pares. Sinta-se à vontade para usar esses recursos gratuitos para melhorar seu envio e navegar com facilidade pelo processo de publicação.

### *Idioma (serviços de uso e edição)*

Por favor, escreva seu texto em bom inglês (o uso americano ou britânico é aceito, mas não uma mistura deles). Os autores que sentirem seus manuscritos no idioma inglês podem precisar de edição para eliminar possíveis erros gramaticais ou ortográficos e que estejam em conformidade com o inglês científico correto, podendo usar o serviço de edição do idioma inglês, disponível nos Serviços de autores da Elsevier.

### *Submissão*



Nosso sistema de envio on-line orienta você passo a passo no processo de inserir os detalhes do seu artigo e fazer o upload dos seus arquivos. O sistema converte seus arquivos de artigos em um único arquivo PDF usado no processo de revisão por pares. Arquivos editáveis (por exemplo, Word, LaTeX) são necessários para digitar seu artigo para publicação final. Toda a correspondência, incluindo a notificação da decisão do Editor e os pedidos de revisão, é enviada por e-mail.

### Revisores

Envie, com o manuscrito, uma lista de três revisores qualificados, independentes e em perspectiva, que poderiam realizar análises de qualidade por pares do seu documento. (Inclua seus nomes completos, afiliações e seus endereços de e-mail atuais).

O *Journal of Cleaner Production* usa a revisão 'Single-blind', onde os nomes dos revisores estão ocultos do autor, mas o revisor sabe quem são os autores.

## PREPARAÇÃO

### *Revisão por pares*

Esta revista opera um processo de revisão cego único. Todas as contribuições serão avaliadas inicialmente pelo editor quanto à adequação à revista. Os artigos considerados adequados são normalmente enviados a um mínimo de um revisor especialista independente para avaliar a qualidade científica do artigo. O Editor é responsável pela decisão final em relação à aceitação ou rejeição de artigos. A decisão do editor é final. Mais informações sobre os tipos de revisão por pares.

### *Uso de software de processamento de texto*

É importante que o arquivo seja salvo no formato nativo do processador de texto usado. O texto deve estar no formato de coluna única. Mantenha o layout do texto o mais simples possível. A maioria dos códigos de formatação será removida e substituída no processamento do artigo. Em particular, não use as opções do processador de texto para justificar texto ou hifenizar palavras. No entanto, use negrito, itálico, subscritos, sobrescritos etc. Ao preparar tabelas, se você estiver usando uma grade de tabela, use apenas uma grade para cada tabela individual e não uma grade para cada linha. Se nenhuma grade for usada, use

tabulações, não espaços, para alinhar colunas. O texto eletrônico deve ser preparado de maneira muito semelhante à dos manuscritos convencionais (consulte também o *Guide to Publishing with Elsevier*). Observe que os arquivos de origem de figuras, tabelas e gráficos de texto serão necessários, independentemente de você incorporar ou não suas figuras no texto. Veja também a seção Arte eletrônica.

Para evitar erros desnecessários, é altamente recomendável usar as funções 'verificação ortográfica' e 'gramática' do seu processador de texto.

### *Estrutura do artigo*

#### Subdivisão - seções numeradas

Divida seu artigo em seções claramente definidas e numeradas. As subseções devem ser numeradas

1.1 (então 1.1.1, 1.1.2, ...), 1.2, etc. (o resumo não está incluído na numeração da seção). Use esta numeração também para referência cruzada interna: não se refira apenas ao 'texto'. Qualquer subseção pode receber um breve cabeçalho. Cada cabeçalho deve aparecer em sua própria linha separada.

#### Introdução

Declare os objetivos do trabalho e forneça um histórico adequado, evitando um levantamento detalhado da literatura ou um resumo dos resultados.

#### Material e métodos

Forneça detalhes suficientes para permitir que o trabalho seja reproduzido por um pesquisador independente. Os métodos já publicados devem ser resumidos e indicados por uma referência. Se estiver citando diretamente de um método publicado anteriormente, use aspas e também cite a fonte. Quaisquer modificações nos métodos existentes também devem ser descritas.

#### Teoria/cálculo

Uma seção de Teoria deve estender, sem repetir, os antecedentes do artigo já tratado na Introdução e estabelecer as bases para novos trabalhos. Por outro lado, uma seção de Cálculo representa um desenvolvimento prático a partir de uma base teórica.

## Resultados

Os resultados devem ser claros e concisos.

## Discussão

Isso deve explorar a importância dos resultados do trabalho, não repeti-los. Uma seção combinada de resultados e discussão é geralmente apropriada. Evite citações extensas e discussão da literatura publicada.

## Conclusões

As principais conclusões do estudo podem ser apresentadas em uma seção curta de Conclusões, que pode ser isolada ou formar uma subseção de uma seção Discussão ou Resultados e Discussão.

## Apêndices

Se houver mais de um apêndice, eles devem ser identificados como A, B etc. Fórmulas e equações nos apêndices devem receber numeração separada: Eq. (A.1), Eq. (A.2), etc.; em um apêndice subsequente, Eq. (B.1) e assim por diante. Da mesma forma para tabelas e figuras: Tabela A.1; Fig. A.1, etc

## *Informações essenciais da página de rosto*

*Título.* Conciso e informativo. Os títulos são frequentemente usados em sistemas de recuperação de informações. Evite abreviações e fórmulas sempre que possível.

*Nomes e afiliações de autores.* Indique claramente os nomes e sobrenomes de cada autor e verifique se todos os nomes estão escritos com precisão. Você pode adicionar seu nome entre parênteses em seu próprio script por trás da transliteração em inglês. Apresente os endereços de afiliação dos autores (onde o trabalho real foi realizado) abaixo dos nomes. Indique todas as afiliações com uma letra sobrescrita em minúscula imediatamente após o nome do autor e na frente do endereço apropriado. Forneça o endereço postal completo de cada afiliação, incluindo o nome do país e, se disponível, o endereço de e-mail de cada autor.

*Autor correspondente.* Indique claramente quem irá lidar com a correspondência em todas as etapas da arbitragem e publicação, também após a publicação. Essa responsabilidade inclui responder a quaisquer perguntas futuras sobre Metodologia e Materiais. Verifique se o

endereço de email é fornecido e se os detalhes de contato são mantidos atualizados pelo autor correspondente.

*Endereço permanente/presente.* Se um autor se mudou desde que o trabalho descrito no artigo foi concluído ou estava visitando na época, um 'Endereço atual' (ou 'Endereço permanente') pode ser indicado como uma nota de rodapé para o nome desse autor. O endereço em que o autor realmente fez o trabalho deve ser mantido como o principal endereço de afiliação. Números arábicos sobrescritos são usados para essas notas de rodapé.

### *Destaques*

Os destaques são obrigatórios para esta revista, pois ajudam a aumentar a descoberta do seu artigo por meio de mecanismos de pesquisa. Eles consistem em uma pequena coleção de tópicos que capturam os novos resultados de sua pesquisa, bem como novos métodos usados durante o estudo (se houver). Veja os exemplos aqui: exemplo Destaques.

Os destaques devem ser enviados em um arquivo editável separado no sistema de envio on-line. Use 'Destaques' no nome do arquivo e inclua 3 a 5 pontos de marcador (máximo de 85 caracteres, incluindo espaços, por ponto de marcador).

### *Resumo*

É necessário um resumo conciso e factual. O resumo deve indicar brevemente o objetivo da pesquisa, os principais resultados e as principais conclusões. Um resumo é frequentemente apresentado separadamente do artigo, portanto, ele deve poder ser autônomo. Por esse motivo, as referências devem ser evitadas, mas se essencial, cite o (s) autor (es) e ano (s). Além disso, abreviações não padronizadas ou incomuns devem ser evitadas, mas, se essenciais, devem ser definidas na primeira menção no próprio resumo.

### *Resumo gráfico*

Embora um resumo gráfico seja opcional, seu uso é incentivado, pois chama mais atenção o artigo on-line. O resumo gráfico deve resumir o conteúdo do artigo de forma concisa e pictórica, projetada para capturar a atenção de um público amplo. Os resumos gráficos devem ser enviados como um arquivo separado no sistema de envio on-line. Tamanho da imagem: forneça uma imagem com no mínimo 531 × 1328 pixels (h × w) ou proporcionalmente mais. A imagem deve ser legível no tamanho de 5 × 13 cm, usando uma

resolução de tela regular de 96 dpi. Tipos de arquivos preferidos: arquivos TIFF, EPS, PDF ou MS Office. Você pode ver resumos gráficos de exemplo em nosso site de informações.

Os autores podem fazer uso dos serviços de ilustração da Elsevier para garantir a melhor apresentação de suas imagens e de acordo com todos os requisitos técnicos.

#### Palavras-chave

Imediatamente após o resumo, forneça no máximo 6 palavras-chave, usando a ortografia americana e evitando termos gerais e plurais e vários conceitos (evite, por exemplo, 'e', 'de'). Seja poupador de abreviações: somente as abreviações firmemente estabelecidas no campo podem ser elegíveis. Essas palavras-chave serão usadas para fins de indexação.

#### Abreviações

Defina abreviações que não são padrão neste campo em uma nota de rodapé a ser colocada na primeira página do artigo. Tais abreviaturas inevitáveis no resumo devem ser definidas na sua primeira menção lá, bem como na nota de rodapé. Garanta a consistência das abreviações ao longo do artigo.

#### Agradecimentos

Agrupe os agradecimentos em uma seção separada no final do artigo antes das referências e, portanto, não os inclua na página de título, como uma nota de rodapé do título ou de outra forma. Liste aqui as pessoas que forneceram ajuda durante a pesquisa (por exemplo, fornecendo ajuda ao idioma, assistência por escrito ou prova de leitura do artigo etc.).

#### Formatação de fontes de financiamento

Liste as fontes de financiamento dessa maneira padrão para facilitar a conformidade com os requisitos do financiador:

Financiamento: Este trabalho foi financiado pelos Institutos Nacionais de Saúde [números de concessão xxxx, aaaa]; a Fundação Bill & Melinda Gates, Seattle, WA [número de concessão zzzz]; e os Institutos de Paz dos Estados Unidos [número da concessão aaaa].

Não é necessário incluir descrições detalhadas sobre o programa ou tipo de subsídios e prêmios. Quando o financiamento for proveniente de uma concessão em bloco ou de outros recursos disponíveis para uma universidade, faculdade ou outra instituição de pesquisa, envie

o nome do instituto ou organização que forneceu o financiamento.

Se nenhum financiamento foi fornecido para a pesquisa, inclua a seguinte frase:

Esta pesquisa não recebeu nenhum subsídio específico de agências de fomento nos setores público, comercial ou sem fins lucrativos.

#### Fórmulas matemáticas

Envie as equações matemáticas como texto editável e não como imagens. Apresente fórmulas simples alinhadas com o texto normal sempre que possível e use o solidus (/) em vez de uma linha horizontal para pequenos termos fracionários, por exemplo,  $X / Y$ . Em princípio, as variáveis devem ser apresentadas em itálico. Os poderes de e são frequentemente mais convenientemente indicados por exp. Numere consecutivamente quaisquer equações que precisam ser exibidas separadamente do texto (se referidas explicitamente no texto).

#### Notas de rodapé

As notas de rodapé devem ser usadas com moderação. Numere-os consecutivamente ao longo do artigo. Muitos processadores de texto podem criar notas de rodapé no texto, e esse recurso pode ser usado. Caso contrário, indique a posição das notas de rodapé no texto e liste as notas de rodapé separadamente no final do artigo. Não inclua notas de rodapé na lista referência.

#### Figuras

##### Figuras pontos gerais

Certifique-se de usar letras e tamanhos uniformes do trabalho artístico original.

Incorpore as fontes usadas se o aplicativo fornecer essa opção.

Procure usar as seguintes fontes nas suas ilustrações: Arial, Courier, Times New Roman, Symbol ou use fontes parecidas.

Numere as ilustrações de acordo com a sequência no texto.

Use uma convenção de nomenclatura lógica para seus arquivos de ilustrações.

Forneça legendas para ilustrações separadamente.

Dimensione as ilustrações próximas às dimensões desejadas da versão publicada.

Envie cada ilustração como um arquivo separado.

Garanta que as imagens coloridas sejam acessíveis a todos, inclusive aqueles com

visão de cores prejudicada.

Um guia detalhado sobre arte eletrônica está disponível.

Você deve visitar este site; alguns trechos das informações detalhadas são fornecidos aqui.

#### Formatos

Se a arte eletrônica for criada em um aplicativo do Microsoft Office (Word, PowerPoint, Excel), forneça 'como está' no formato de documento nativo.

Independentemente do aplicativo usado que não seja o Microsoft Office, quando a arte final eletrônica for finalizada, 'Salvar como' ou converta as imagens em um dos seguintes formatos (observe os requisitos de resolução para desenhos de linhas, meios-tons e combinações de linhas / meios-tons indicados abaixo ):

EPS (ou PDF): desenhos vetoriais, incorpore todas as fontes usadas.

TIFF (ou JPEG): fotografias coloridas ou em escala de cinza (meios-tons), mantenha no mínimo 300 dpi.

TIFF (ou JPEG): os desenhos de linha de bitmap (pixels em preto e branco puro) mantêm um mínimo de 1000 dpi. TIFF (ou JPEG): combinações de linha / meio-tom de bitmap (cores ou escala de cinza), mantenha um mínimo de 500 dpi.

Por favor não:

Forneça arquivos otimizados para uso na tela (por exemplo, GIF, BMP, PICT, WPG); estes geralmente têm um número baixo de pixels e um conjunto limitado de cores;

Forneça arquivos com resolução muito baixa;

Envie gráficos desproporcionalmente grandes para o conteúdo.

#### Arte colorida

Verifique se os arquivos de arte-final estão em um formato aceitável (TIFF (ou JPEG), EPS (ou PDF) ou arquivos do MS Office) e com a resolução correta. Se, juntamente com o artigo aceito, você enviar figuras coloridas utilizáveis, a Elsevier garantirá, sem custo adicional, que essas figuras apareçam coloridas on-line (por exemplo, ScienceDirect e outros sites), independentemente de essas ilustrações serem ou não reproduzidas em cores. na versão impressa. Para a reprodução de cores impressas, você receberá informações da Elsevier sobre os custos após o recebimento do artigo aceito. Indique sua preferência por cores: impressa ou online. Mais informações sobre a preparação de obras de arte eletrônicas.

#### Legendas das figuras

Verifique se cada ilustração tem uma legenda. Forneça legendas separadamente, não anexadas à figura. Uma legenda deve incluir um título breve (não na figura) e uma descrição da ilustração. Mantenha o texto nas ilustrações em si, no mínimo, mas explique todos os símbolos e abreviações usadas.

### Tabelas

Envie as tabelas como texto editável e não como imagens. As tabelas podem ser colocadas ao lado do texto relevante no artigo ou em páginas separadas no final. Numere as tabelas consecutivamente de acordo com sua aparência no texto e coloque as notas da tabela abaixo do corpo da tabela. Seja poupador no uso de tabelas e verifique se os dados apresentados nelas não duplicam os resultados descritos em outras partes do artigo. Evite usar regras verticais e sombreamento nas células da tabela.

### Referências

#### Citação no texto

Certifique-se de que todas as referências citadas no texto também estejam presentes na lista de referências (e vice-versa). Todas as referências citadas no resumo devem ser fornecidas na íntegra. Resultados não publicados e comunicações pessoais não são recomendados na lista de referências, mas podem ser mencionados no texto. Se essas referências forem incluídas na lista de referências, elas devem seguir o estilo de referência padrão da revista e incluir uma substituição da data de publicação por 'Resultados não publicados' ou 'Comunicação pessoal'. A citação de uma referência como 'no prelo' implica que o item foi aceito para publicação.

#### Links de referência

Maior capacidade de descoberta de pesquisa e revisão por pares de alta qualidade são garantidas por links on-line para as fontes citadas. Para permitir a criação de links para os serviços de abstração e indexação, como Scopus, CrossRef e PubMed, verifique se os dados fornecidos nas referências estão corretos. Observe que sobrenomes, títulos de periódicos / livros incorretos, ano de publicação e paginação podem impedir a criação de links. Ao copiar referências, tenha cuidado, pois elas já podem conter erros. O uso do DOI é altamente incentivado.

É garantido que o DOI nunca muda, para que você possa usá-lo como um link



permanente para qualquer artigo eletrônico. Um exemplo de citação usando DOI para um artigo ainda não publicado é: VanDecar J.C., Russo R.M., James D.E., Ambeh W.B., Franke M. (2003). Aseismic continuation of the Lesser Antilles slab beneath northeastern Venezuela. *Journal of Geophysical Research*, <https://doi.org/10.1029/2001JB000884>. Observe que o formato dessas citações deve estar no mesmo estilo de todas as outras referências no artigo.

#### Referências da Web

No mínimo, o URL completo deve ser fornecido e a data em que a referência foi acessada pela última vez. Qualquer informação adicional, se conhecida (DOI, nomes de autores, datas, referência a uma publicação de origem, etc.), também deve ser fornecida. As referências da Web podem ser listadas separadamente (por exemplo, após a lista de referências) em um cabeçalho diferente, se desejado, ou podem ser incluídas na lista de referências.

#### Referências de dados

Este diário incentiva você a citar conjuntos de dados subjacentes ou relevantes em seu manuscrito, citando-os em seu texto e incluindo uma referência de dados em sua Lista de Referência. As referências de dados devem incluir os seguintes elementos: nome (s) do autor, título do conjunto de dados, repositório de dados, versão (quando disponível), ano e identificador persistente global. Adicione [conjunto de dados] imediatamente antes da referência para que possamos identificá-lo adequadamente como uma referência de dados. O identificador [conjunto de dados] não aparecerá no seu artigo publicado.

#### Referências em uma edição especial

Certifique-se de que as palavras 'esta edição' sejam adicionadas a todas as referências na lista (e quaisquer citações no texto) a outros artigos na mesma edição especial.

#### Software de gerenciamento de referência

A maioria dos periódicos da Elsevier tem seu modelo de referência disponível em muitos dos mais populares produtos de software de gerenciamento de referência. Isso inclui todos os produtos que suportam estilos de linguagem de estilo de citação, como Mendeley. Usando plug-ins de citação desses produtos, os autores precisam apenas selecionar o modelo

de periódico apropriado ao preparar seu artigo, após o qual as citações e bibliografias serão automaticamente formatadas no estilo da revista. Se ainda não houver um modelo disponível para este periódico, siga o formato das referências e citações de amostra, conforme mostrado neste Guia. Se você usar o software de gerenciamento de referência, remova todos os códigos de campo antes de enviar o manuscrito eletrônico. Mais informações sobre como remover códigos de campo de diferentes softwares de gerenciamento de referência.

Os usuários do Mendeley Desktop podem instalar facilmente o estilo de referência deste diário clicando no seguinte link:

<http://open.mendeley.com/use-citation-style/journal-of-cleaner-production>

Ao preparar seu manuscrito, você poderá selecionar esse estilo usando os plug-ins Mendeley para Microsoft Word ou LibreOffice.

#### Formatação de referência

Não há requisitos estritos na formatação de referência no envio. As referências podem estar em qualquer estilo ou formato, desde que o estilo seja consistente. Onde aplicável, o (s) nome (s) do (s) autor (es), título da revista / título do livro, título do capítulo / título do artigo, ano de publicação, número do volume / capítulo do livro e o número do artigo ou paginação devem estar presentes. O uso do DOI é altamente incentivado. O estilo de referência usado pela revista será aplicado ao artigo aceito pela Elsevier na fase de prova. Observe que os dados ausentes serão destacados no estágio de prova para o autor corrigir. Se você deseja formatar as referências, elas devem ser organizadas de acordo com os seguintes exemplos:

Estilo de referência:

Texto: Todas as citações no texto devem se referir a:

Autor único: o nome do autor (sem iniciais, a menos que exista ambiguidade) e o ano de publicação;

Dois autores: nome dos autores e ano da publicação;

Três ou mais autores: nome do primeiro autor seguido por 'et al.' e o ano de publicação. Citações podem ser feitas diretamente (ou entre parênteses). Grupos de referências podem ser listados primeiro em ordem alfabética, depois cronologicamente ou vice-versa.

Exemplos: 'as demonstrated (Allan, 2000a, 2000b, 1999; Allan and Jones, 1999).... Or, as demonstrated (Jones, 1999; Allan, 2000)... Kramer et al. (2010) have recently shown ...'

*List:* References should be arranged first alphabetically and then further sorted chronologically if necessary. More than one reference from the same author(s) in the same year must be identified by the letters 'a', 'b', 'c', etc., placed after the year of publication.

Exemplos:

Referência a uma publicação em periódico:

Van der Geer, J., Hanraads, J.A.J., Lupton, R.A., 2010. The art of writing a scientific article. *J. Sci. Commun.* 163, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.Sc.2010.00372>.

Referência a uma publicação de revista com um número de artigo:

Van der Geer, J., Hanraads, J.A.J., Lupton, R.A., 2018. The art of writing a scientific article. *Heliyon*. 19, e00205. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00205>.

Referência a um livro:

Strunk Jr., W., White, E.B., 2000. *The Elements of Style*, fourth ed. Longman, New York.

Referência a um capítulo de livro:

Mettam, G.R., Adams, L.B., 2009. How to prepare an electronic version of your article, in: Jones, B.S., Smith, R.Z. (Eds.), *Introduction to the Electronic Age*. E-Publishing Inc., New York, pp.281–304.

Referência a um website:

Cancer Research UK, 1975. Cancer statistics reports for the UK. <http://www.cancerresearchuk.org/aboutcancer/statistics/cancerstatsreport/> (accessed 13 March 2003).

Referência a um dataset:

[dataset] Oguro, M., Imahiro, S., Saito, S., Nakashizuka, T., 2015. Mortality data for Japanese oak wilt disease and surrounding forest compositions. *Mendeley Data*, v1. <https://doi.org/10.17632/xwj98nb39r.1>.

Fonte de abreviações do periódico

Os nomes dos periódicos devem ser abreviados de acordo com a lista de abreviações de palavras do título.

Video

A Elsevier aceita material de vídeo e seqüências de animação para apoiar e aprimorar

sua pesquisa científica. Os autores que possuem arquivos de vídeo ou animação que desejam enviar com o artigo são fortemente encorajados a incluir links para eles no corpo do artigo. Isso pode ser feito da mesma maneira que uma figura ou tabela, consultando o conteúdo do vídeo ou da animação e anotando no texto do corpo onde ele deve ser colocado. Todos os arquivos enviados devem ser devidamente rotulados para que se relacionem diretamente com o conteúdo do arquivo de vídeo. Para garantir que seu material de vídeo ou animação seja diretamente utilizável, forneça o arquivo em um dos nossos formatos de arquivo recomendados com um tamanho máximo preferido de 150 MB por arquivo, 1 GB no total. Os arquivos de vídeo e animação fornecidos serão publicados on-line na versão eletrônica do seu artigo nos produtos da Elsevier Web, incluindo o ScienceDirect. Forneça seus arquivos estáticos: você pode escolher qualquer quadro do vídeo ou da animação ou criar uma imagem separada. Eles serão usados em vez de ícones padrão e personalizarão o link para seus dados de vídeo. Para instruções mais detalhadas, visite nossas páginas de instruções em vídeo. Nota: como o vídeo e a animação não podem ser incorporados na versão impressa da revista, forneça texto para a versão eletrônica e impressa para as partes do artigo que se referem a este conteúdo.

#### Visualização de dados

Inclua visualizações de dados interativas em sua publicação e deixe seus leitores interagirem e se envolverem mais de perto com sua pesquisa. Siga as instruções aqui para saber mais sobre as opções de visualização de dados disponíveis e como incluí-las em seu artigo.

#### Material suplementar

Material suplementar, como aplicativos, imagens e clipes de som, pode ser publicado com o seu artigo para aprimorá-lo. Os itens suplementares enviados são publicados exatamente como são recebidos (os arquivos Excel ou PowerPoint aparecerão como tais online). Envie seu material juntamente com o artigo e forneça uma legenda concisa e descritiva para cada arquivo suplementar. Se você deseja fazer alterações no material suplementar durante qualquer etapa do processo, forneça um arquivo atualizado. Não anote correções em uma versão anterior. Desative a opção 'Rastrear alterações' nos arquivos do Microsoft Office, pois eles aparecerão na versão publicada.

### Dados da pesquisa

Este periódico incentiva e permite que você compartilhe dados que suportam sua publicação de pesquisa, quando apropriado, e permite interligar os dados com seus artigos publicados. Os dados da pesquisa se referem aos resultados de observações ou experimentações que validam os resultados da pesquisa. Para facilitar a reprodutibilidade e a reutilização de dados, este periódico também o incentiva a compartilhar seu software, código, modelos, algoritmos, protocolos, métodos e outros materiais úteis relacionados ao projeto.

Abaixo estão algumas maneiras pelas quais você pode associar dados ao seu artigo ou fazer uma declaração sobre a disponibilidade dos dados ao enviar seu manuscrito. Se você estiver compartilhando dados de uma dessas maneiras, incentive-o a citar os dados em seu manuscrito e lista de referências. Por favor, consulte a seção "Referências" para obter mais informações sobre citação de dados. Para obter mais informações sobre depósito, compartilhamento e uso de dados de pesquisa e outros materiais de pesquisa relevantes, visite a página de dados de pesquisa.

### Ligação de dados

Se você disponibilizou seus dados de pesquisa em um repositório de dados, pode vincular seu artigo diretamente ao conjunto de dados. A Elsevier colabora com vários repositórios para vincular artigos no ScienceDirect com repositórios relevantes, oferecendo aos leitores acesso aos dados subjacentes, o que lhes proporciona uma melhor compreensão da pesquisa descrita.

Existem diferentes maneiras de vincular seus conjuntos de dados ao seu artigo. Quando disponível, você pode vincular diretamente o conjunto de dados ao artigo, fornecendo as informações relevantes no sistema de envio. Para mais informações, visite a página de vinculação do banco de dados.

Para repositórios de dados suportados, um banner do repositório aparecerá automaticamente ao lado do artigo publicado no ScienceDirect.

Além disso, você pode vincular dados ou entidades relevantes por meio de identificadores no texto do seu manuscrito, usando o seguinte formato: Banco de dados: xxxx (por exemplo, TAIR: AT1G01020; CCDC: 734053; PDB: 1XFN).

### Mendeley Data

Este diário suporta o Mendeley Data, permitindo que você deposite quaisquer dados de pesquisa (incluindo dados brutos e processados, vídeo, código, software, algoritmos, protocolos e métodos) associados ao seu manuscrito em um repositório de acesso aberto e de uso livre. Durante o processo de envio, após o upload do seu manuscrito, você terá a oportunidade de enviar seus conjuntos de dados relevantes diretamente para o Mendeley Data. Os conjuntos de dados serão listados e diretamente acessíveis aos leitores ao lado do seu artigo publicado on-line.

Para mais informações, visite a página Mendeley Data for journal.

### Dados resumidos

Você tem a opção de converter uma ou todas as partes de seus dados brutos adicionais ou adicionais em um ou vários artigos de dados, um novo tipo de artigo que hospeda e descreve seus dados. Os artigos de dados garantem que seus dados sejam revisados, organizados, formatados, indexados, com base em DOI e disponibilizados publicamente a todos após a publicação. Recomendamos que você envie seu artigo para o Data in Brief como um item adicional diretamente ao lado da versão revisada do seu manuscrito. Se o seu artigo de pesquisa for aceito, ele será automaticamente transferido para o Data in Brief, onde será revisado e publicado editorialmente no diário de dados de acesso aberto Data in Brief. Observe que uma taxa de acesso aberto de 600 USD é paga pela publicação no Data in Brief. Detalhes completos podem ser encontrados no site Data in Brief. Por favor, use este modelo para escrever seus dados em resumo.

### MethodsX

Você tem a opção de converter protocolos e métodos relevantes em um ou vários artigos de MethodsX, um novo tipo de artigo que descreve os detalhes de métodos de pesquisa personalizados. Muitos pesquisadores gastam uma quantidade significativa de tempo desenvolvendo métodos para atender às suas necessidades ou configurações específicas, mas geralmente sem obter crédito por essa parte do trabalho. O MethodsX, um periódico de acesso aberto, agora publica essas informações para torná-las pesquisáveis, revisadas por pares, citáveis e reproduzíveis. Os autores são incentivados a enviar seu artigo MethodsX como um item adicional diretamente ao lado da versão revisada de seu manuscrito. Se o seu artigo de

pesquisa for aceito, o artigo de métodos será automaticamente transferido para o MethodsX, onde será revisado editorialmente. Observe que uma taxa de acesso aberto é paga pela publicação no MethodsX. Detalhes completos podem ser encontrados no site da MethodsX. Por favor, use este modelo para preparar o seu artigo MethodsX.

#### Declaração de dados

Para promover a transparência, recomendamos que você indique a disponibilidade de seus dados em seu envio. Isso pode ser um requisito do seu organismo ou instituição de financiamento. Se seus dados estiverem indisponíveis para acessar ou inadequados para postagem, você terá a oportunidade de indicar o motivo durante o processo de envio, por exemplo, afirmando que os dados da pesquisa são confidenciais. A declaração aparecerá com seu artigo publicado no ScienceDirect. Para mais informações, visite a página Data Statement.

#### Lista de verificação de envio

Ao registrar nomes no EES, sempre insira o nome e o sobrenome completos.

Espera-se que essa lista seja útil durante a verificação final de um artigo antes de enviá-la ao Editor da revista para revisão. Consulte este Guia para autores para obter mais detalhes sobre qualquer item.

Verifique se os seguintes itens estão presentes:

Um autor designado como autor correspondente:

Endereço de e-mail

Endereço postal completo

Números de telefone e fax

Todos os arquivos necessários foram enviados

Palavras-chave

Todas as legendas das figuras

Todas as tabelas (incluindo título, descrição, notas de rodapé)

O manuscrito foi "verificado com ortografia" e "verificado pela gramática"

As referências estão no formato correto para este periódico

Todas as referências mencionadas na lista de referências são citadas no texto e vice-versa

Foi obtida permissão para uso de material protegido por direitos autorais de outras

fontes (incluindo a Web)

As figuras coloridas estão claramente marcadas como destinadas à reprodução de cores na Web (gratuitamente) e impressas ou para serem reproduzidas em cores na Web (gratuitamente) e em preto e branco na impressão

Se apenas cores na Web forem necessárias, as versões em preto e branco das figuras também serão fornecidas para fins de impressão

Para mais informações, visite nosso site de suporte ao cliente em [service.elsevier.com](http://service.elsevier.com)

## APÓS O ACEITE

### Correção de prova online

Para garantir um rápido processo de publicação do artigo, solicitamos aos autores que forneçam suas correções de prova em dois dias. Os autores correspondentes receberão um e-mail com um link para o nosso sistema de provas on-line, permitindo anotação e correção de provas on-line. O ambiente é semelhante ao MS Word: além de editar o texto, você também pode comentar sobre figuras / tabelas e responder perguntas do Editor de Cópias. A revisão baseada na Web fornece um processo mais rápido e menos propenso a erros, permitindo que você digite diretamente suas correções, eliminando a possível introdução de erros.

Se preferir, você ainda pode optar por fazer anotações e fazer upload de suas edições na versão PDF. Todas as instruções para provas serão fornecidas no e-mail que enviamos aos autores, incluindo métodos alternativos à versão online e PDF.

Faremos todo o possível para publicar seu artigo com rapidez e precisão. Use esta prova apenas para verificar a composição, edição, integridade e correção do texto, tabelas e figuras. Alterações significativas no artigo, como aceito para publicação, serão consideradas apenas nesta fase com a permissão do Editor. É importante garantir que todas as correções sejam enviadas de volta em uma única comunicação. Verifique cuidadosamente antes de responder, pois a inclusão de quaisquer correções subsequentes não pode ser garantida. A revisão é de sua exclusiva responsabilidade.

### Offprints

O autor correspondente receberá, sem nenhum custo, um link de compartilhamento personalizado com 50 dias de acesso gratuito à versão final publicada do artigo no ScienceDirect. O link de compartilhamento pode ser usado para compartilhar o artigo por



qualquer canal de comunicação, incluindo e-mail e mídia social. Por um custo extra, as impressões em papel podem ser solicitadas através do formulário de pedido de impressão, enviado assim que o artigo for aceito para publicação. Os autores e os co-autores correspondentes podem solicitar impressões a qualquer momento através dos Serviços de autor da Elsevier. Os autores correspondentes que publicaram o acesso aberto em ouro do artigo não recebem um Link de compartilhamento, pois sua versão final publicada do artigo está disponível como acesso aberto no ScienceDirect e pode ser compartilhada através do link DOI do artigo.

## INQUÉRITOS DO AUTOR

Visite o Centro de suporte da Elsevier para encontrar as respostas necessárias. Aqui você encontra tudo, desde Perguntas frequentes até maneiras de entrar em contato.

Você também pode verificar o status do seu artigo enviado ou descobrir quando o seu artigo aceito será publicado.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo um fotocatalisador econômico e eficiente de areia, ferrita de manganês e grafeno reduzido foi sintetizado através do método solvotérmico e seu desempenho fotocatalítico foi testado através da degradação do AZ. No geral os resultados sugerem que o compósito sintetizado tem alta atividade fotocatalítica na degradação do AZ, apresentando ampla perspectiva de aplicações ambientais. Mais especificamente, as principais descobertas desta pesquisa incluem:

- A análise morfológica mostrou nanofolhas de grafeno totalmente esfoliadas decoradas com aglomerados de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  de 200 nm distribuídos na superfície da areia.
- AMG obteve maior eficiência na degradação do AZ comparado com os compósitos AG e AM obtendo uma remoção de 100% após 180 min.
- AMG obteve 100% de degradação do AZ nas melhores condições, pH 12,  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de dosagem de fotocatalisador e 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e irradiação solar.
- Após 5 ciclos a atividade de degradação do AZ utilizando o compósito AMG não foi reduzida significativamente sob a luz solar, demonstrando alta estabilidade e reutilização na eliminação do AZ.
- A atividade fotocatalítica sinérgica pode ser atribuída ao mecanismo de reação, Mn e Fe na superfície do catalisador participam da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e produção de  $\cdot\text{OH}$ .
- O grafeno favorece a separação dos portadores fotogerados no  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .
- Considerando as suas propriedades magnéticas, estabilidade, reutilização e elevada atividade, a AMG apresentou uma perspectiva de aplicação com elevado potencial de degradação dos corantes em águas residuais.