

**UNIVERSIDADE CESUMAR  
PRÓ- REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO EM TECNOLOGIAS LIMPAS**

**NANOCOMPÓSITO DE GRAFENO E FERRITA DE  
MANGANÊS SUPORTADO EM CINZAS PARA  
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE  
METILENO**

**MARIA ELIANA CAMARGO FERREIRA**

**MARIA ELIANA CAMARGO FERREIRA**

**NANOCOMPÓSITO DE GRAFENO E FERRITA DE  
MANGANÊS SUPORTADO EM CINZAS PARA  
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE  
METILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas da Universidade Cesumar, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIAS LIMPAS

Orientador: Natália Ueda Yamaguchi  
Coorientador: Francielli Gasparotto

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

F383n Ferreira, Maria Eliana Camargo.

Nanocompósito de grafeno e ferrita de manganês suportado em cinzas para degradação fotocatalítica de azul de metileno / Maria Eliana Camargo Ferreira.

– Maringá-PR: UNICESUMAR, 2021.

69 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Natalia Ueda Yamaguchi.

Coorientadora: Profa. Dra. Francielli Gasparotto.

Dissertação (mestrado) – Universidade Cesumar - UNICESUMAR, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, Maringá, 2021.

1. Corante. 2. Fotodegradação. 3. Luz solar. 4. Nanopartículas magnéticas. 5. Resíduo. I. Título.

CDD – 620.5

Roseni Soares – Bibliotecária – CRB 9/1796  
Biblioteca Central UniCesumar

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

MARIA ELIANA CAMARGO FERREIRA

**NANOCOMPÓSITO DE GRAFENO E FERRITA DE  
MANGANÊS SUPORTADO EM CINZAS PARA  
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE  
METILENO**

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

COMISSÃO JULGADORA

*Natália Ueda Yamaguchi*

---

Profª Drª Natália Ueda Yamaguchi

Universidade Cesumar

*Rúbia C. G. Corrêa*

---

Profª Drª Rúbia Carvalho Gomes Corrêa

Universidade Cesumar

*Vitor Vilar*

---

Prof Drº Vítor Jorge Pais Vilar

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Aprovada em

24/02/2021

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a minha família, em especial minha mãe Rosaura de Fátima Camargo por todo apoio financeiro, incentivo, carinho e amor incondicional. Também aos meus irmãos Mariana Nonose Lopes Ferreira e Marcel Nonose Lopes Ferreira por sempre me apoiarem nas minhas decisões e incentivá-las.

Ao meu namorado Ícaro Henrique de Lima Zanolli e amigos Paula Peron e Ana Carolina Berte por todo apoio. E em especial ao Leonardo Fogaça por todo auxílio para o desenvolvimento da pesquisa.

À minha Professora Natália Ueda Yamaguchi que foi muito mais que uma orientadora durante esse período, pois além de prestar todo suporte técnico, estava sempre disposta a compartilhar seu conhecimento, não medindo esforços para que a pesquisa fosse executada da melhor forma possível, incentivando e apoiando de forma prestativa e carinhosa. Agradeço também a co-orientadora Francielli Gasparotto, por todo suporte prestado durante esses dois anos.

À responsável técnica do LIABQ Laura Mardigan, por toda ajuda durante todo o período de execução da pesquisa.

E aos demais que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para que pudesse chegar ao fim dessa jornada com sucesso.

## RESUMO

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar a atividade fotocatalítica do nanocompósito sintetizado composto por grafeno e ferrita de manganês suportados em resíduos de cinzas de eucalipto de caldeira industrial (CZM) a partir da descoloração de soluções de azul de metileno (AM), utilizando a luz solar como fonte de irradiação. Para isto, CZM foi sintetizado pelo método solvotérmico e caracterizado a partir de análises de MEV, MET, FTIR e potencial zeta. Em seguida, foi analisada a eficiência de descoloração fotocatalítica do AM, variando parâmetros como pH, concentração do fotocatalisador e  $H_2O_2$ , buscando as melhores condições de reação. O nanocompósito apresentou 94% de eficiência para remoção fotocatalítica de AM nas condições de operação de irradiação solar, 0,25 g/L de catalisador, 1 mL de  $H_2O_2$  30% e o pH praticamente não exerceu influência. Os resultados obtidos sugerem que o nanocompósito é um potencial nanofotocatalisador para a descolorização do corante AM, além de ter se demonstrado estável com eficiência acima de 90% após 5 ciclos.

**Palavras-chave:** Corante, fotodegradação; luz solar; nanopartículas magnéticas; resíduo.

## ABSTRACT

This research aimed to evaluate a photocatalytic activity of the nanocomposite synthesized consisting of graphene and manganese ferrite supported in waste of industrial boiler eucalyptus ash (CZM) for the discoloration of methylene blue solutions (MB) using the solar light as a source of irradiation. The CZM was synthesized by the solvothermal method and characterized from analyzes of SEM, TEM, FTIR and zeta potential. Then, the efficiency for photocatalytic discoloration of MB were analyzed, varying parameters such as pH, concentration of photocatalyst and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, seeking the best conditions of reaction. The nanocomposite has 94% efficiency for photocatalytic removal of MB under operating conditions of solar irradiation, 0.25 g / L of catalyst, 1 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% and the pH has practically no influence. The results obtained suggest that the nanocomposite is a potential nanophotocatalyst for the decolorization of the MB dye, in addition to being stable with efficiency above 90% after 5 cycles.

**Keywords:** dye; magnetic nanoparticles; photodegradation; sunlight; waste.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura I- Estrutura molecular do corante azul de metileno (AM).	18
Figura II - Processos oxidativos avançados.	22
Figura III - Mecanismo do processo de fotocatalise.	23
Figura IV - Estrutura do grafeno.	27
Figura V - Estrutura óxido de grafeno (OG).	28
Figura VI - Estrutura do óxido de grafeno (OGR).	29
Figura 1- Esquema representativo da síntese do CZM.	51
Figura 2 - Imagens de MEV das amostras de (A)cinza, (B) $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ , (C) CZM, e imagens de MET das amostras (D) cinza, (E) $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ , (F) CZM.	54
Figura 3 - Análises de FTIR de cinza, CZM, $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ e OG.	56
Figura 4 - Análises de potencial zeta de CZM, cinzas, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ e OG.	58
Figura 5 - Eficiência de remoção de AM nas condições: 200 mL de solução AM ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ); Massa de catalisador: 0,05g de CZM e 0,05g de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; Volume de $\text{H}_2\text{O}_2$ : 1 mL; Intensidade solar: 60000-95000 lux.	59
Figura 6 - Eficiência de degradação de azul de metileno em diferentes massas de CZM. Condições: 1 mL $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Intensidade solar: 60000-95000 lux; 200 mL de solução AM ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ).	62
Figura 7- Eficiência de degradação de azul de metileno em diferentes volumes de $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições: Intensidade solar: 60000-95000 lux; 200 mL de solução AM ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ); Massa de catalisador 0,05 g.	63
Figura 8 - Eficiência de degradação de azul de metileno em diferentes pH. Condições: 1 mL $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Intensidade solar: 60000-95000 lux; 200 mL de solução AM ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ); Massa de catalisador 0,05 g.	65



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AM – Corante azul de metileno

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

EDX – Espectroscopia de energia dispersiva

FT-IR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

OMS – Organização Mundial da Saúde

pH – Potencial Hidrogeniônico

OG – Óxido de grafeno

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
2 JUSTIFICATIVA .....	16
3 OBJETIVOS .....	17
3.1 Objetivo geral .....	17
3.2 Objetivos específicos .....	17
4 REVISÃO DE LITERATURA.....	18
4.1 Azul de Metileno .....	18
4.2 Processos oxidativos avançados .....	19
4.3 Fotocatálise heterogênea.....	22
4.4 Foto-Fenton heterogêneo .....	24
4.5 Fotocatalisador.....	25
4.6 Grafeno e seus derivados .....	27
4.7 Grafeno magnético na fotocatálise .....	29
4.8 Cinzas no tratamento de água e efluente .....	32
5 REFERÊNCIAS .....	33
6 ARTIGO .....	45
7 NORMAS DO ARTIGO .....	46
1 INTRODUÇÃO .....	48
2 METODOLOGIA .....	49
2.1 Químicos e reagentes .....	49
2.1 Síntese do nanocompósito de grafeno e ferrita de manganês suportado em cinzas .....	50
2.2 Caracterização dos catalisadores .....	51

2.3 Atividade fotocatalítica.....	51
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
3.1 Caracterização dos materiais .....	52
3.1.1 MEV e MET .....	52
3.1.2 FTIR.....	56
3.1.3 Potencial Zeta .....	57
3.2 Eficiência fotocatalítica .....	59
3.2.1 Descoloração em diferentes condições .....	59
3.2.2 Efeito da concentração de catalisador.....	61
3.2.3 Efeito do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	63
3.2.4 Efeito do pH.....	64
3.2.5 Estabilidade e reutilização .....	66
4 CONCLUSÃO .....	67
5 REFERÊNCIAS.....	67

## 1 INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POA) são métodos efetivos para o tratamento de águas residuais, principalmente quando há a presença de compostos não biodegradáveis (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Estas abordagens, quando em condições adequadas, podem oxidar poluentes a partir da produção de grande quantidade de espécies reativas, principalmente radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) (TUFAIL; PRICE; HAI, 2020).

A fotocatalise heterogênea, um POA emergente, é um método de degradação que emprega semicondutores como catalisadores, onde a interação química ou fotoquímica (UV/Visível) com superfícies sólidas desses materiais induz reações de oxi-redução e formação catalítica de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) em meio aquoso (IKE; LEE; HUR, 2019).

Outro mecanismo de degradação amplamente utilizado são os sistemas foto-Fenton, que utilizam a incidência de radiação UV/Visível para induzir a fotorredução dos compostos ferrosos do catalisador, e também a fotólise do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), tendo como produto radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) que oxidam poluentes (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010; POURAN; RAMAN; DAUD, 2013).

Sabe-se que a associação desses dois mecanismos, aumenta a capacidade degradante de catalisadores, pois os elétrons fotogerados induzem uma rápida conversão de Fe (II) e Fe (III) no fotocatalisador, originando  $\bullet\text{OH}$  extras. Devido a isso, há uma tendência em utilizar catalisadores contendo ferro para aplicação sinérgica de ambos mecanismos, entretanto sabe-se que compostos ferrosos puros apresentam uma acelerada recombinação de pares de elétrons-lacuna, o que compromete a eficiência de degradação (LIU et al., 2017).

Visando a otimização dos processos e também a fim de torná-lo ambientalmente mais eficiente, a utilização de catalisadores heterogêneos que contenham ferro, como partículas revestidas de ferro ou compostos de ferro como suportes, demonstra-se atrativa (HU et al., 2011; SONG et al., 2012). Nesse sentido, materiais carbonaceos como grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido vêm sendo utilizados para compor esses fotocatalisadores híbridos por exercerem a função de dissipadores de elétrons, e dificultarem a recombinação dos pares de elétrons-lacunas desses catalisadores (RAO et al., 2016).

Os óxidos do tipo espinélio destacam-se no meio da fotocatalise devido a estreita *band gap*, especificamente a ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) conta com um *gap* em torno de 1,9 eV, tendo então uma boa resposta a luz visível, além de ser altamente estável térmica e quimicamente (HUANG et al., 2019). Este material também conta com características como grande capacidade de adsorção, biocompatibilidade, suscetibilidade magnética e também

superfície funcional, entretanto quando utilizada em grande escala, há uma dificuldade quanto sua recuperação devido ao seu tamanho reduzido, interação magnética e tendência de aglomerar-se (PRIYA et al., 2016; YAO et al., 2014).

Sendo assim, o grafeno demonstra-se ser um material vantajoso pois evita que ocorra uma aglomeração excessiva de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , e também melhora a capacidade fotocatalítica de semicondutores devido a excelente mobilidade de elétrons, o que reduz a taxa de recombinação de pares de elétrons-lacuna (HUANG et al., 2019). Além disso, este material melhora a capacidade fotocatalítica dos semicondutores utilizados pois tem uma boa condutividade, boa capacidade de adsorção, estabilidade térmica e química e é um material com uma grande área superficial (VERMA et al., 2017; YANG et al., 2015; ZHAO et al., 2012).

Já foram reportadas a utilização de matreiros carbonáceos associados a semicondutores, Gautam et al. (2017), utilizaram  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  dispersos em um compósito de areia de carbono grafítico (GSC) e bentonita (BT) para mineralização dos antibióticos ampicilina e oxitetraciclina sob luz solar. Já Huang et al. (2019) utilizaram a  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  associado a óxido de grafeno reduzido, para remoção do corante AM sob incidência irradiação visível de uma lâmpada de Xenon.

A cinza originária da queima do eucalipto de caldeiras de usinas pode atuar como um promissor material de suporte para a deposição de nanopartículas catalisadoras, uma vez que apresenta baixo custo, estabilidade química, estrutura porosa, e potencializa a capacidade de degradação de materiais fotocatalisadores, além de facilitar sua recuperação ao fim do processo (MUSHTAQ et al., 2020). Pesquisas nesse sentido também já foram reportadas, Kanakaraju et al. (2020) sintetizaram um fotocatalisador combinando dióxido de titânio dopado com cobre e cinzas volantes, para remoção de corante por adsorção e fotocatalise. Assim como Lum et al. (2020), desenvolveram uma revisão bibliográfica salientando a utilização de nanocompósitos à base de cinzas em termos de métodos e condições de preparação, morfologias, propriedades físico-químicas e seus desempenhos fotocatalíticos na degradação de corantes.

Considerando o exposto, sabe-se que uso de fontes renováveis de energia, como a luz solar natural como fonte de irradiação, pode tornar os métodos fotocatalíticos mais atrativos economicamente (GOMES et al., 2018). Sendo assim a presente pesquisa objetivou avaliar a eficiência fotocatalítica do nanocompósito de grafeno e ferrita de manganês suportado com cinzas para remoção do corante azul de metileno (AM), utilizando a luz solar como fonte de energia.

## 2 JUSTIFICATIVA

A presente pesquisa justifica-se primeiramente pela necessidade do desenvolvimento de métodos mais eficazes e limpos para degradação de compostos orgânicos. Outro fator é a composição do nanocompósito sintetizado, que inclui o uso de um resíduo industrial como material de suporte para o catalisador, a cinza. Além disso, propõe-se a utilização de luz solar como fonte de energia para fotodegradação do contaminante em estudo. Sendo assim, a metodologia adotada enquadra-se na aplicação de uma tecnologia limpa.

Os corantes por sua vez classificam-se como substâncias tóxicas, por isso adotar métodos que não gerem nenhum resíduo sólido, como é o caso dos processos oxidativos avançados (POA), são uma alternativa ambientalmente viável pois dessa forma não há a necessidade da implementação de um pós-tratamento.

Finalmente, o presente trabalho visa contribuir cientificamente com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) definidos pela ONU em 2015, os quais buscam equilibrar as três dimensões econômica, social e a ambiental. Focando principalmente em atingir diretamente o 6º ODS, que salienta a necessidade de assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e saneamento para todos até 2030.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Sintetizar um nanocompósito magnético de grafeno e ferrita de manganês suportado em cinzas e avaliar sua eficiência na fotodegradação do corante azul de metileno.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar o nanocompósito de grafeno e ferrita de manganês suportado e cinzas (CZM);
- Caracterizar o nanocompósito;
- Avaliar a atividade fotocatalítica e eficiência do nanocompósito em diferentes condições de luz, concentração de catalisador,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH;
- Propor um mecanismo de atividade fotocatalítica;
- Averiguar a estabilidade e reutilização do CZM.

## 4 REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 Azul de Metileno

A indústria têxtil é considerada uma das maiores consumidoras de água do mundo e, consequentemente, uma das maiores produtoras de efluentes. As principais características dessas águas residuais incluem uma cor forte associada a corantes residuais. Estima-se que 1–20% da produção mundial de corantes é perdida durante o processo de tingimento, devido à baixa fixação nos tecidos. Os corantes possuem uma estrutura aromática e polimérica complexa, constituindo alta solubilidade em água, e ao mesmo tempo são comumente tóxicos e não biodegradáveis, tornando-se extremamente perigosos para os ecossistemas (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004; VILAR et al., 2011).

A Figura 1 representa a estrutura molecular do corante AM, associada à sua estabilidade biológica tornam-se um empecilho para total eficácia dos métodos de tratamentos de efluente convencionalmente adotados nas indústrias têxteis, resultando em efluentes com resíduos de corante, que tem como destino final os corpos hídricos. Este efluente têxtil torna-se um problema ambiental, pois a presença de corante em excesso pode dificultar a passagem de luz solar e reduzir a atividade fotossintética nesse ecossistema (GUARATINI; ZANONI, 2000).

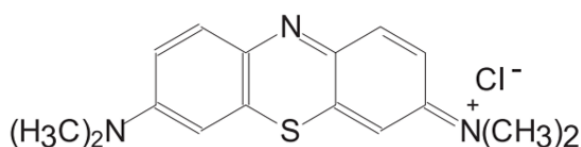


Figura I- Estrutura molecular do corante azul de metileno (AM).

O AM é um dos corantes catiônicos mais encontrados em águas residuais, fato preocupante pois quando em contato com seres vivos, pode desencadear doenças cancerígenas, mutagênicas ou até mesmo intoxicações (AYAD; EL-NASR, 2010; GUARATINI; ZANONI, 2000; YANG et al., 2010).

Este corante, apesar de ser utilizado predominantemente na indústria têxtil em processos de tingimento de tecidos, ele também é utilizado como antídoto para envenenamento humano por cianeto, como antisséptico em medicina veterinária e também



para diagnósticos *in vitro* (MOHAMMADI et al., 2020). Além disso, o AM também vem se destacando no meio científico, onde atua como parâmetro para avaliação de metodologias para remoção de corantes e demais contaminantes em soluções, graças às suas propriedades favoráveis para processos como adsorção (TONGHAO et al., 2012).

Devido à natureza de baixa biodegradabilidade das águas residuais têxteis, os processos biológicos convencionais são comumente ineficazes para o seu tratamento, sendo necessário encontrar tecnologias alternativas para a remoção eficiente de corantes contendo águas residuais. Alguns dos métodos utilizados para essa finalidade incluem: adsorção em carvão ativado, coagulação/floculação seguida de sedimentação ou flotação por ar dissolvido e osmose reversa. No entanto, esses métodos não são completamente eficazes, pois simplesmente transferem o contaminante da água para uma fase sólida ou lodo (VILAR et al., 2011).

Dessa forma, Singh et al. (2017) utilizaram esse corante para avaliar a eficiência de um fotocatalisador magnético de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  com suporte em grafeno dopado com nitrogênio. Assim como Shi et al. (2021) que utilizaram AM para mensurar a eficiência fotocatalítica de catalisador de nanopartículas de dióxido de titânio hidratado incorporadas na palha de arroz.

O AM também foi utilizado para determinar a eficiência fotocatalítica de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ) sensibilizadas com clorofila (chl) a partir de iluminação LED azul (KRISHNAN; SHRIWASTAV, 2021).

## 4.2 Processos oxidativos avançados

Os tratamentos físico-químicos e biológicos são atualmente os mais empregados no tratamento de efluentes. Entretanto, apesar da comprovada eficiência na remoção de poluentes, esses processos não eliminam por completo os contaminantes, mas os retiram da água, resolvendo o problema pontualmente ou os transferindo de fase, assim gerando sólidos contaminados. Um exemplo são os materiais adsorventes usados nos processos de adsorção, que são sólidos contaminados e necessitam de um pós tratamentos para o seu descarte adequado (TERAN, 2014).

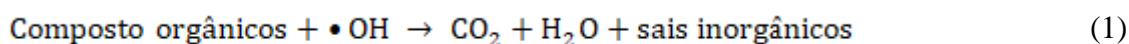
As estações de tratamento de águas residuais urbanas estão entre as principais fontes de liberação de contaminantes emergentes nas águas superficiais. Isso está principalmente associado ao baixo desempenho de tecnologias convencionais (por exemplo, lodo ativado, filtração de areia e processos de desinfecção por UV) para a remoção de contaminantes emergentes residuais (ESPÍNDOLA; VILAR, 2020).

Em contraste com esse cenário, temos os POA, que são classificados como tecnologias limpas, pois objetivam degradar ou reduzir a resistência de compostos orgânicos, podendo até convertê-los em substâncias biodegradáveis (ARAÚJO et al., 2016; DEWIL et al., 2017; SANTANA et al., 2019). Além disso, são uma possibilidade de tratamento alternativo de água, pois são eficientes na remoção de poluentes, independentemente da disponibilidade de oxigênio dissolvido e da natureza do meio em que são inserido (PEREIRA et al., 2016).

Os POA incluem processos com utilização de produtos químicos ( $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ), fotoquímicos (UV /  $O_3$ , UV /  $H_2O_2$ ), fotocatalíticos ( $TiO_2$  / UV, UV /  $H_2O_2$  /  $Fe^{2+}$ ) e métodos eletroquímicos. Independentemente da eficiência dessas tecnologias, elas podem ser bastante caras, essencialmente devido à alta demanda de energia e consumo de produtos químicos. O uso de fontes renováveis de energia, como por exemplo a luz solar natural como fonte de irradiação, pode tornar os métodos fotocatalíticos mais atrativos economicamente (GOMES et al., 2018).

Os diferentes processos de reação POA, apesar das diferenças no mecanismo de reação, produzem radicais hidroxilas  $\bullet OH$ , os quais são altamente reativos e atacam a maioria das moléculas orgânicas (SKOUMAL et al., 2006; ROSENFELDT et al., 2007). Esses radicais hidroxilas podem ser formados a partir da aplicação de radiação, pela utilização de fortes oxidantes ( $O_3/H_2O_2$ ) ou até mesmo pela combinação desses dois métodos (ARAÚJO et al., 2016).

Os POA objetivam oxidar compostos orgânicos, gerando e utilizando radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ), que por sua vez possuem um alto potencial de oxidação ou redução padrão (2,8 V). Além disso, os radicais hidroxilas têm a capacidade de reagir com uma grande quantidade de compostos orgânicos, podendo assim reduzi-los, simplificá-los ou até mesmo mineralizá-los totalmente formando sais inorgânicos, dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ), conforme demonstrado na Equação 1 (MOTA et al., 2009; POYATOS et al., 2010; SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).



Esse mecanismo de degradação ou transformação de substâncias recalcitrantes em compostos mais simples, é a uma das vantagens desse método em detrimento dos convencionais. Além disso, nos POAs não há a formação de lodo, fato que simplifica todo o processo e descarta a necessidade de uma etapa adicional de tratamento. Um outra vantagem é

que na maioria dos casos não há formação de espécies perigosas no efluente, como por exemplo, os organoclorados que são formados em reações de oxidação de cloro (PABLOS et al., 2013).

As reações de OH podem ocorrer a partir de quatro diferentes mecanismos, sendo eles, adição, transferência de hidrogênio, transferência de elétrons e interação radical (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Sabe-se que compostos que contém duplas ligações de carbono, são mais reativos ao ataque dos radicais hidroxilas do que moléculas saturadas, e que com a diminuição da massa molecular e o aumento do nível de oxidação a reatividade para espécies oxidativas diminui. Isso ocorre pois, em processos de oxidação parcial de moléculas orgânicas, são geradas moléculas derivadas de menor tamanho, geralmente de cadeia curta, que por sua vez têm uma menor reatividade do que a molécula original e acabam sendo acumuladas por apresentarem características recalcitrantes (SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015).

São considerados POA para a degradação de poluentes em água métodos baseados em irradiação ultravioleta (UV) (incluindo um oxidante químico ou não), irradiação ultrassônica, cavitação eletro-hidráulico, radiólise de raio-X ou raio gama e também processos que dependem de  $\text{SO}_4$  e Cl (MIKLOS et al., 2018). Dentre estes processos, estão os de fotocatalise heterogênea e homogênea, processos Fenton, processos eletroquímicos e também de oxidação úmida. Entretanto, muitos desses processos acabam não sendo comumente aplicados devido ao alto custo e à questões de segurança (IKE; LEE; HUR, 2019). Alguns exemplos de processos oxidativos avançados são demonstrados na Figura 2.

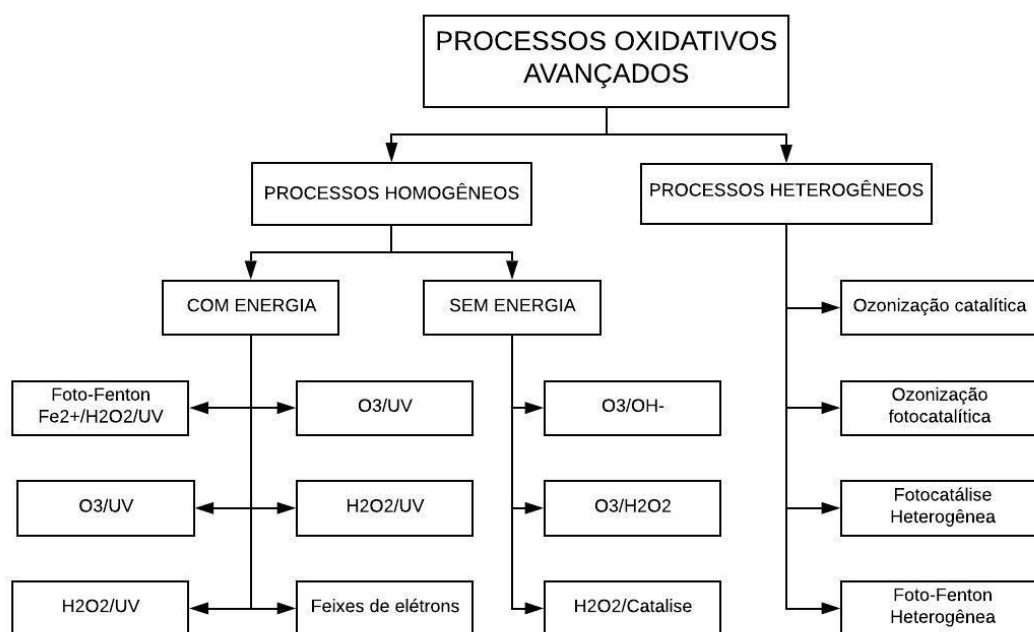


Figura II - Processos oxidativos avançados.

FONTE: Adaptado de Poyatos et al. (2010).

### 4.3 Fotocatálise heterogênea

Há vários métodos de tratamento entre os POA, mas todos basicamente consistem na geração de radicais hidroxilas ativas que têm a capacidade de oxidar vários poluentes orgânicos; dentre esses métodos, destaca-se a fotocatálise heterogênea (YURDAKAL et al., 2008; AHMED et al., 2010). Esse processo permite que, através de radiação com um comprimento de onda específico, calor ou oxidantes externos, haja a ativação de um material de partículas semicondutoras (LAURENT et al., 2008).

A fotocatálise é um processo que faz uso de irradiação para induzir reações de oxirredução com a utilização de um fotocatalisador, o qual absorve a energia dos fótons emitidos pela radiação em que está sujeito. Esses fotocatalisadores geram radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) durante o processo de fotocatálise, que são capazes de mineralizar matéria orgânica devido a sua alta reatividade (PASCOAL et al., 2007). A interação química ou fotoquímica com superfícies sólidas do catalisador faz com que haja a formação catalítica de radicais reativos em meio aquoso, fato que é considerado um processo catalítico heterogêneo (IKE; LEE; HUR, 2019).

A fotocatálise heterogênea conta com a utilização de semicondutores como catalisadores, os quais são compostos por banda de condução (BC) e banda de valência (BV),

que são separadas por uma região energética chamada de banda proibida, ou em inglês *bandgap*. Para que ocorra o processo de fotocatálise, é necessário que esses semicondutores sejam ativados a partir da radiação UV ou visível, e então, quando a absorção de fótons emitidos pela radiação incidente, tiver energia maior que a energia da banda proibida ocorre um *gap* de energia ( $E_g$ ). Nesse processo, um elétron da banda de valência (BV) é promovido para banda de condução (BC) e-, gerando assim uma lacuna de elétron na banda de valência ( $h^+$ ), denominados de pares elétrons-lacuna (IBHADON; FITZPATRICK, 2013), conforme representado na Figura abaixo.

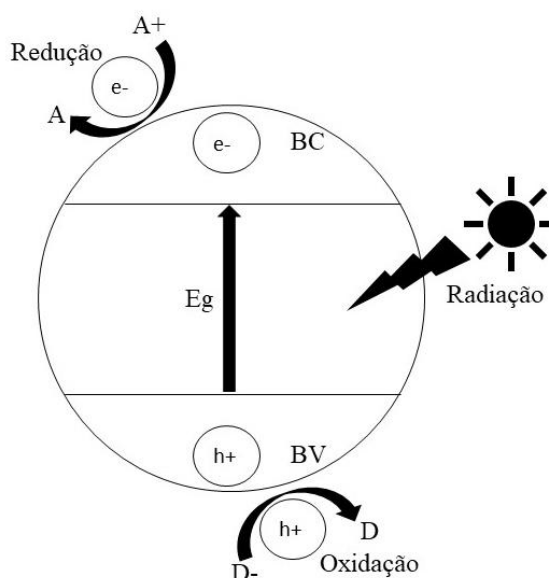


Figura III - Mecanismo do processo de fotocatálise.

FONTE: Adaptado de LI et al. (2016).

Estes pares de elétron-lacuna gerado durante esse processo, podem migrar no semicondutor e se difundirem na superfície do mesmo, podendo então reagir com as moléculas de poluente adsorvida de forma direta sem a formação de espécies intermediárias, ou então indireta a partir da formação de radicais livres (MUDHOO et al., 2020).

Se os potenciais das bandas de condução e de valência do semicondutor forem maiores que o potencial que é necessário para que as reações de redox ocorram onde o semicondutor está inserido, a reação se iniciará mesmo assim, mas tendo como agentes redutores e oxidantes os portadores das cargas fotogeradas. Entretanto, esse fato não garante que a reação ocorra, tendo em vista que outros fatores também influenciam, como a incidência da luz sob o meio e a cinética na superfície do semicondutor; portanto, é necessário que o material utilizado seja um bom catalisador (KUDO; MISEKI, 2009).

O processo de fotocatalise ocorre em algumas etapas. Inicialmente há a adsorção da molécula de poluente, ou corante por exemplo, na superfície do catalisador. Posteriormente ocorrem reações entre os pares elétrons-lacunas fotogerados com as moléculas de corante na superfície desse catalisador, onde a lacuna e a molécula de corante reagem e gerando espécies intermediárias, que por sua vez são descompostas ao reagir com o elétron disponível na banda de condução. Os degradantes então são desorvidos e as moléculas de corantes são convertidas em espécies menos prejudiciais. Por fim a superfície de fotocatalisador é restaurada a forma original (MUDHOO et al., 2020; RAUF; ASHRAF, 2009).

Na fotocatalise heterogênea utilizam-se catalisadores com a capacidade de interação com a radiação visível ou UV, tal como o  $O_3$ ,  $H_2O_2$  ou a combinação de ambos. Entretanto, sabe-se que o  $TiO_2$  é o catalisador sólido mais comumente utilizado, dessa forma sua combinação com outros catalisadores também são relatados, como por exemplo com o óxido de ferrita de manganês e grafeno (IKE; LEE; HUR, 2019).

#### 4.4 Foto-Fenton heterogêneo

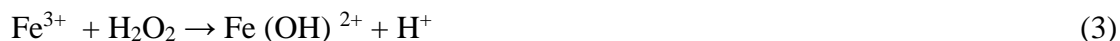
O processo foto-Fenton compreende a produção massiva de poderosas espécies oxidantes, radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), através da reação de Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) e pela fotólise de complexos de ferro férrico, onde íons  $Fe^{2+}$  são empregados como catalisadores em uma solução usando luz UV-visível, conforme demonstrado na reação (2). A formação simultânea de espécies de ferro superoxidadas transitórias também contribuem para as reações gerais de oxidação do processo foto-Fenton (DÍAZ-ANGULO et al., 2021; FARINELLI et al., 2020).



É sabido que  $Fe^{2+}$  (íons ferreros) e  $Fe^{3+}$  (íons férricos) são muito eficientes como fotocatalisadores heterogêneos, pois a transição de  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$  gera radicais hidroxilas ( $OH\bullet$ ), os quais são altamente ativos quando em contato com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (GOMATHI DEVI et al., 2009; LIU et al., 2010b). Além disso, a eficiência de degradação desse sistema é aprimorada com a utilização de uma fonte de irradiação externa, tornando-se assim um sistema Foto-Fenton.

Nesse processo, há uma combinação da radiação UV/Visível emitida ( $h\nu$ ) e dos reagentes de Fenton, onde ocorre uma fotorredução de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  (reações 3 e 4), e também a fotólise do  $H_2O_2$  (reação 5), ambas reações tendo como produto radicais hidroxilas

(•OH) adicionais, conforme demonstrado nos mecanismos de reação abaixo (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010; POURAN; RAMAN; DAUD, 2013).



Apesar de apresentar muitas vantagens, como por exemplo a alta eficiência de degradação, a principal desvantagem dessa tecnologia são as condições de pH ácido necessárias para atingir um processo altamente eficiente, sendo que esse processo limita-se a uma estreita faixa de pH, entre 2 e 3, e também tem como subproduto um lodo contendo íons ferrosos (CHENG et al., 2016; PENG et al., 2016). Além disso, o pH do meio em que a reação foto-Fenton está inserida influencia moderadamente nos processos. Quando em pH menores que 3, a lixiviação de partículas de ferro do catalisador heterogêneo pode ser aumentada; em contrapartida, em pH maiores que 3 a eficiência de degradação do mesmo decresce. Também faz-se necessário que o catalisador heterogêneo tenha uma boa estabilidade com o meio e seja de alta atividade (ORBECI et al., 2014).

Com o objetivo de otimizar esse processo e torná-lo mais ambientalmente eficiente, a utilização de catalisadores heterogêneos contendo ferro, como partículas revestidas de ferro ou compostos de ferro como suportes, têm sido realizada há anos (HU et al., 2011; SONG et al., 2012). As duas principais vantagens que um sistema heterogêneo podem oferecer são a possibilidade de reciclagem desse catalisadores a base de ferro e também a possibilidade de eficácia em uma ampla faixa de pH (SOON; HAMEED, 2013).

#### 4.5 Fotocatalisador

Os materiais semicondutores vêm sendo muito estudados como fotocatalisadores para remoção tanto de materiais orgânicos, inorgânicos, tratamento de água e até mesmo na área da saúde (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Esses materiais são vantajosos devido ao seu baixo custo, benignidade ambiental, durabilidade e também pela sua alta atividade (ZHANG; WANG; GONG, 2018). Na fotocatalise, utiliza-se semicondutores sólidos que são compostos por uma rede tridimensional infinita compostas de átomos, os quais se sobrepõem e formam bandas (valência, condução e *bandgap*) energéticas.

Levando em conta a relação entre os potenciais redox e os níveis da BC dos semicondutores, pode-se classificar os semicondutores em: semicondutores altamente oxidativos, semicondutores altamente redutores, e semicondutores com moderada capacidade de oxidação e redução (LI; YU; JARONIEC, 2016).

Vários semicondutores vêm sendo prospectados para o emprego processos de fotocatalise. Obrigatoriamente, o material deve ser um bom adsorvente para a molécula que pretende ser decomposta/mineralizada, pois para que a reação se inicie é necessária essa adsorção inicial e que o pH do eletrólito favoreça as reações redox, mesmo com as mudanças que ocorrem na superfície do semicondutor durante toda a reação (ZHANG; WANG; GONG, 2018).

Um marco para a pesquisa em fotocatalise heterogênea foi o trabalho de Fujishima e Honda (1972), que reportaram o uso do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador para a oxidação da água, gerando hidrogênio e oxigênio através da irradiação emitida sob o fotocatalisador suspenso em uma célula fotoeletroquímica. Segundo Di Paola et al. (DI PAOLA et al., 2012), desde a publicação deste estudo houve um intenso crescimento das investigações utilizando o  $\text{TiO}_2$  como catalisador em fotocatalise para tratamento de água.

Apesar da eficiência desse semicondutor, o  $\text{TiO}_2$  tem uma *band gap* de 3,2 eV, o que o limita quando submetido a luz solar que é composta por apenas 5% de luz UV (GAUTAM et al., 2017), o que impulsionou a busca por novos materiais.

Além disso, quando se associa um condutor a um semicondutor leva-se em conta o fato de que haverá um fluxo de carga direcionado do semicondutor (com maior função trabalho) para o condutor (com menor função trabalho). Este fluxo gera uma região com excesso de cargas negativas no condutor e excesso de cargas positivas no semicondutor, e acarreta na formação de uma barreira que impede que os elétrons migrem de volta para o semicondutor, e que a lacuna formada no processo fotocatalítico permaneça vazia, favorecendo então a fotodegradação (LI et al., 2018).

Em busca de uma boa eficiência fotocatalítica, outro aspecto que precisa ser considerado é a velocidade com que o material fotocatalisador é capaz de recombinar os pares de eletrons-lacunas gerados no processo, pois uma rápida recombinação diminuiria a eficiência do mesmo (LIU et al., 2010a; XU et al., 2013). Dessa forma, materiais carbonaceos como grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido vêm sendo introduzidos nos processos fotocatalíticos com função de dissipadores de elétrons, dificultando a recombinação dos pares de elétrons-lacunas (RAO et al., 2016).



Nesse cenário, o interesse pela utilização de nanomateriais magnéticos em sistemas de fotocatalise vem emergindo, pois a instalação de um sistema de fotocatalise em escala industrial é limitada devido ao longo período de tempo necessário para uma eficiente separação do fotocatalisador da água tratada, e também devido às limitações técnicas para instalações desses sistemas. Em contrapartida, os nanomateriais demonstram ser uma forma de lidar com essas questões, além de aumentar a possibilidade de reciclabilidade dos fotocatalisadores após o tratamento (GAUTAM et al., 2017; LAURENT et al., 2008).

Cao et al. (2019) registraram a sintetização a partir de um catalisador magnético que já se demonstrava eficiente em processos fotocatalíticos e contava com uma boa capacidade de reciclabilidade devido ao seu extenso campo magnético. Da mesma forma, Huang et al. (HUANG et al., 2019), fizeram o uso da ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), que tem uma boa resposta a luz visível, alta estabilidade térmica e química, e alta magnetização, associada com o óxido de grafeno aumentando assim a capacidade de resposta do fotocatalisador à luz visível, devido às características desse material.

#### 4.6 Grafeno e seus derivados

O grafeno é composto por átomos de carbono hibridizados  $\text{sp}^2$ , os quais se ligam de forma hexagonal em rede tipo favo-de-mel, formando uma folha única bidimensional (ZHANG et al., 2010; FAN et al., 2011; MORALES-TORRES; PASTRANA MARTINEZ, 2014;), conforme Figura 4. Devido às suas propriedades físicas e químicas, além da sua excelente energia elétrica, despertou grande interesse na comunidade científica, pois apresentou-se aplicável em várias áreas e revolucionou a nanociência (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017).

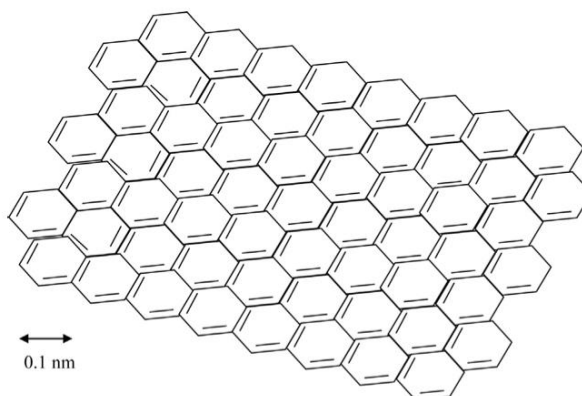


Figura IV - Estrutura do grafeno.

FONTE: CHAKRABARTI et al. (2013).

Apesar de todas as vantagens que esse material apresenta, a produção do grafeno ainda é uma questão preocupante, pois mesmo que muitas tecnologias estejam em desenvolvimento, ainda há a falta de conhecimento e habilidade para um processo economicamente viável (SINGH et al., 2011).

Dentre as diversas técnicas conhecidas para a obtenção do grafeno, a redução a redução do óxido de grafeno (OG) é a abordagem que tem demonstrado maior viabilidade econômica (UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016). Essa metodologia é indicada para produção de nanofolhas de grafeno em maior escala; contudo, há relatos que a qualidade das folhas de OG obtidas por esse método é menor quando comparadas às obtidas por outras metodologias mais complexas (YIN et al., 2015).

Os materiais advindos do grafeno vêm de uma família derivada de carbono, com estrutura que se assemelha ao grafite. Dentre eles se destacam: o grafeno, que é uma folha de camada única de carbonos hibridizados  $sp^2$ ; o OG, que conta com grupos funcionais carboxilas, carbonila e hidroxila por exemplo; o OGR, que contém um pouco de oxigênio (AL-HAMADANI et al., 2018).

O método mais utilizado atualmente para sintetização do OG é o desenvolvido pelos químicos Hummers e Offeman (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), sendo considerado menos perigoso e mais rápido, quando comparado à métodos mais antigos (JOHNSON et al., 2009). O processo começa com a oxidação do grafite por ácidos e agentes oxidantes, que resulta na produção de óxido de grafite. Em seguida, o óxido de grafite é submetido a uma expansão térmica através de agentes redutores e então convertido em OG (COMPTON; NGUYEN, 2010; HACK et al., 2018).

O óxido de grafite e o óxido de grafeno possuem estruturas diferentes mesmo possuindo propriedades químicas semelhantes. O OG é produto da esfoliação do óxido de grafite (SINGH et al., 2011) e, conforme demonstrado na Figura 5, conta com vários grupos funcionais com a presença de oxigênio (YIN et al., 2015), diferentemente do OG reduzido (Figura 6) que se aproxima mais das características do grafeno puro.

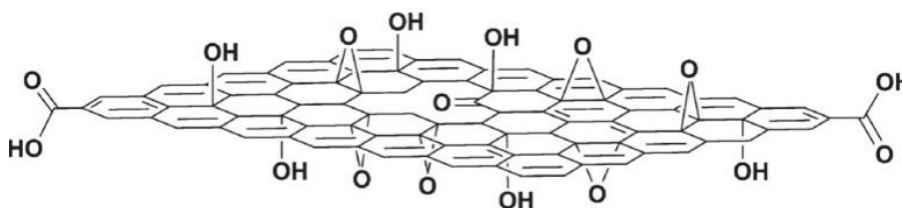


Figura V - Estrutura óxido de grafeno (OG).

FONTE: COMPTON; NGUYEN, (2010).

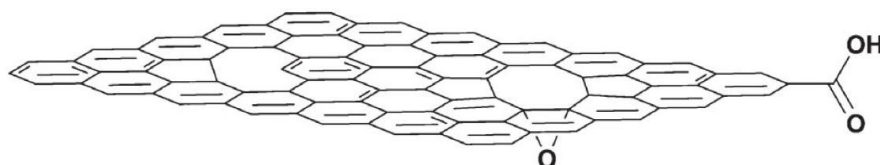


Figura VI - Estrutura do óxido de grafeno (OGR).

FONTE: COMPTON; NGUYEN (2010).

O grafeno puro e o OGR assemelham-se em algumas propriedades, em contrapartida diferenciam-se devido a quantidade de moléculas de oxigênio presentes no OGR (BOUKHVALOV; KATSNELSON, 2008). A vantagem do OGR é que ele apresenta uma condutividade aproximadamente três vezes maior e propriedades eletro e fotocatalíticas superiores quando comparado com o óxido de grafeno; além disso, conta com uma grande plasticidade, grande área superficial, o que o torna um material com grande potencial para aplicação na fotocatalise (TIAN et al., 2012; VINODHKUMAR et al., 2020).

Para a obtenção do OGR, inicialmente faz-se a oxidação química do grafite, gerando então o óxido de grafite. Na sequência, faz-se a esfoliação do óxido de grafite que resulta no OG, e por fim há a redução do OG obtendo como produto o OGR (VALLÉS et al., 2008; PARK; RUOFF, 2009).

Na fotocatalise sabe-se que a eficiência está diretamente ligada a velocidade de recombinação elétrons-lacuna e também a resposta à luz do catalisador. Sendo assim, características como composição química, dimensão física, propriedades interfaciais e eletrônicas do material devem ser levadas em consideração para que haja uma atividade fotocatalítica satisfatória (LI et al., 2018). Neste sentido, a combinação do grafeno com semicondutores tem mostrado ser uma ótima estratégia para melhorar a atividade fotocatalítica e manter a estabilidade dos processos (LI et al., 2016).

Devido às suas características o grafeno vem sendo utilizado, pois além de melhorar a capacidade fotocatalítica dos semicondutores utilizados ele tem uma boa condutividade, boa capacidade de adsorção, estabilidade térmica e química e é um material com uma grande área superficial (ZHAO et al., 2012; YANG et al., 2015; VERMA et al., 2017).

#### 4.7 Grafeno magnético na fotocatalise

Em busca de um processo prático e economicamente viável, a exploração de materiais magnéticos como uma nova tecnologia tem sido tema de diversos trabalhos. Estes materiais são práticos e de baixo custo, pois a separação magnética de soluções aquosas já tratadas pode ser feita utilizando campos magnéticos, o que permite que sejam facilmente coletados e reutilizados, consequentemente evitando que em um sistema de grande escala, o processo se torne tedioso (VINODHKUMAR et al., 2020). Um desses materiais, por exemplo, é o grafeno combinado com nanopartículas magnéticas, um nanocompósito híbrido com maior capacidade de adsorção (ZHANG et al., 2011).

A utilização do grafeno associado à semicondutores, possibilita a melhoria da capacidade fotocatalítica desse semicondutor, devido à boa mobilidade eletrônica, reduzida taxa de recombinação de elétrons-lacunas e também à maior capacidade de adsorção de reagentes desse material (XIANG; YU; JARONIEC, 2012; YANG et al., 2015).

Nos últimos anos, fotocalisadores do tipo espinélio, como por exemplo as ferritas, vêm sendo estudados. Esses semicondutores estão emergindo devido a sua resposta à luz visível, estabilidade tanto térmica quanto química, e também pela sua magnetização. Além disso, as ferritas apresentam uma ótima absorção ótica dos fótons, o que oferece uma vantagem pelo menor consumo de energia (DOM et al., 2011; PAUL et al., 2015).

Uma das principais áreas de aplicação de nanomaterias de ferritas e grafeno, é no tratamento de água a partir da degradação fotocatalítica. Esses materiais se mantêm quimicamente estáveis em diversas condições, tendo então uma boa eficiência de degradação fotocatalítica de poluente orgânicos. Além disso, apresentam a vantagem de serem facilmente separados do meio tratado devido a presença das ferritas (ANJUM et al., 2019).

Apesar dessas vantagens, as nanopartículas magnéticas tendem a ficar aglomeradas pois contam com uma alta energia superficial e uma boa interação magnética entre as suas partículas, fato esse que contribui negativamente para sua eficácia fotocatalítica (XIONG et al., 2017; PARK et al., 2019). Para superar esta limitação, nanocompósitos magnéticos resultantes da associação de ferritas e grafeno são empregados para impedir a aglomeração e diminuir a lixiviação de nanopartículas tóxicas, o que consequentemente melhora a adsorção e o desempenho fotocatalítico, visto que, esse nanocompósito conta com uma grande área superficial, boa estabilidade química e menor intervalo de bandas eletrônicas (PARK et al., 2019).

Devido a presença do grafeno, nanocompósitos de grafeno e ferrita apresentam alta efetividade quanto a captação de luz, com grande absorção na região de luz visível. Portanto, dosar a quantidade de grafeno presente nesse catalisador, é crucial para a otimização de

processos de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos (MOUSSA et al., 2016; PARK et al., 2019).

Neste sentido, Park et al. (PARK et al., 2019) desenvolveram uma breve revisão a respeito do desenvolvimento e aplicações de nanomateriais de ferritas do tipo espinélio a base de grafeno, destacando sua utilização nos processos de degradação adsortiva e fotocatalítica. Os autores destacaram as vantagens que os materiais a base de grafeno e ferrita apresentam, como a ótima eficiência fotocatalítica sob irradiação de luz visível, e também a possibilidade de reutilização através da separação não invasiva do meio tratado, devido as suas características magnéticas. Em contrapartida, explicaram que esses materiais tendem a se aglomerar, principalmente em grande escala, sendo necessária algumas modificações para solucionar essa questão.

Huang et al. (2019) utilizaram um nanocompósito híbrido de OGR e ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) a fim de desenvolver um fotocatalisador eficiente à radiação de luz visível e também facilmente separável. Com este propósito, avaliaram a degradação do corante azul de metileno (AM) quantificando então a eficiência do nanocompósito. Os autores variaram parâmetros como a concentração de OGR, e determinaram as condições ótimas do processo e a reciclabilidade do fotocatalisador, reportando estabilidade e bons resultados de degradação mesmo após 8 ciclos. Ainda, os autores destacaram a importância do OGR nos mecanismos de degradação do fotocatalisador. Por contar com uma estrutura plana bidimensional e possuir uma alta condutividade elétrica, o grafeno age como um difusor de elétrons, apropriando-se dos elétrons foto-gerados nas nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , através da interface desses dois nanomateriais, consequentemente inibindo a recombinação elétron/lacuna e favorecendo a degradação do AM a partir das lacunas ( $\text{h}^+$ ) fotoexcitados na banda de valência do  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (HUANG et al., 2019).

Liu et al. (LIU et al., 2017) avaliaram a eficiência de degradação de um nanocompósito mesocristal pirrólico de OG dopado com  $\text{N}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para tanto, utilizaram o corante azul de metileno e o herbicida glifosato. Os autores reportaram que a morfologia do NG-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contribui para uma maior área superficial e para um contato íntimo entre NG e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que somado à excelente eletro-condutividade do OG quando junto no N pirrólico, faz com que esse nanocompósito seja eficiente na separação de pares de elétron-lacuna, ou seja, dificultada reorganização dos elétrons-lacuna e conversão rápida de Fe (II) e Fe (III) em reação sinérgica foto-Fenton, gerando muito mais radicais hidroxilas ( $\text{OH}\cdot$ ) e atingindo a conversão máxima 96% do glifosato.

#### 4.8 Cinzas no tratamento de água e efluente

Em indústrias, resíduos de cavaco e madeiras são geralmente queimadas em caldeiras para produção de energia, tendo como rejeito as cinzas que normalmente são compostas por sais, óxidos e hidróxidos de Cálcio, Magnésio, Sódio e traços de metais em proporções menores (LUM et al., 2020).

As cinzas de madeira são predominantemente formadas por partículas de tamanho similar as de argila ou silte, e também, caracterizam-se por terem uma textura fina, assim como as cinzas de carvão. Tais características sugerem que esse material tem potencial como adsorvente (CHIRENJE; MA; LU, 2006).

As cinzas também podem atuar como transportadoras de nanopartículas, como ferrita de manganês, no processo de fotocatalise pois contam com uma estrutura de poros distintos e estabilidade química, além de serem acessíveis (MUSHTAQ et al., 2020). Essas modificações são consideradas de baixo custo, fácil e sustentável, além disso ao serem combinadas com metais ou semicondutores, as cinzas têm suas propriedades potencializadas e tornam-se um material viável para aplicação de métodos para o tratamento de efluente como fotocatalise e de fácil recuperação (SAUD et al., 2015; VISA; BOGATU; DUTA, 2010).

O aproveitamento das cinzas pode ser considerada uma ação sustentável, pois é pautada nos princípios da economia circular, tendo em vista que há reutilização de um subproduto industrial que seria tratado como resíduo, podendo até mesmo se tornar um problema ambiental se o manejo for inadequado (KANAKARAJU et al., 2020).

A utilização de subprodutos agroindustriais para remoção de poluentes está em alta no meio acadêmico. Kanakaraju e colaboradores (KANAKARAJU et al., 2020), por exemplo, desenvolveram um fotocatalisador de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) dopado com cobre (Cu) e cinzas volantes, e avaliaram sua eficiência a partir da fotodegradação sob luz visível e UV do corante laranja de metila. Em ambos casos, verificaram valores de eficiência superiores a 99% para a concentração de 1,5 g/L. Já Lum et.al (2019), utilizaram as cinzas da fruta *Durio zibethinus* shell como material suporte para o óxido de cobre (CuO), e avaliaram a eficiência desse nanocompósito para degradação do corante vermelho ácido 88. Para isto, fizeram uso de um reator fotocatalítico equipado com fontes de luz visível (lâmpadas de iodetos metálicos de 400 W, = 380-780 nm). Ao utilizar a concentração de 0,5 g/L e com 2 horas de reação, os autores obtiveram a degradação completa do corante.

## 5 REFERÊNCIAS

AHMED, S. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, [s. l.], v. 261, n. 1, p. 3–18, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002912>>

AL-HAMADANI, Y. A. J. et al. Sonocatalytic degradation of carbamazepine and diclofenac in the presence of graphene oxides in aqueous solution. **Chemosphere**, [s. l.], v. 205, p. 719–727, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518307781>>

ANJUM, M. et al. Remediation of wastewater using various nano-materials. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 4897–4919, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535216301757>>

ARAÚJO, K. S. De et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, [s. l.], v. 11, p. 387–401, 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1980-993X2016000200387&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-993X2016000200387&nrm=iso)>

AYAD, M. M.; EL-NASR, A. A. Adsorption of Cationic Dye (Methylene Blue) from Water Using Polyaniline Nanotubes Base. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 114, n. 34, p. 14377–14383, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp103780w>>

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 320, p. 608–633, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717304436>>

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Modeling of Graphite Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 130, n. 32, p. 10697–10701, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja8021686>>

CAO, L. et al. Efficient photocatalytic degradation of herbicide glyphosate in water by magnetically separable and recyclable BiOBr/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites under visible light

irradiation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 368, p. 212–222, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719303316>>

CHAKRABARTI, M. H. et al. Progress in the electrochemical modification of graphene-based materials and their applications. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 107, 2013.

CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 284, p. 582–598, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471501236X>>

CHIRENJE, T.; MA, L. Q.; LU, L. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by Wood Ash, Lime and Fume Dust. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 171, n. 1, p. 301–314, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11270-005-9051-4>>

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. **Small**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 711–723, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/sml.200901934>>

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **J Environ Manage**, [s. l.], v. 195, v. 2017/05/01, n. Pt 2, p. 93–99, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717303353>>

DI PAOLA, A. et al. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 211–212, p. 3–29, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411014294>>

DÍAZ-ANGULO, J. et al. A tube-in-tube membrane microreactor for tertiary treatment of urban wastewaters by photo-Fenton at neutral pH: A proof of concept. **Chemosphere**, [s. l.], v. 263, p. 128049, 2021.

DOM, R. et al. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 151, n. 6, p. 470–473, 2011.

ESPÍNDOLA, J. C.; VILAR, V. J. P. Innovative light-driven chemical/catalytic reactors towards contaminants of emerging concern mitigation: A review. **Chemical**



**Engineering Journal**, [s. l.], v. 394, p. 124865, 2020.

FAN, W. et al. Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 21, p. 10694–10701, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp2008804>>

FARINELLI, G. et al. Natural iron ligands promote a metal-based oxidation mechanism for the Fenton reaction in water environments. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 393, p. 122413, 2020.

GAUTAM, S. et al. 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**, [s. l.], v. 172, p. 498–511, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616306128>>

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 9, p. 93–106, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023017300925>>

GOMATHI DEVI, L. et al. Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of hazardous materials**, Netherlands, v. 164, n. 2–3, p. 459–467, 2009.

GOMES, A. I. et al. Cost-effective solar collector to promote photo-Fenton reactions: A case study on the treatment of urban mature leachate. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 199, p. 369–382, 2018.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis**, scielo, 2000.

HACK, R. et al. Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified Hummer's method. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 23, 2018.

HU, X. et al. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 $\alpha$ -methyltestosterone on nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 107, n. 3, p. 274–283, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311003481>>

HUANG, A. et al. Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium Oxide Thin Films. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 188, n. 1, p. 40–47, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951799926179>>

HUANG, X. et al. 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**, [s. l.], v. 231, p. 68–74, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058419302767>>

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>>

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/3/1/189>>

IKE, I. A.; LEE, Y.; HUR, J. Impacts of advanced oxidation processes on disinfection byproducts from dissolved organic matter upon post-chlor(am)ination: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 375, p. 121929, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719313233>>

JOHNSON, J. A. et al. A neutron diffraction study of nano-crystalline graphite oxide. **Carbon**, [s. l.], v. 47, n. 9, p. 2239–2243, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309002383>>

KANAKARAJU, D. et al. Combined Adsorption/Photocatalytic dye removal by copper-titania-fly ash composite. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 19, p. 100534, 2020. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023020300316>>

KONSTANTINO, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337303005411>>

KRISHNAN, S.; SHRIWASTAV, A. Application of TiO<sub>2</sub> nanoparticles sensitized with natural chlorophyll pigments as catalyst for visible light photocatalytic degradation of

methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 104699, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720310484>>

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B800489G>>

LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chem Rev**, [s. l.], v. 108, n. 6, p. 2064–2110, 2008.

LI, X. et al. Graphene in Photocatalysis: A Review. **Small**, [s. l.], v. 12, n. 48, p. 6640–6696, 2016.

LI, X. et al. Graphene-based heterojunction photocatalysts. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 430, p. 53–107, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217325709>>

LI, X.; YU, J.; JARONIEC, M. Hierarchical photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 45, n. 9, p. 2603–2636, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00838G>>

LIU, B. et al. Pyrrolic-N-doped graphene oxide/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesocrystal nanocomposite: Efficient charge transfer and enhanced photo-Fenton catalytic activity. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 422, p. 607–615, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321731680X>>

LIU, J. et al. Self-Assembling TiO<sub>2</sub> Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 20, n. 23, p. 4175–4181, 2010. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201001391>>

LIU, S.-Q. et al. Effect of alkali cations on heterogeneous photo-Fenton process mediated by Prussian blue colloids. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 182, n. 1, p. 665–671, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941000823X>>

LUM, P. T. et al. A novel preparation of visible light driven Durio zibethinus shell ash supported CuO nanocomposite for the photocatalytic degradation of acid dye. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 168–179, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S223878541930290X>>

LUM, P. T. et al. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 241, p. 122405, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058419312209>>

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, [s. l.], v. 139, p. 118–131, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135418302380>>

MOHAMMADI, S. Z. et al. Removal of methylene blue and Cd(II) by magnetic activated carbon–cobalt nanoparticles and its application to wastewater purification. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 17, n. 12, p. 4815–4828, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-020-02767-0>>

MORALES-TORRES, S.; PASTRANA MARTINEZ, L. Nanostructured carbon–TiO<sub>2</sub> photocatalysts for water purification: an overview. **Boletín del Grupo Español del Carbón**, [s. l.], v. 32, p. 9–14, 2014.

MOTA, A. L. N. et al. ADVANCED OXIDATION PROCESSES AND THEIR APPLICATION IN THE PETROLEUM INDUSTRY: A REVIEW. In: 2009, **Anais...** [s.l: s.n.]

MOUSSA, H. et al. ZnO rods/reduced graphene oxide composites prepared via a solvothermal reaction for efficient sunlight-driven photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 185, p. 11–21, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315302897>>

MUDHOO, A. et al. Fabrication, functionalization and performance of doped photocatalysts for dye degradation and mineralization: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 1825–1903, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10311-020-01045-2>>

MUSHTAQ, F. et al. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/coal fly ash nanocomposite: a novel sunlight-active

magnetic photocatalyst for dye degradation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 17, n. 10, p. 4233–4248, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-020-02777-y>>

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 99, n. 1, p. 1–26, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310003127>>

ORBECCI, C. et al. Effect of a modified photo-Fenton procedure on the oxidative degradation of antibiotics in aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 122, p. 290–296, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613006758>>

PABLOS, C. et al. Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 1237–1245, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412008536>>

PARK, C. M. et al. Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 221, p. 392–402, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519300633>>

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

PASCOAL, S. de A. et al. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, p. 1082–1087, 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000500006&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500006&nrm=iso)>

PAUL, B. et al. Facile synthesis of spinel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and studies of their photocatalytic activity in degradation of some selected organic dyes. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 648, p. 629–635, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815304072>>

PENG, X. et al. 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**, [s. l.], v. 6, n. 106, p. 104549–104555, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA24320G>>

PEREIRA, G. F. et al. Effective removal of Orange-G azo dye from water by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes using a boron-doped diamond anode. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 160, p. 145–151, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616300296>>

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], p. 1–12, 2013.

POYATOS, J. M. et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water. Air. Soil Pollut**, [s. l.], v. 205, 2010.

PRIYA, B. et al. 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. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 479, p. 271–283, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979716304325>>

RAO, G. et al. Novel titanium dioxide/iron (III) oxide/graphene oxide photocatalytic membrane for enhanced humic acid removal from water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 302, p. 633–640, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716307318>>

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 151, n. 1, p. 10–18, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709001454>>

ROSENFELDT, E. J. et al. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 377, n. 1, p. 105–113, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969707001660>>

SANTANA, R. M. da R. et al. Degradation of Textile Dyes Employing Advanced Oxidative Processes: Kinetic, Equilibrium Modeling, and Toxicity Study of Seeds and Bacteria. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 230, n. 6, p. 136, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11270-019-4178-x>>

SAUD, P. S. et al. Preparation and photocatalytic activity of fly ash incorporated TiO<sub>2</sub> nanofibers for effective removal of organic pollutants. **Ceramics International**, [s. l.], v. 41, p. 1771–1777, 2015.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 174–175, p. 277–292, 2015.

SHI, H. et al. Visible light photocatalytic degradation of methylene blue by hydrated titanium dioxide nanoparticles incorporated within rice straw. **Applied Nanoscience**, [s. l.], 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13204-020-01656-9>>

SINGH, R. et al. Nitrogen doped Graphene Nickel Ferrite Magnetic Photocatalyst for the Visible Light Degradation of Methylene Blue. **Acta Chimica Slovenica; Vol 64, No 1 (2017)DO - 10.17344/acsi.2016.2995**, [s. l.], 2017. Disponível em: <<https://journals.mattheo.si/index.php/ACSi/article/view/2995>>

SINGH, V. et al. Graphene Based Materials: Past, Present and Future. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 56, p. 1178–1271, 2011.

SKOUMAL, M. et al. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 66, n. 3, p. 228–240, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633730600110X>>

SONG, Z. et al. Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. s 198–199, p. 379–387, 2012.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 450, p. 96–105, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X12006734>>

TERAN, F. APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E HOMOGÊNEA PARA A REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTES PROVENIENTES DE INDÚSTRIA DE PROCESAMENTO DE COURO. **REMOA**, [s. l.], v. 13, n. 3, 2014.

TIAN, J. et al. Environmentally Friendly, One-Pot Synthesis of Ag Nanoparticle-Decorated Reduced Graphene Oxide Composites and Their Application to Photocurrent Generation. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 51, n. 8, p. 4742–4746, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic300332x>>

TONGHAO, L. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and surfaces. B, Biointerfaces**, [s. l.], v. 90, p. 197–203, 2012.

TUFAIL, A.; PRICE, W. E.; HAI, F. I. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes. **Chemosphere**, [s. l.], v. 260, p. 127460, 2020. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520316544>>

UEDA YAMAGUCHI, N.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Graphene Hybrid Composite for Efficient Removal of Glyphosate from Water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 295, 2016.

VALLÉS, C. et al. Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 130, n. 47, p. 15802–15804, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja808001a>>

VERMA, R. et al. Nanostructured bi-phasic TiO<sub>2</sub> nanoparticles grown on reduced graphene oxide with high visible light photocatalytic detoxification. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 186, p. 202–211, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058416307982>>

VILAR, V. J. P. et al. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. **Solar Energy**, [s. l.], v. 85, n. 9, p. 1927–1934, 2011.

VINODHKUMAR, G. et al. Solvothermal synthesis of magnetically separable reduced graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic properties. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 580, p. 411752, 2020. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452619306532>>



VISA, M.; BOGATU, C.; DUTA, A. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 256, n. 17, p. 5486–5491, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209018674>>

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 782–796, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15172J>>

XIONG, W. et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 493, p. 17–23, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717300243>>

XU, C. et al. Graphene oxide–TiO<sub>2</sub> composite filtration membranes and their potential application for water purification. **Carbon**, [s. l.], v. 62, p. 465–471, 2013.

YANG, D. et al. Photocatalyst Interface Engineering: Spatially Confined Growth of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> within Graphene Networks as Excellent Visible-Light-Driven Photocatalysts. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 25, n. 45, p. 7080–7087, 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201502970>>

YANG, Y. et al. Preparation, Characterization and Adsorption Performance of a Novel Anionic Starch Microsphere. **Molecules**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 2872–2885, 2010. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/15/4/2872>>

YAO, Y. et al. Magnetic recoverable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 270, p. 61–70, 2014.

YIN, P. T. et al. Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 115, n. 7, p. 2483–2531, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr500537t>>

YURDAKAL, S. et al. Nanostructured Rutile TiO<sub>2</sub> for Selective Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes in Water. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 130, n. 5, p. 1568–1569, 2008. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1021/ja709989e>>

ZHANG, H. et al. P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. **ACS Nano**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 380–386, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn901221k>>

ZHANG, P.; WANG, T.; GONG, J. Current Mechanistic Understanding of Surface Reactions over Water-Splitting Photocatalysts. **Chem**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 223–245, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929417304710>>

ZHANG, Y. et al. Controlled assembly of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles on graphene oxide. **Nanoscale**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 1446–1450, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0NR00776E>>

ZHAO, G. et al. Synthesis of graphene-based nanomaterials and their application in energy-related and environmental-related areas. **RSC Advances**, [s. l.], v. 2, n. 25, p. 9286–9303, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2RA20990J>>

## 6 ARTIGO

A revista escolhida foi a *Chemical Engineering Journal*, a qual apresenta *Qualis A1* para Ciências Ambientais pela classificação da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e fator de impacto de 10.652. O foco da revista são os aspectos da engenharia química, voltado para três vertentes, a saber reações químicas, química ambiental, e síntese e processamento de materiais.

## 7 NORMAS DO ARTIGO

Author information pack. *Chemical engineering journal*. p 1-17, 2021. Disponível em: <  
[https://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws\\_home/601273?generatepdf=true](https://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/601273?generatepdf=true)>

## **Nanocompósito de grafeno e ferrita de manganês suportado em cinzas para degradação fotocatalítica de azul de metileno**

Maria Eliana Camargo Ferreira<sup>a</sup>, Natália Ueda Yamaguchi<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Docente programa de mestrado em Tecnologias Limpas, ICETI, Av. Guedner, 1610, CEP 87050-900, Maringá, PR, Brazil, e-mail: camargo\_ferreira@hotmail.com.

<sup>b</sup> Discente programa de mestrado em Tecnologias Limpas, ICETI, Av. Guedner, 1610, CEP 87050-900, Maringá, PR, Brazil, e-mail:natalia.yamaguchi@unicesumar.edu.br.

### **DESTAQUES**

- Eficiência de remoção de AM de 94%.
- Utilização de luz solar como fonte de energia.
- Sinergia da fotocatalise e foto-Fenton heterogêneo.
- Catalisador de grafeno magnético e cinzas residuais de indústria.

### **RESUMO**

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar a atividade fotocatalítica do nanocompósito sintetizado composto por grafeno e ferrita de manganês suportados em resíduos de cinzas de eucalipto de caldeira industrial (CZM) a partir da descoloração de soluções de azul de metileno (AM), utilizando a luz solar como fonte de irradiação. Para isto, CZM foi sintetizado pelo método solvotérmico e caracterizado a partir de análises de MEV, MET, FTIR e potencial zeta. Em seguida, foi analisada a eficiência de descoloração fotocatalítica do AM, variando parâmetros como pH, concentração do fotocatalisador e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, buscando as melhores condições de reação. O nanocompósito apresentou 94% de eficiência para remoção fotocatalítica de AM nas condições de operação de irradiação solar, 0,25 g/L de catalisador, 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e o pH praticamente não exerceu influência. Os resultados obtidos sugerem que o nanocompósito é um potencial nanofotocatalisador para a descolorização do corante AM, além de ter se demonstrado estável com eficiência acima de 90% após 5 ciclos.

**Palavras-chave:** Corante, fotodegradação; luz solar; nanopartículas magnéticas; resíduo.

## 1 INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POA) são métodos efetivos para o tratamento de águas residuais, principalmente quando há a presença de compostos não biodegradáveis [1]. Estas abordagens, quando em condições adequadas, podem oxidar poluentes a partir da produção de grande quantidade de espécies reativas, principalmente radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) [2].

A fotocatalise heterogênea, um POA emergente, é um método de degradação que emprega semicondutores como catalisadores, onde a interação química ou fotoquímica (UV/Visível) com superfícies sólidas desses materiais induz reações de oxi-redução e formação catalítica de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) em meio aquoso [3].

Outro mecanismo de degradação amplamente utilizado são os sistemas foto-Fenton, que utilizam a incidência de radiação UV/Visível para induzir a fotorredução dos compostos ferrosos do catalisador, e também a fotólise do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), tendo como produto radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) que oxidam poluentes [4,5].

Sabe-se que a associação desses dois mecanismos, aumenta a capacidade degradante de catalisadores, pois os elétrons fotogerados induzem uma rápida conversão de Fe (II) e Fe (III) no fotocatalisador, originando  $\bullet\text{OH}$  extras. Devido a isso, há uma tendência em utilizar catalisadores contendo ferro para aplicação sinérgica de ambos mecanismos, entretanto sabe-se que compostos ferrosos puros apresentam uma acelerada recombinação de pares de elétrons-lacuna, o que compromete a eficiência de degradação [6].

Visando a otimização dos processos e também a fim de torná-lo ambientalmente mais eficiente, a utilização de catalisadores heterogêneos que contenham ferro, como partículas revestidas de ferro ou compostos de ferro como suportes, demonstra-se atrativa [7,8]. Nesse sentido, materiais carbonáceos como grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido vêm sendo utilizados para compor esses fotocatalisadores híbridos por exercerem a função de dissipadores de elétrons, e dificultarem a recombinação dos pares de elétrons-lacunas desses catalisadores ferrosos [9].

Os óxidos do tipo espinélio destacam-se no meio da fotocatalise devido a estreita *band gap*, especificamente a ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) conta com um *gap* em torno de 1,9 eV, tendo então uma boa resposta a luz visível, além de ser altamente estável térmica e quimicamente [10]. Este material também conta com características como grande capacidade de adsorção, biocompatibilidade, suscetibilidade magnética e também superfície funcional,

entretanto quando utilizada em grande escala, há uma dificuldade quanto sua recuperação devido ao seu tamanho reduzido, interação magnética e tendência de aglomerar-se [11,12].

Sendo assim, o grafeno demonstra-se ser um material vantajoso pois evita que ocorra uma aglomeração excessiva de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , e também melhora a capacidade fotocatalítica de semicondutores devido a excelente mobilidade de elétrons, o que reduz a taxa de recombinação de pares de elétrons-lacuna [10]. Além disso, este material melhora a capacidade fotocatalítica dos semicondutores utilizados pois tem uma boa condutividade, boa capacidade de adsorção, estabilidade térmica e química e é um material com uma grande área superficial [13–15].

Já foram reportadas a utilização de matreais carbonáceos associados a semicondutores, Gautam et al. [16], utilizaram  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  dispersos em um compósito de areia de carbono grafítico (GSC) e bentonita (BT) para mineralização dos antibióticos ampicilina e oxitetraciclina sob luz solar. Já Huang et al. [10] utilizaram a  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  associado a óxido de grafeno reduzido, para remoção do corante AM sob incidência irradiação visível de uma lâmpada de Xenon.

A cinza originária da queima do eucalipto de caldeiras de usinas pode atuar como um promissor material de suporte para a deposição de nanopartículas catalisadoras, uma vez que apresenta baixo custo, estabilidade química, estrutura porosa, e potencializa a capacidade de degradação de materiais fotocatalisadores, além de facilitar sua recuperação ao fim do processo [17]. Pesquisas nesse sentido também já foram reportadas, Kanakaraju et al. [18] sintetizaram um fotocatalisador combinando dióxido de titânio dopado com cobre e cinzas volantes, para remoção de corante por adsorção e fotocatalise. Assim como Lum et al. [19], desenvolveram uma revisão bibliográfica salientando a utilização de nanocompósitos à base de cinzas em termos de métodos e condições de preparação, morfologias, propriedades físico-químicas e seus desempenhos fotocatalíticos na degradação de corantes.

Considerando o exposto, sabe-se que uso de fontes renováveis de energia, como a luz solar natural como fonte de irradiação, pode tornar os métodos fotocatalíticos mais atrativos economicamente [20]. Sendo assim a presente pesquisa objetivou avaliar a eficiência fotocatalítica do nanocompósito de grafeno e ferrita de manganês suportado com cinzas para remoção do corante azul de metileno (AM), utilizando a luz solar como fonte de energia.

## **2 METODOLOGIA**

### **2.1 Químicos e reagentes**

Pó de grafite, ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), persulfato de potássio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), solução de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%), etilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), cloreto férrico hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), dicloreto de manganês (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), solução de AM (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>S, 10 ppm) foram todos adquiridos com grau analítico e foram usados sem descontaminação adicional. Cinzas de eucalipto proveniente da caldeira de uma indústria de biodiesel, com a granulometria de 435-600 mm. Água destilada foi utilizada em todos os processos de soluções aquosas, suspensões e para lavagens também utilizou-se etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH).

## **2.1 Síntese do nanocompósito de grafeno e ferrita de manganês suportado em cinzas**

Para a síntese do grafeno adotou-se o método de Hummers [21] modificado e para a síntese do nanocompósito a metodologia proposta por Yamaguchi; Bergamasco; Hamoudi [22]. Um grama de cloreto de ferro (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) e 0,376 g de cloreto de manganês (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) foram adicionados na solução de etileno glicol e grafeno, que foi mantida em ultrasonicação por mais 30 min. Após esse período, 3 g de acetato de sódio, 15 g de cinzas de eucalipto lavadas e peneiradas (435-600 mm) e mais 20 mL de etileno glicol foram adicionados a solução que foi mantida sob agitação magnética por 30 min. Logo depois, esta mistura foi levada para autoclave de aço inox com cápsula interna em teflon à 200°C por 10 h, e por fim o material resultante foi lavado com 100 mL de etanol e 2 L de água deionizada e seco em forno à 60 °C por 12h. O material resultante é nanocompósito híbrido de grafeno e ferrita de manganês suportado em cinzas, denominado CZM. Todas essas etapas estão representadas na Figura 1. Adotando a mesma metodologia foi sintetizado um compósito apenas com ferrita de manganês e grafeno, originando um outro nanocompósito híbrido não suportado em cinza, denominado MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-G.



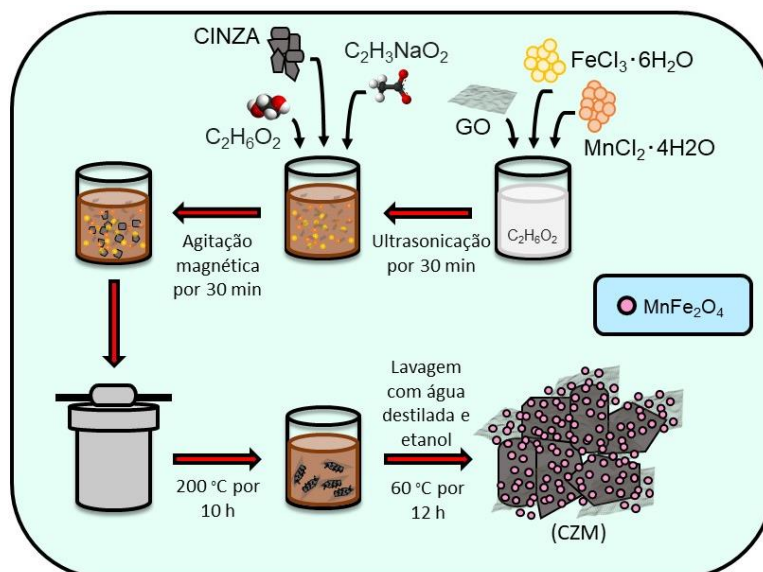


Figura 1- Esquema representativo da síntese do CZM.

## 2.2 Caracterização dos catalisadores

Diversas técnicas foram usadas para caracterização de CZM, cinzas e  $MnFe_2O_4$ -G. A morfologia dos materiais foi caracterizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para tal, utilizou-se o microscópio Shimadzu SS-550 – Scanning Electron Microscope e o microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-1230. As imagens foram registradas em arquivo digital. Para as análises de FT-IR utilizou-se o espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier, marca Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21. Para este ensaio as amostras sendo que as amostras foram maceradas com KBr e prensadas para formar discos/pastilhas, a leitura foi feita com 64 acumulações (*scans*) e resolução 4.

A análise de potencial zeta foi realizada com o objetivo de determinar a carga superficial do nanocompósito, o ponto isoeletrônico, e o efeito do pH no comportamento das cargas superficiais. Os materiais foram suspensos em água deionizada e utilizou-se NaOH e HCl 0,1 M para atingir o pH analisado (3 a 11) com o auxílio do equipamento Delsa Nano<sup>TM</sup> C Beckman Coulter.

## 2.3 Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica do nanocompósito CZM foi avaliada a partir da descoloração de uma solução artificialmente contaminada de AM com uma concentração conhecida de 10 mg L<sup>-1</sup>, seguindo processos metodológico já abordados [10,23]. Primeiramente 50 mg do catalisador foram dispersos em um béquer com 200 mL dessa solução, que foi mantida em constante agitação. O tempo total de reação foi de 120 minutos, nos primeiros 40 min as amostras foram mantidas sem a presença de luz, para obter o equilíbrio de adsorção. Após esse período de tempo, adicionou-se 1 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e então as soluções foram expostas a luz solar. Em intervalos regulares de 20 min, durante todo o processo, alíquotas de 4 mL foram retiradas, centrifugadas por 10 min à 3200 rpm, e então aferidas suas respectivas absorbâncias por espectrofotometria UV-VIS, com o equipamento ajustado no comprimento de onda 664 nm. A intensidade da luz solar foi medida com o auxílio de um luxímetro digital Instrutemp, modelo ITLD260 (60×10<sup>3</sup> ± 1000 lux). Todas as experiências foram realizadas em triplicata afim de manter o percentual de erros abaixo de 5%. A eficiência de descoloração foi calculada usando a Eq. 1:

$$\text{Eficiência de descoloração (\%)} = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100 \quad (1)$$

Onde C<sub>0</sub> é a concentração inicial de AM e C<sub>t</sub> é a concentração no tempo t.

Afim de encontrar as condições ótimas e também avaliar a influência que cada parâmetro exerce na eficiência de degradação, variou-se a massa de catalisador utilizada (1g/L ; 0,5g/L ; 0,25g/L ; 0,125g/L ; 0,05g/L), o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( 0 mL; 1 mL; 5 mL; 10 mL) e o pH do meio (2; 7; 12). Foram adotados os mesmos procedimentos elucidados anteriormente em todos os ensaios.

Já com as condições ótimas estabelecidas, realizou-se o ensaio sem a presença de luz, para avaliar a influência da luz solar na eficiência de descoloração fotocatalítica do AM. Ainda, foram comparados os dados de eficiência do CZM com a eficiência obtida ao utilizar MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-G. Por fim, avaliou-se a reciclabilidade do material sintetizado sob condições ótimas encontradas nos ensaios anteriormente descritos, onde o mesmo foi submetido a 5 ciclo consecutivos de fotodegradação, sendo recuperado por filtração, lavado e secado a 60°C.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos materiais

##### 3.1.1 MEV e MET

As análises da morfologia das amostras de cinzas,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$  e CZM foram analisadas por MEV e MET, conforme demonstrado na Figura 2.

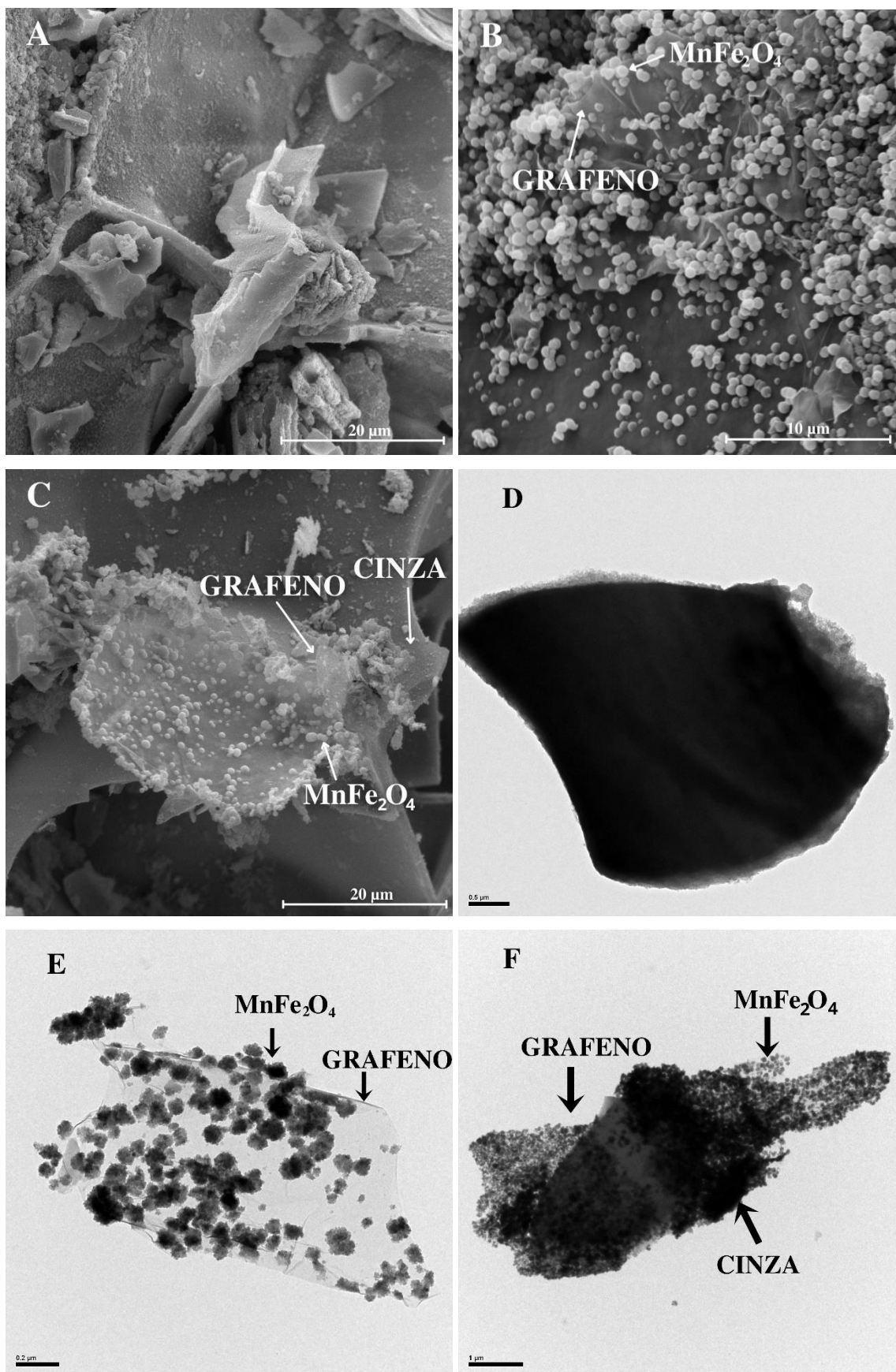


Figura 2 - Imagens de MEV das amostras de (A)cinza, (B)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -G, (C) CZM, e imagens de MET das amostras (D) cinza, (E)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -G, (F) CZM.

Ao analisar a microscopia da cinza bruta representada pela Figura 2A, pode-se observar que sua superfície conta com irregularidades, demonstrando-se áspera e compacta, características também observadas por Lum et al.[24], que analisaram a morfologia de cinzas de uma árvore frutífera. Os mesmos autores salientaram, que esse tipo de estrutura porosa e com a presença de cavidades em sua superfície indica que o mesmo tem boa disponibilidade de área superficial para deposição de semicondutores. Além disso, é possível verificar que as partículas apresentam sulcos, rachaduras e pequenas aglomerações heterogêneas dispostas sobre superfícies maiores, características também observadas por Kim et al. [22] e Mushtaq et al. [5].

Conforme indicado pelas flechas na Figura 2B, é possível observar as nanopartículas em forma de esferas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , e seus agrupamentos aderidos nas nanofolhas de grafeno, que se caracterizam por terem uma superfície rugosa e translúcida. Além disso observa-se que o grafeno exerceu satisfatoriamente de a função de reduzir a aglomeração de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [26].

A partir da Figura 2C do nanocompósito desenvolvido CZM, foi possível identificar cada um dos materiais utilizados. Assim como indicado na imagem, o grafeno caracteriza-se por ter um aspecto translúcido [27]. É possível observar apenas algumas nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  agregadas, esse fato pode ser atribuído pela introdução do grafeno, que impede a agregação e crescimento excessivo das nanopartículas de ferrita de manganês proporcionando então uma maior área superficial [17,28]. Assim como observado por Luciano et al. [23] foi possível identificar *nanoclusters* de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  aderidas nas nanofolhas de grafeno, que por sua vez estão aderidas à superfície do material de suporte (cinzas).

Nas análises de micrografia do nanocompósito de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -G (2E), é possível observar as partículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  aderidas às folhas de grafeno de forma homogênea [10]. Ainda na mesma imagem percebe-se que as microesferas maiores de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  são resultado do agrupamento de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , medindo de 150 a 350 nm e de 10 a 20 nm respectivamente, o que também foi encontrado na literatura [22,29].

Na Figura 2F temos a análise morfológica do CZM, onde é possível observar nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  em formato esféricos, sendo que algumas encontram-se aderidas nas nanofolhas translúcidas de grafeno [23]. Nas partes mais escuras pode-se identificar as cinzas, que contam com essa característica conforme demonstrado na Figura 2D. Além disso, observa-se que as nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -G estão homogeneamente distribuídas na superfície da cinza, o que sugere que houve uma interação ativa durante o processo de síntese [25].

### 3.1.2 FTIR

A partir das análises de FTIR demonstradas na Figura 3, foi possível identificar picos dos materiais cinza, CMZ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$  e OG, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . O pico situado na faixa de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , possivelmente corresponde à vibração de alongamento do grupo O-H, que pode ser atribuído à umidade absorvida pelos materiais [27]. Este grupo também pode ser observado na curva de OG, no comprimento de onda 1405  $\text{cm}^{-1}$  [30].

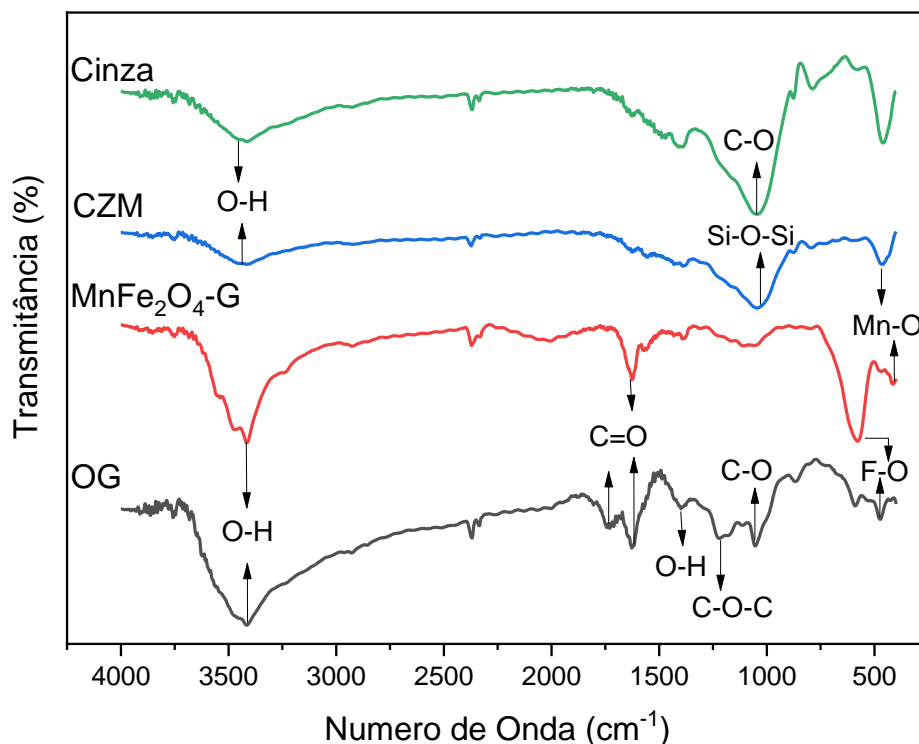


Figura 3 - Análises de FTIR de cinza, CZM,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e OG.

Conforme identificado na imagem, os pico 1625  $\text{cm}^{-1}$  para os materiais OG e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$  e 1740  $\text{cm}^{-1}$  apenas para OG, localizam-se numa faixa que representa ligações carbono-oxigênio, especificamente a vibração de alongamento do grupo C=O [16,18]. Ainda sobre as ligações carbono-oxigênio, para a curva OG há um pico de 1210  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser relacionado com o grupo epóxi indicando ligações C-O-C e o pico de 1050  $\text{cm}^{-1}$ , também encontrado na curva da cinza, indica o alongamento C-O [23,30].

Na curva CZM e cinza, este pico é um pouco mais largo chegando ao comprimento de onda característico da sílica ( $1040\text{ cm}^{-1}$ ), indicando a presença da ligação Si-O-Si. Além disso no CZM especificamente, a tendência para menores comprimentos de onda do pico, está relacionado com a intensa interação e formação de ligação química entre a Si da cinza e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [17].

Os picos últimos picos em menores comprimento de onda correspondem a ligações metal-oxigênio, evidenciando a formação desses íons nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinela [31]. Sendo que um deles está em  $592/575\text{ cm}^{-1}$ , sendo considerado característico da ligação Fe-O presente no ferro, por isso sua maior intensidade foi registrada no  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [32,33]. Já o ultimo pico registrado localiza-se entre  $484/450\text{ cm}^{-1}$ , onde para a amostra CZM e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  especificamente representa as ligações de alongamento de Mn-O [16].

Por fim, fazendo um paralelo entre as curvas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -G com a OG, nota-se que há o desaparecimento de alguns picos de grupos que contem oxigênio, indicando a eficiente redução do OG para grafeno durante o processo solvotérmico adotado, assim como observado por Yamaguchi et al. [22].

### 3.1.3 Potencial Zeta

A partir da análise de potencial zeta, é possível avaliar a polaridade da carga superficial em função do pH de materiais adsorventes e catalisadores, e também determinar o ponto isoelétrico (IEP) do material, que refere-se ao pH no qual o potencial zeta é zero [34]. Os resultados desta análise estão representados na Figura 4.

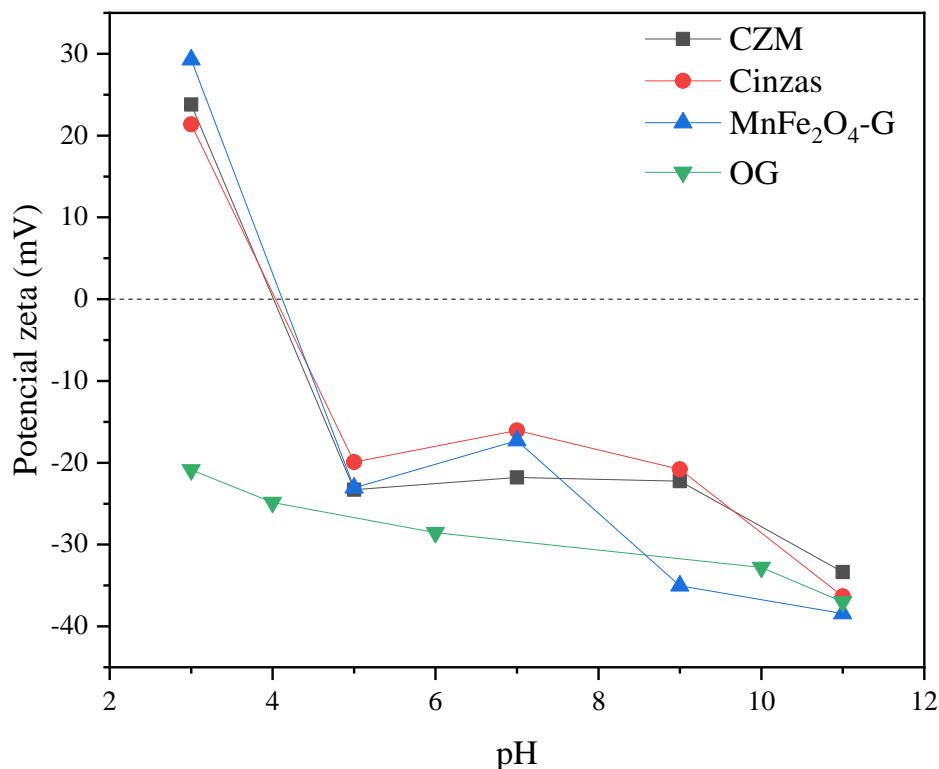


Figura 4 - Análises de potencial zeta de CZM, cinzas, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-G e OG.

A partir dos dados obtidos nas análises de IEP dos catalisadores, pode-se concluir que o ponto isoelétrico do CZM, cinzas e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-G encontra-se próximo ao pH 4. No que se diz respeito ao CZM, observa-se que o IEP se encontra um pouco abaixo do pH 4, indicando que em faixas de pH maiores o catalisador torna-se carregado negativamente.

Tendo em vista que os ensaios de fotocatalise foram realizados em pH de 6 a 7, pode-se afirmar que o CZM é favorável para adsorção do AM, pois quando o pH for maior do que o do IEP, o catalisador conta com uma carga superficial negativa, o que favorece a adsorção de cátions, que é o caso do corante utilizado [35]. Além disso, por apresentar valor de potencial zeta menor do que os demais materiais nessa faixa de pH, pode-se afirmar que o CZM é mais estável e também tem maior capacidade de adsorção dos íons positivos do corante [29].

Quanto ao OG, observa-se que em todos os pH testados o material apresentou uma carga negativa, o que indica que a incorporação desse material no catalisador é vantajosa [29], não só por evitar a aglomeração excessiva das nanopartículas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como já abordado anteriormente, mas também por intensificar a capacidade de adsorção do CMZ devido a sua carga negativa. Porém, devido a pequena quantidade de grafeno utilizada, provavelmente a



cagar dos demais materiais ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e cinza) prevaleceu, deixando o CZM com maior potencial zeta em relação ao grafeno.

### 3.2 Eficiência fotocatalítica

#### 3.2.1 Descoloração em diferentes condições

A Figura 5 representa a eficiência fotocatalítica para remoção de AM em diferentes condições, como a presença e ausência de luz solar, a adição ou não de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e a comparação com a eficiência de remoção de AM utilizando  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$  e sem nenhum catalisador. Nas curvas em que há a presença de luz, foi adotado um sistema que representada a adsorção de equilíbrio (0-40 min) seguida pela fotodegradação (40-120 min).

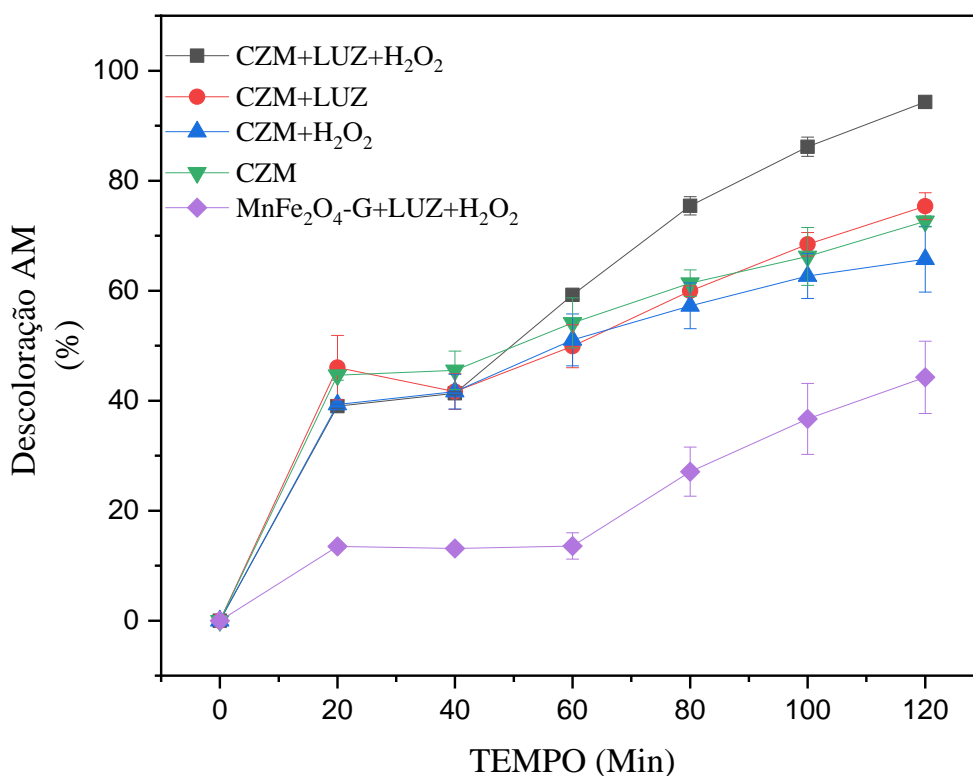


Figura 5 - Eficiência de descoloração de AM (200 mL solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>; Fotocatalisador: 0,25g/L; Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1 mL; Intensidade solar: 60000-95000 lux).

Pode-se observar que quando o CMZ é mantido em contato com a solução, mas com a ausência de luz (no escuro), o catalisador apresenta uma eficiência de 70%, demonstrando que

o mesmo pode ser considerado um bom material adsorvente para o corante em estudo [18]. Já com a adição do fator luz solar, o percentual de descoloração atingiu 75% após 120 min, indicando assim, que o catalisador sintetizado é pouco capaz degradar o AM somente a partir do orifícios fotogerados [23,28].

Com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na eficiência máxima de descoloração atingiu 66%. Este comportamento pode ser explicado pelo comprometimento que ausência da luz causa na reação foto-Fenton, em relação a circulação de Fe (II, III), causando uma consequente redução na produção de radicais hidroxilas extras, reafirmando que o principal mecanismo de degradação do AM pelo CZM é através dos  $\cdot\text{OH}$  [36]. Além disso, esse comportamento também pode ser atribuído à decomposição do oxidante pelos radicais hidroxilas gerados, ou seja, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  torna-se um segundo contaminante que os  $\cdot\text{OH}$  tendem a degradar, gerando o consumo ineficiente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme demonstrado na equação 1, comprometendo então a eficácia de remoção de AM [17,37].



Apesar da descoloração do corante apenas por adsorção ter atingido uma eficiência de 70%, a combinação CZM+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +Luz solar favoreceu a degradação mais rápida e eficiente do AM atingindo o valor 93%, o que indica que a sinergia entre esses três fatores exerce uma função importante na degradação do AM [38].

Outro fator que pode ser observado, é que na ausência das cinzas como material de suporte, o catalisador de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -G obteve uma eficiência de descoloração do AM de apenas 44%, considerada baixa quando comparado com a eficiência de 94% do CZM. Essa menor eficiência pode ser atribuída à agregação das nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [36]. Além disso, a presença das cinzas favorece a degradação do contaminante, pois dessa forma há mais nanopartículas de ferrita expostas na superfície da cinza, ou seja, uma maior área superficial com mais sítios catalíticos ativos para a degradação de poluentes [39].

Dessa forma, pode-se afirmar que a principal via de fotodegradação do AM nesse caso é indireta, ou seja, a partir da formação de  $\cdot\text{OH}$  [40]. A Figura 6 representa o mecanismo proposto, onde há a geração de  $\cdot\text{OH}$  pela reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mn}^{2+}$  e também a circulação de Mn (II/III) que reage com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e produz mais  $\cdot\text{OH}$ . O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode reduzir  $\text{Mn}^{3+}$  e resultar em radicais superóxidos. Pode ocorrer também uma fotorredução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , o qual pode tanto ser oxidado por  $\text{Mn}^{3+}$  e gerar  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , quanto reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e por fotólise gerar

$\cdot\text{OH}$ . Além disso, este mecanismo de reação reversível do  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  também favorece a adsorção das moléculas do AM, pois há uma maior disponibilidade lacunas na banda de valência e elétrons na banda de condução. [36,41].

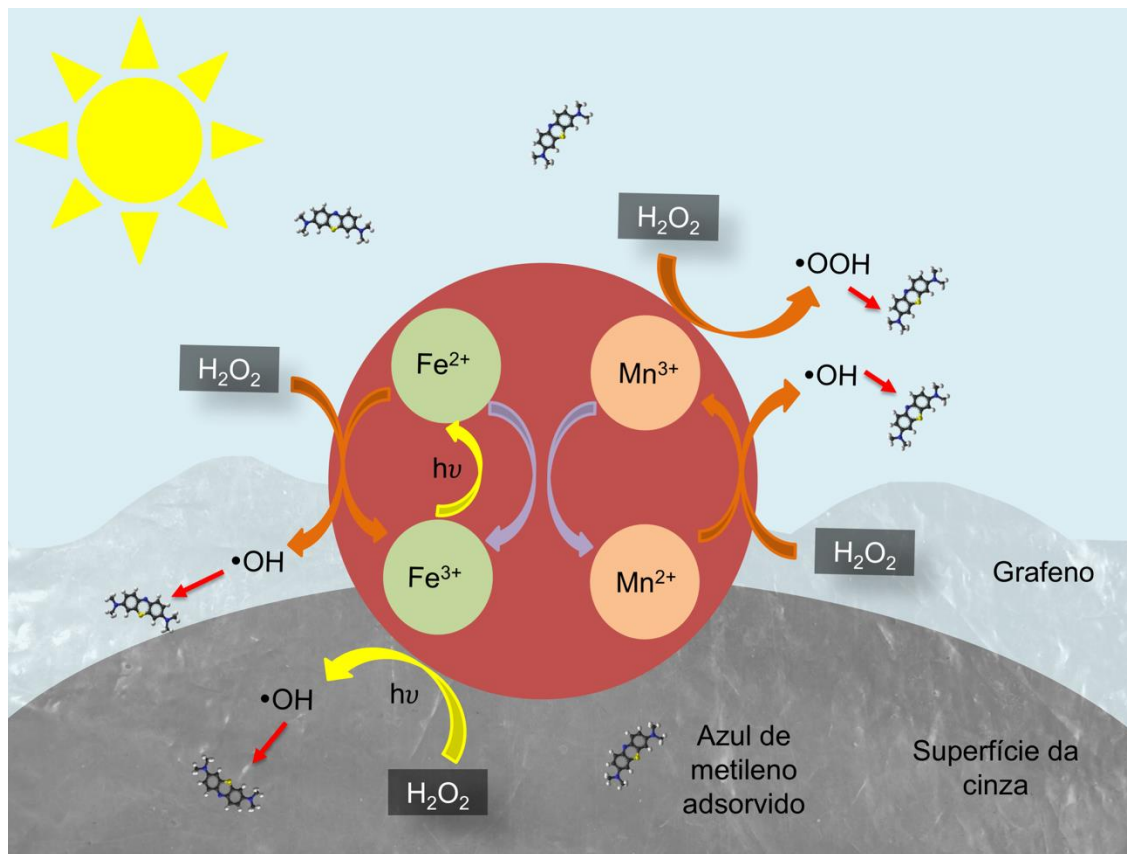


Figura 6 – Proposta de possível mecanismo de reação.

Sendo assim, a descoloração do AM pelo CZM pode ser atribuída à fotodegradação (fotocatálise e foto-Fenton) aumentada por adsorção, devido a presença do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  e luz solar [15].

### 3.2.2 Efeito da concentração de catalisador

A figura 7 representa o efeito da concentração de catalisador, e a fim de demonstrar o papel da adsorção sob a eficiência de descoloração total, este gráfico representa a adsorção de equilíbrio seguida pela fotodegradação. Pode-se observar que com o aumento da massa de catalisador utilizada de 0,05 g/L a 0,5 g/L, houve um crescimento de 82% para 95% da eficiência máxima. Este aumento pode ser atribuído a uma maior disponibilidade de superfícies ativas para adsorção das moléculas de AM, este fato pode ser confirmado ao observar a parcela do gráfico que representa apenas a adsorção (0-40 min). Além disso, uma

maior quantidade sítios ativos para absorção dos fótons da luz a partir dos 40 min, induz a formação potencializada de radicais hidroxilas o que possibilita uma melhor eficiência de descoloração [24].

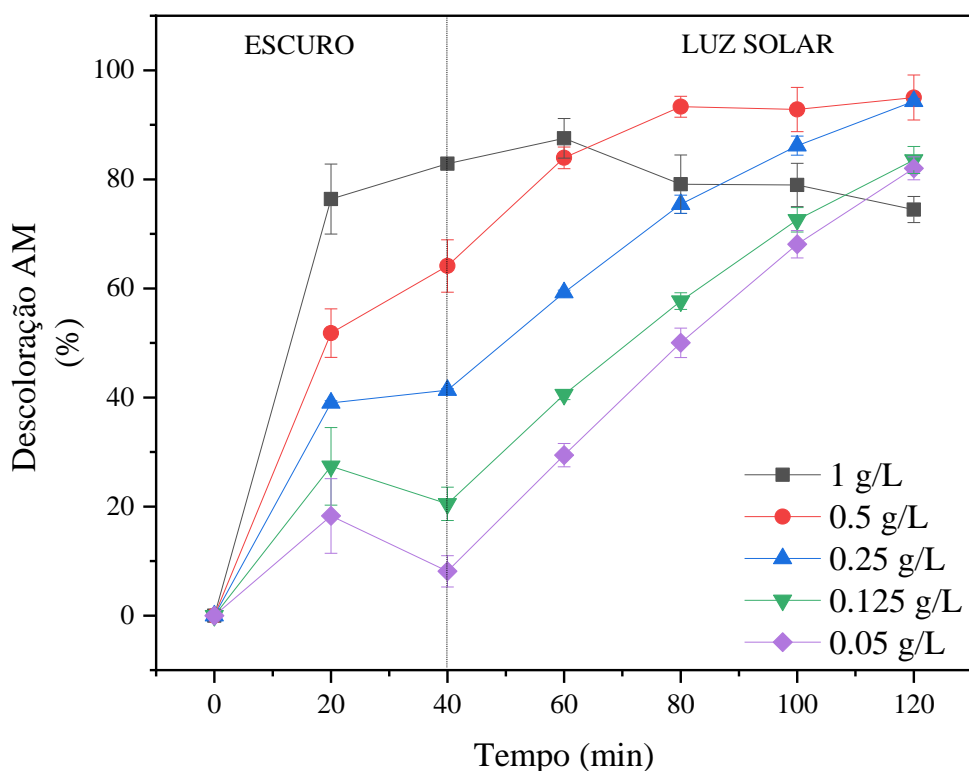


Figura 7 - Eficiência de descoloração de azul de metileno em diferentes massas de CZM (200 mL solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>; Fotocatalisador: 0,1g/L- 0,05 g/L; Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1 mL; Intensidade solar: 60000-95000 lux).

Porém de 0,25 g/L para 0,5g/L não houve um aumento significativo de eficiência de descoloração máxima, sendo apenas de 94% para 95%, o que revela não ser viável a utilização de maior massa de catalisador. Ao dobrar a dose de catalisador para 1 g/L, a eficiência decaiu atingindo o valor de 74% de eficiência de remoção. Ambos comportamentos podem ser justificados primeiramente pela adição de catalisador acima do limite de saturação, que pode acarretar na aglomeração excessiva das partículas do catalisador e bloquear a adsorção de fótons e também no excesso de íons de Fe na superfície do catalisador, que acarreta no consumo ineficiente dos radicais ativos que deveriam reagir com as molecular de AM, tendo como consequência a redução da eficiência de degradação [23,24].

Esse excesso de catalisador, também pode contribuir com um aumento na turbidez das soluções, causando assim um enfraquecimento da penetração da luz por espalhamento, o que compromete a incidência dos fótons na superfície do catalisador e prejudica a indução dos processos de fotodegradação [15, 43]. Além disso, pode-se observar que ao utilizar 1 g/L, a adsorção atingiu um valor alto de descoloração, essa adsorção saturada causou um retardo no processo de remoção, pois com uma concentração alta de moléculas de AM aderidas na superfície do CZM, este contaminante pode atuar como uma espécie de filtro para incidência de luz solar, o que compromete a fotoatividade efetiva do catalisador acarretando em uma menor produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  [16].

### 3.2.3 Efeito do $\text{H}_2\text{O}_2$

O efeito do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na eficiência de descoloração, está representado na Figura 8, onde a fim de demonstrar o papel da adsorção sob a eficiência máxima, foi apresentado a adsorção de equilíbrio (0-40 min) seguida pela fotodegradação (40-120 min).

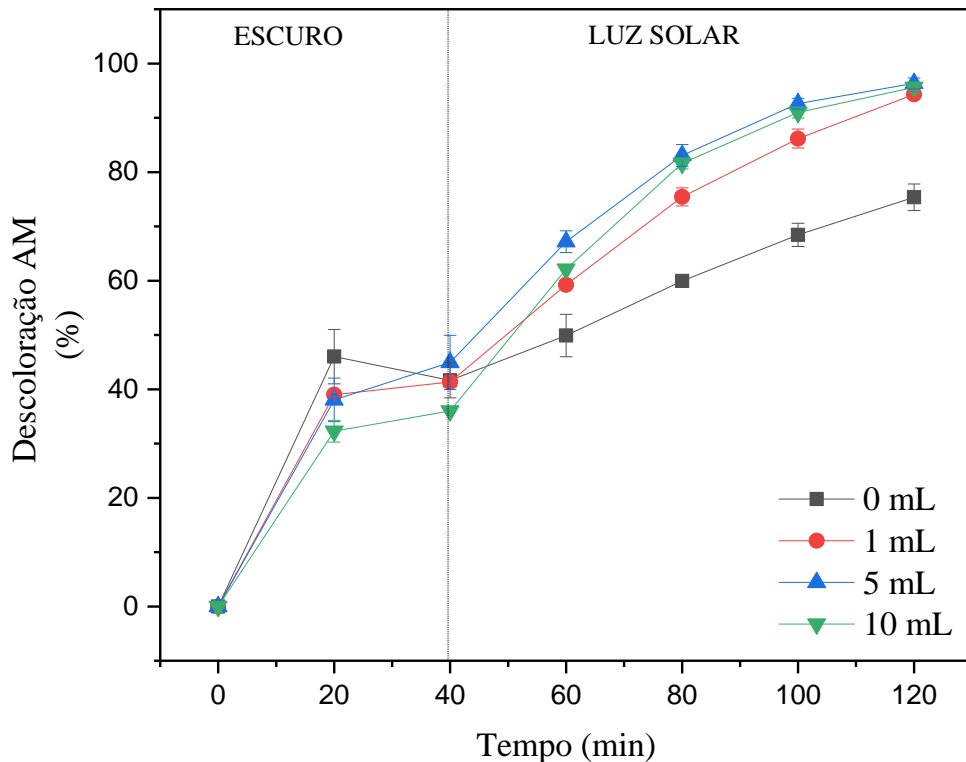


Figura 8- Eficiência de descoloração de azul de metileno em diferentes volumes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (200 mL solução AM 10 mg  $\text{L}^{-1}$ ; Fotocatalisador: 0,25g/L; Volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 0–10 mL; Intensidade solar: 60000-95000 lux).

Com o aumento da dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada, geralmente há um aumento da eficiência de degradação devido a maior disponibilidade de oxidante para a geração de radicais hidroxilas, os quais atuam na degradação do corante [32]. Porém, pode-se observar que a utilização de 5 mL e 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a eficiência máxima manteve-se semelhante do que quando utilizado apenas 1 mL de oxidante. Este fato também foi observado por Lai e Wang [36,37], que salientam que o aumento na dosagem de oxidante, pode resultar  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual sem locais ativos disponíveis para reagir, gerando assim uma espécie de competição com AM por  $\bullet\text{OH}$ , devido a reação colateral (Eq. 1). Dessa forma, não seria interessante utilizar 5 e 10 vezes mais reagente, tendo em vista ao utilizar-se um volume menor desempenho geral também é semelhantemente satisfatório[42].

#### **3.2.4 Efeito do pH**

A partir da Figura 7 foi possível observar o efeito do pH sob a eficiência de descoloração de AM pelo fotocatalisador CZM, além disso foi possível demonstrar o papel da adsorção sob a eficiência máxima, pela representação da adsorção de equilíbrio seguida pela fotodegradação. Observa-se que os três pH testados obtiveram um resultado máximo de eficiência semelhante (acima de 90%), registrado aos 120 minutos.

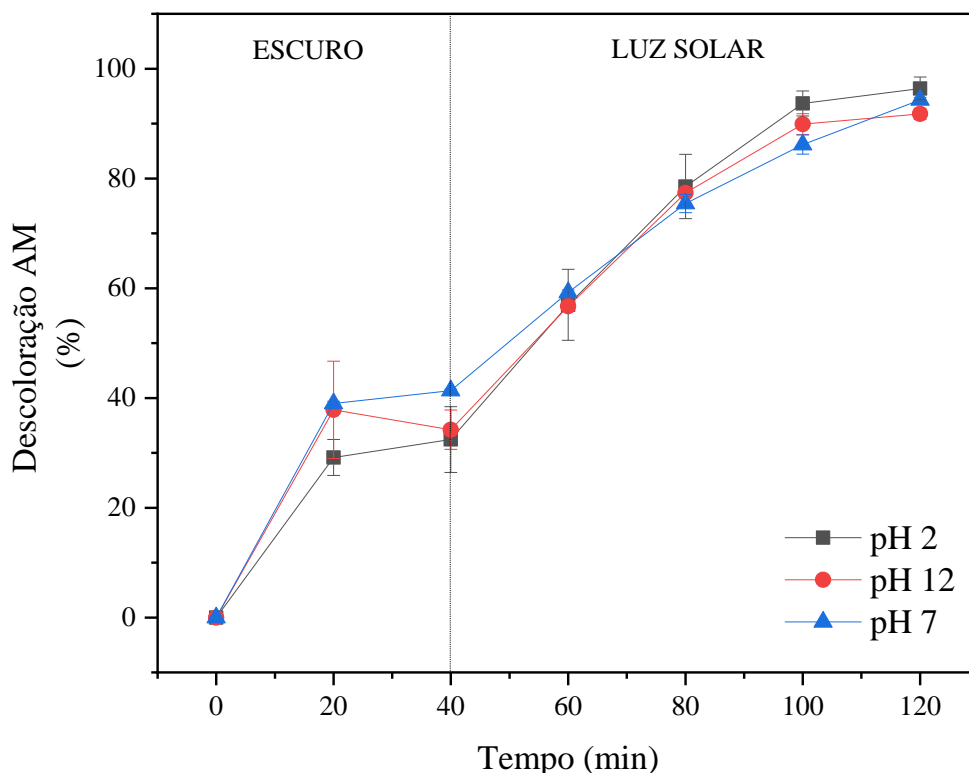


Figura 9 - Eficiência de descoloração de azul de metileno em diferentes pH (200 mL solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>; Fotocatalisador: 0,25g/L; Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1 mL; Intensidade solar: 60000-95000 lux).

A eficiência do nanocompósito nos pH 7 e 12, pode ser atribuída a carga superficial negativa do CZM nessas faixas de pH, devido ao IEP próximo de 4. Dessa forma, nessas faixas de pH maiores que o IEP, o nanocompósito fica carregado negativamente, favorecendo a adsorção de materiais catiônicos, como o AM [35]. Outro fator que pode ser levado em consideração, é que em meios alcalinos o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH possam ter reagido e produzido O<sub>2</sub> o qual provavelmente reagiu com h<sup>+</sup> e gerou  $\cdot\text{O}^{2-}$ , potencializando o efeito fotocatalítico [43].

Porém, apesar desse fator carga, em pH 2 o CZM obteve uma eficiência semelhante a registrada em meio alcalino e neutro. Este fato pode ser atribuído a carga superficial negativa no grafeno nessa faixa de pH, conforme mostrado nas análises de IEP (Fig. 3). Pois segundo Anjum et al. [44] e Luciano et al. [23], em pH muito ácidos há uma dissolução dos íons metálicos, deixando consequentemente as cargas superficiais do grafeno em evidencia, favorecendo a adsorção das molécula catiônicas de AM. Além disso, sistemas Fenton são

mais eficientes em torno de pH 3 e o potencial redox dos  $\cdot\text{OH}$  em meio ácido é de  $\pm 2,8 \text{ V}$  e  $\pm 1,5 \text{ V}$  em meio básico [45].

### 3.2.5 Estabilidade e reutilização

A estabilidade e a reutilização de um fotocatalisador, são fatores importantes quando se pretende avaliar a possibilidade de utiliza-lo em aplicações práticas [46]. Sendo assim, o CZM foi testado em cinco ciclos consecutivos conforme demonstrado na Figura 10, sob as condições ótimas previamente encontradas.

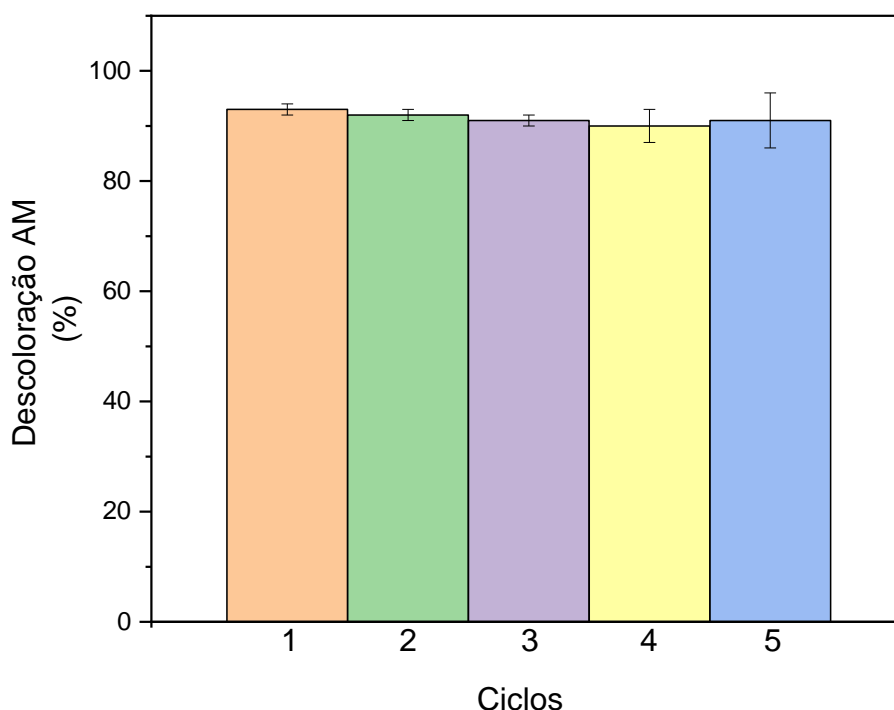


Figura 10-Eficiência de descoloração de AM em 5 ciclos (Para cada ciclo adotou-se: 0-40 min escuro e 40-120 min luz solar; pH neutro; 200 mL solução AM  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; Fotocatalisador:  $0,25 \text{ g/L}$ ; Volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $1 \text{ mL}$ ; Intensidade solar:  $60000\text{-}95000 \text{ lux}$ ).

A eficiência máxima atingida no primeiro ciclo foi de 94%, especificamente após os 5 ciclos o CZM apresentou uma eficiência de degradação de 91%, sendo essa perda considerada insignificante demonstrando-se ser um material estável [46]. Além disso, devido a esses dados pode-se afirmar que o material reciclado tem uma alta retenção de atividades catalíticas e que tem efetivo potencial degradante de AM mesmo após 5 ciclos [10,47].



## 4 CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados apresentados, pode-se afirmar que a síntese pelo método solvotérmico do fotocatalisador CZM foi eficiente. As imagens das análises morfológicas demonstraram as nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , com aglomerações de tamanhos médios de 200 nm, aderidas nas folhas de grafeno esfoliadas e distribuídas sobre as cinzas. A eficiência fotocatalítica do nanocompósito foi avaliada a partir da descoloração de AM, onde atingiu uma eficiência máxima de 94% em 120 min, sob as condições ótimas 0,25 g/L de CMZ, 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e irradiação solar. O pH praticamente não teve efeito sob a eficiência. O fotocatalisador CZM foi mais eficiente que o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -G, demonstrando que a cinza atua como um ótimo material de suporte e potencializada a capacidade de adsorção desse nanocompósito. Sendo assim, para pesquisas futuras sugere-se investigar a eficiência desse material em escala piloto e industrial, bem como sua utilização no tratamento de efluentes reais.

## 5 REFERÊNCIAS

- [1] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 608–633. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.
- [2] A. Tufail, W.E. Price, F.I. Hai, A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes, *Chemosphere.* 260 (2020) 127460. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127460>.
- [3] I.A. Ike, Y. Lee, J. Hur, Impacts of advanced oxidation processes on disinfection byproducts from dissolved organic matter upon post-chlor(am)ination: A critical review, *Chem. Eng. J.* 375 (2019) 121929. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121929>.
- [4] S.R. Pouran, A.A.A. Raman, W. Daud, Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, *J. Clean. Prod.* (2013) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>.
- [5] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 1–26.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.006>.
- [6] B. Liu, L. Tian, R. Wang, J. Yang, R. Guan, X. Chen, Pyrrolic-N-doped graphene oxide/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesocrystal nanocomposite: Efficient charge transfer and enhanced photo-Fenton catalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 422 (2017) 607–615. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.036>.
  - [7] Z. Song, N. Wang, L. Zhu, A. Huang, X. Zhao, H. Tang, Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process, *Chem. Eng. J.* 198–199 (2012) 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.067>.
  - [8] X. Hu, B. Liu, Y. Deng, H. Chen, S. Luo, C. Sun, P. Yang, S. Yang, Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 $\alpha$ -methyltestosterone on nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs in aqueous solution, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 274–283. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.025>.
  - [9] G. Rao, Q. Zhang, H. Zhao, J. Chen, Y. Li, Novel titanium dioxide/iron (III) oxide/graphene oxide photocatalytic membrane for enhanced humic acid removal from water, *Chem. Eng. J.* 302 (2016) 633–640. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.095>.
  - [10] X. Huang, L. Liu, Z. Xi, H. Zheng, W. Dong, G. Wang, 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, *Mater. Chem. Phys.* 231 (2019) 68–74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.076>.
  - [11] Y. Yao, Y. Cai, F. Lu, F. Wei, X. Wang, S. Wang, Magnetic recoverable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants, *J. Hazard. Mater.* 270 (2014) 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.027>.
  - [12] B. Priya, P. Raizada, N. Singh, P. Thakur, P. Singh, 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.* 479 (2016) 271–283. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.067>.
  - [13] G. Zhao, T. Wen, C. Chen, X. Wang, Synthesis of graphene-based nanomaterials and their application in energy-related and environmental-related areas, *RSC Adv.* 2 (2012) 9286–9303. <https://doi.org/10.1039/C2RA20990J>.
  - [14] D. Yang, J. Feng, L. Jiang, X. Wu, L. Sheng, Y. Jiang, T. Wei, Z. Fan, Photocatalyst Interface Engineering: Spatially Confined Growth of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> within Graphene Networks as Excellent Visible-Light-Driven Photocatalysts, *Adv. Funct. Mater.* 25

- (2015) 7080–7087. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502970>.
- [15] R. Verma, S.K. Samdarshi, K. Sagar, B.K. Konwar, Nanostructured bi-phasic TiO<sub>2</sub> nanoparticles grown on reduced graphene oxide with high visible light photocatalytic detoxification, *Mater. Chem. Phys.* 186 (2017) 202–211. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.045>.
- [16] S. Gautam, P. Shandilya, B. Priya, V.P. Singh, P. Raizada, R. Rai, M.A. Valente, P. Singh, Superparamagnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dispersed over graphitic carbon sand composite and bentonite as magnetically recoverable photocatalyst for antibiotic mineralization, *Sep. Purif. Technol.* 172 (2017) 498–511. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.006>.
- [17] F. Mushtaq, M. Zahid, A. Mansha, I.A. Bhatti, G. Mustafa, S. Nasir, M. Yaseen, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/coal fly ash nanocomposite: a novel sunlight-active magnetic photocatalyst for dye degradation, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17 (2020) 4233–4248. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02777-y>.
- [18] D. Kanakaraju, M.H. bin Ya, Y.-C. Lim, A. Pace, Combined Adsorption/Photocatalytic dye removal by copper-titania-fly ash composite, *Surfaces and Interfaces*. 19 (2020) 100534. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100534>.
- [19] P.T. Lum, K.Y. Foo, N.A. Zakaria, P. Palaniandy, Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review, *Mater. Chem. Phys.* 241 (2020) 122405. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122405>.
- [20] A.I. Gomes, T.F.C. V Silva, M.A. Duarte, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Cost-effective solar collector to promote photo-Fenton reactions: A case study on the treatment of urban mature leachate, *J. Clean. Prod.* 199 (2018) 369–382. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.113>.
- [21] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [22] N. Ueda Yamaguchi, R. Bergamasco, S. Hamoudi, Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Graphene Hybrid Composite for Efficient Removal of Glyphosate from Water, *Chem. Eng. J.* 295 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.051>.
- [23] A.J.R. Luciano, L. de Sousa Soletti, M.E.C. Ferreira, L.F. Cusioli, M.B. de Andrade, R. Bergamasco, N.U. Yamaguchi, Manganese ferrite dispersed over graphene sand composite for methylene blue photocatalytic degradation, *J. Environ. Chem. Eng.* (2020) 104191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104191>.
- [24] P.T. Lum, K.Y. Lim, N.A. Zakaria, K.Y. Foo, A novel preparation of visible light

- driven Durio zibethinus shell ash supported CuO nanocomposite for the photocatalytic degradation of acid dye, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2019) 168–179. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.042>.
- [25] H.J. Kim, M.K. Joshi, H.R. Pant, J.H. Kim, E. Lee, C.S. Kim, One-pot hydrothermal synthesis of multifunctional Ag/ZnO/fly ash nanocomposite, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 469 (2015) 256–262. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.032>.
- [26] B. Mandal, J. Panda, P.K. Paul, R. Sarkar, B. Tudu, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> decorated reduced graphene oxide heterostructures: Nanophotocatalyst for methylene blue dye degradation, *Vacuum.* 173 (2020) 109150. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109150>.
- [27] J.-W. Chen, B. Yuan, J.-W. Shi, J.-C.E. Yang, M.-L. Fu, Reduced graphene oxide and titania nanosheet cowrapped coal fly ash microspheres alternately as a novel photocatalyst for water treatment, *Catal. Today.* 315 (2018) 247–254. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.044>.
- [28] Y. Zhou, B. Xiao, S.-Q. Liu, Z. Meng, Z.-G. Chen, C.-Y. Zou, C.-B. Liu, F. Chen, X. Zhou, Photo-Fenton degradation of ammonia via a manganese–iron double-active component catalyst of graphene–manganese ferrite under visible light, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 266–275. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.049>.
- [29] S. Chella, P. Kollu, E.V.P.R. Komarala, S. Doshi, M. Saranya, S. Felix, R. Ramachandran, P. Saravanan, V.L. Koneru, V. Venugopal, S.K. Jeong, A. Nirmala Grace, Solvothermal synthesis of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene composite—Investigation of its adsorption and antimicrobial properties, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 27–36. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.096>.
- [30] R. Singh, J. Ladol, H. Khajuria, H.N. Sheikh, Nitrogen doped Graphene Nickel Ferrite Magnetic Photocatalyst for the Visible Light Degradation of Methylene Blue, *Acta Chim. Slov. Vol 64, No 1* (2017) DO - 10.17344/Acsi.2016.2995 . (2017). <https://journals.matheo.si/index.php/ACSi/article/view/2995>.
- [31] M. Goodarz Naseri, E. Bin Saion, H.A. Ahangar, M. Hashim, A.H. Shaari, Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 1745–1749. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.01.016>.
- [32] K. Shoueir, H. El-Sheshtawy, M. Misbah, H. El-Hosainy, I. El-Mehasseb, M. El-Kemary, Fenton-like nanocatalyst for photodegradation of methylene blue under

- visible light activated by hybrid green DNSA@Chitosan@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Carbohydr. Polym.* 197 (2018) 17–28. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.076>.
- [33] A. Dagar, A. Narula, Visible-Light Induced Photodegradation of Organic Contaminants in Water Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Modified Polypyrrole/Fly Ash Cenosphere Composite, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 92 (2018) 2853–2860. <https://doi.org/10.1134/S0036024419010060>.
- [34] X. Song, H. Liu, L. Cheng, Y. Qu, Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption, *Desalination*. 255 (2010) 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.011>.
- [35] S. Cheng, L. Zhang, H. Xia, J. Peng, J. Shu, C. Li, X. Jiang, Q. Zhang, Adsorption behavior of methylene blue onto waste-derived adsorbent and exhaust gases recycling, *RSC Adv.* 7 (2017) 27331–27341. <https://doi.org/10.1039/C7RA01482A>.
- [36] C. Lai, F. Huang, G. Zeng, D. Huang, L. Qin, M. Cheng, C. Zhang, B. Li, H. Yi, S. Liu, L. Li, L. Chen, 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*. 224 (2019) 910–921. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.193>.
- [37] N.N. Wang, Q. Hu, L.L. Hao, Q. Zhao, Degradation of Acid Organic 7 by modified coal fly ash-catalyzed Fenton-like process: kinetics and mechanism study, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 89–100. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1965-7>.
- [38] X. Peng, J. Qu, S. Tian, Y. Ding, X. Hai, B. Jiang, M. Wu, J. Qiu, 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 Adv.* 6 (2016) 104549–104555. <https://doi.org/10.1039/C6RA24320G>.
- [39] S.M. Chaudhari, P.M. Gawal, P.K. Sane, S.M. Sontakke, P.R. Nemade, Solar light-assisted photocatalytic degradation of methylene blue with Mo/TiO<sub>2</sub>: a comparison with Cr- and Ni-doped TiO<sub>2</sub>, *Res. Chem. Intermed.* 44 (2018) 3115–3134. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3296-1>.
- [40] A. Mudhoo, S. Paliya, P. Goswami, M. Singh, G. Lofrano, M. Carotenuto, F. Carraturo, G. Libralato, M. Guida, M. Usman, S. Kumar, Fabrication, functionalization and performance of doped photocatalysts for dye degradation and mineralization: a review, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 1825–1903. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01045-2>.

- [41] C.M. Park, Y.M. Kim, K.-H. Kim, D. Wang, C. Su, Y. Yoon, Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review, *Chemosphere*. 221 (2019) 392–402. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.063>.
- [42] B. Iurascu, I. Siminiceanu, D. Vione, M.A. Vicente, A. Gil, Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite., *Water Res.* 43 (2009) 1313–1322. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.032>.
- [43] Z. Wei, S. Huang, X. Zhang, C. Lu, Y. He, Hydrothermal synthesis and photo-Fenton degradation of magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanocomposites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 5176–5186. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03077-4>.
- [44] M. Anjum, R. Miandad, M. Waqas, F. Gehany, M.A. Barakat, Remediation of wastewater using various nano-materials, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 4897–4919. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.004>.
- [45] J.L. WANG, L.E.J.I.N. XU, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
- [46] Y.J. Zhang, P.Y. He, Y.X. Zhang, H. Chen, A novel electroconductive graphene/fly ash-based geopolymer composite and its photocatalytic performance, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 2459–2466. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.171>.
- [47] Y. Zhan, Y. Meng, W. Li, Z. Chen, N. Yan, Y. Li, M. Teng, Magnetic recoverable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/cellulose nanocrystal composites as an efficient catalyst for decomposition of methylene blue, *Ind. Crops Prod.* 122 (2018) 422–429. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.043>.