

UNIVERSIDADE CESUMAR - UNICESUMAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA LIMPAS

EDUARDA GAMELEIRA BERNARDINO

**FOTOCATALISADOR DE GRAFENO MAGNÉTICO E  
CARVÃO ATIVADO PARA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE  
METILENO**

MARINGÁ

2023

**EDUARDA GAMELEIRA BERNARDINO**

**FOTOCATALISADOR DE GRAFENO MAGNÉTICO E  
CARVÃO ATIVADO PARA DEGRADAÇÃO 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.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Natália Ueda Yamaguchi  
Coorientador: Prof. Dr. José Eduardo Gonçalves

**MARINGÁ**  
**2023**

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

B523f Bernardino, Eduarda Gameleira.

Fotocatalisador de grafeno magnético e carvão ativado para degradação de azul de metileno / Eduarda Gameleira Bernardino. – Maringá-PR: UNICESUMAR, 2023.

70 f.; il.; 30 cm.

Orientadora: Profa. Natália Ueda Yamaguchi.

Coorientador: Prof. Dr. José Eduardo Gonçalves.

Dissertação (mestrado) – Universidade Cesumar - UNICESUMAR, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, Maringá, 2023.

1. Fotocatálise. 2. Hidroxiapatita. 3. Resíduo. 4. Sustentabilidade. 5. Tratamento de água. I. Título.

CDD – 628.3

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

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

EDUARDA GAMELEIRA BERNARDINO

**FOTOCATALISADOR DE GRAFENO MAGNÉTICO E CARVÃO  
ATIVADO PARA DEGRADAÇÃO 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 pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

**COMISSÃO JULGADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Natália Ueda Yamaguchi  
Universidade Cesumar (Presidente)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rúbia Carvalho Gomes Corrêa  
Universidade Cesumar

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina Querne de Carvalho  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Aprovado em: 14 de fevereiro de 2023.

À Deus.

Ao meu pai e à minha mãe que tudo dedicam a mim e ao meu irmão.

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus por minha saúde, pelas oportunidades a mim concedidas e pela capacidade de buscar meus maiores sonhos com fé e perseverança.

Aos meus pais, Adalto e Zenaide, por incontáveis vezes abdicarem de seus sonhos e necessidades para que fosse possível a realização dos meus. Por se fazerem presentes em todos os momentos, caminhando ao meu lado e me abençoando todos os dias de minha vida. À minha avó Madalena, por me apoiar, me fortalecer e me encorajar. Meu grande exemplo de mulher, mãe, pessoa e, sem dúvidas, minha melhor amiga.

Ao meu noivo João Henrique, por me ensinar, sem perceber, a entregar meu melhor, independente das condições a mim fornecidas. Pela paciência e compreensão, principalmente pelos inúmeros finais de semana e feriados sem minha companhia física.

À querida orientadora Dra. Natália, pelos ensinamentos, amizade, parceria, compreensão e, por ser um dos maiores exemplos de profissional e pessoa que eu pude conhecer em minha jornada acadêmica, desde a graduação e sempre.

Ao coorientador, José Eduardo, por estar à frente e se dedicar de forma incomparável ao LIABQ, bem como o andamento das pesquisas, além do carinho e atenção para com os alunos, em especial com o “trio ternura”.

À Maria Eliana pela ajuda em toda pesquisa, por compartilhar experiências e aprendizados e estar sempre presente. Com boas companhias a jornada fica incrivelmente mais leve.

À Universidade Cesumar (UNICESUMAR), pela concessão da bolsa de estudos institucional.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas da UNICESUMAR pelos valiosos ensinamentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos colegas de curso, principalmente do LIABQ, pela amizade, apoio e demonstração de companheirismo durante todo o percurso do mestrado, em especial, Rodrigo e Rhaira. As meninas do laboratório Laura e Thaila, que se tornaram grandes companheiras, pelo auxílio e companhia diária na realização das análises.

À empresa Bonechar, pela matéria-prima fornecida para que a realização da pesquisa fosse possível.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Confiai no Senhor perpetuamente; porque o Senhor Deus é uma rocha eterna.”  
(Isaías 26:4)

“O que eu sou, sou em par. Eu não cheguei sozinho.”  
(Lenine e Carlos Posada. **Castanho**, 2015)

## RESUMO

O desenvolvimento industrial acompanha a crescente demanda de consumo da população. Paralelamente, a poluição dos recursos hídricos proveniente de atividades antrópicas modifica a vida aquática e impacta diretamente a saúde humana. Os métodos convencionais de tratamento de efluentes industriais podem não ser satisfatórios para remoção de contaminantes orgânicos. Diante disso, o desenvolvimento de novas técnicas para tratar substâncias mais complexas torna-se uma necessidade. Os processos oxidativos avançados compõem métodos eficazes a fim de oxidar e mineralizar compostos ao depender da estrutura química do contaminante, sendo que, um dos processos mais aplicáveis e econômicos é a fotocatálise heterogênea. O carvão pulverizado de origem animal, é um material residual proveniente da geração do carvão granular e, possui cerca de 75% de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) em sua composição. Tal mineral natural, é o principal componente de dentes e ossos e, vem sendo cada vez mais utilizado como suporte de catalisadores e, especialmente no tratamento de água. Sua morfologia e propriedades físicas permite o ajuste do material por diversas técnicas sintéticas, além de ser um resíduo com baixo custo empregado. Neste contexto, a presente pesquisa teve o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica de um nanocompósito de Grafeno e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  suportado em carvão ativado de osso bovino pulverizado (CP-GM) para degradação do corante azul de metileno (AM) em amostras artificialmente poluídas. Selecionado a granulometria do carvão ativado, realizou-se a síntese e caracterização do CP-GM, seguido das análises de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, difração de raio X, potencial zeta e ponto de carga zero. Posteriormente, avaliou-se a eficiência do nanocompósito utilizando irradiação solar como fonte de energia para degradação do corante, em diferentes condições de concentração de fotocatalisador, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e comportamento em diferentes faixas de pH. A sinergia entre os materiais do nanocompósito potencializou a degradação fotocatalítica do corante AM, atingindo 85,5% de remoção ao utilizar 0,05 g/L de catalisador em pH neutro, constando-se o estreitamento do *band gap* do nanocompósito quando comparado com o CP, de 5,0 eV para 2,1 eV, o que comprovou a eficácia do OGR e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  suportados no carvão. Ainda, o fotocatalisador magnético demonstrou excelente estabilidade em 10 ciclos consecutivos, reduzindo apenas 6,5% do potencial fotocatalítico até o sexto ciclo. Por fim, com a concepção de um fotocatalisador eficiente, espera-se que o presente estudo possa agregar valor ao resíduo industrial e contribuir para o aprimoramento dos métodos de tratamento de água e efluentes, garantindo a qualidade de água aos seres vivos e ao ambiente.

**Palavras-chave:** Fotocatálise. Hidroxiapatita. Resíduo. Sustentabilidade. Tratamento de água.

## ABSTRACT

Industrial development follows the growing consumption demand of the population. At the same time, pollution of water resources by human activities modifies aquatic life and directly impacts human health. Conventional methods of treating industrial effluents may not be satisfactory for removing organic contaminants. Therefore, the development of new techniques to treat more complex substances becomes a necessity. Advanced oxidative processes comprise effective methods to oxidize and mineralize compounds depending on the chemical structure of the contaminant, being that, one of the most applicable and economical processes is heterogeneous photocatalysis. Pulverized coal of animal origin is a waste material coming from the generation of granulated coal and has about 75% hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) in its composition. This natural mineral is the main component of teeth and bones and has been increasingly used as a catalyst support, especially in water treatment. Its morphology and physical properties allow the adjustment of the material by various synthetic techniques, in addition to being a waste with low cost. In this context, the present research aimed to evaluate the photocatalytic activity of a Graphene and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanocomposite supported on pulverized bovine bone activated charcoal (CP-GM) for degradation of methylene blue dye (AM) in artificially polluted samples. After selecting the granulometry of the activated carbon, the synthesis and characterization of CP-GM was carried out, followed by analysis by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, zeta potential and point zero charge. Subsequently, the efficiency of the nanocomposite was evaluated using solar irradiation as an energy source for dye degradation, under different conditions of photocatalyst concentration,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and behavior in different pH ranges. The synergy between the nanocomposite materials potentiated the photocatalytic degradation of the AM dye, reaching 85.5% removal when using 0.25 g/L of catalyst at neutral pH, with a narrowing of the band gap of the nanocomposite when compared to the CP, from 5.0 eV to 2.1 eV, which proved the effectiveness of OGR and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  supported on charcoal. Furthermore, the magnetic photocatalyst demonstrated excellent stability in 10 consecutive cycles, reducing only 6.5% of the photocatalytic potential until the sixth cycle. Finally, with the design of an efficient photocatalyst, it is expected that the present study can add value to industrial waste and contribute to the improvement of water and effluent treatment methods, ensuring water quality for living beings and the environment.

**Keywords:** Photocatalysis. Hydroxyapatite. Waste. Sustainability. Water treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais Processos Oxidativos Avançados .....	22
Figura 2 – Esquema ilustrativo da fotocatálise heterogênea .....	25
Figura 3 – Estrutura do grafeno .....	27
Figura 4 – Estrutura do óxido de grafeno .....	28
Figura 5 – Estrutura do óxido de grafeno reduzido .....	29
Figura 6 – Análise de granulometria do Carvão granular (CG) e Carvão pulverizado (CP) ....	34
Figura 7 – Esquema representativo da síntese do CP-GM .....	36
Figura 8 – Imagens de MEV das amostras de (A) Carvão pulverizado (CP), (B) Carvão pulverizado e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CP-MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), (C) Carvão pulverizado e Óxido de grafeno reduzido (CP-OGR), (D) Grafeno e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM), e imagem de MET da amostra de (E) CP-GM .....	42
Figura 9 – Análise de FT-IR do Carvão pulverizado e Óxido de grafeno reduzido (CP-OGR), Carvão pulverizado e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CP-MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), Grafeno e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM), Carvão pulverizado (CP), Ferrita de manganês (MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) e Óxido de grafeno reduzido (OGR) .....	43
Figura 10 – Análise do potencial zeta do Grafeno e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM) e Carvão pulverizado (CP) .....	45
Figura 11 – Análise do ponto de carga zero do Grafeno e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM) e Carvão pulverizado (CP) .....	45
Figura 12 – Análise de difração de raio-X de Ferrita de manganês (MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), Óxido de grafeno reduzido (OGR), Ferrita de manganês e óxido de grafeno reduzido (MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -OGR), Grafeno e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM) e Carvão pulverizado (CP) .....	47
Figura 13 – Equilíbrio de adsorção do Carvão granular (CG), Carvão pulverizado (CP) e Grafeno magnético e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM); (200 mL de solução AM 10 mg L <sup>-1</sup> ; adsorvente: 0,15 g/L .....	48
Figura 14 – Eficiência de descoloração do azul de metileno com diferentes dosagens do photocatalisador Grafeno e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM) (200 mL de solução AM 10 mg L <sup>-1</sup> ; photocatalisador: 0,05 g/L - 1,25 g/L; Intensidade de irradiação solar: 100–170 W/m <sup>2</sup> ) .....	50
Figura 15 – Dosagem do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Eficiência da descoloração do azul de metileno (200 mL de	

solução AM 10 mg L <sup>-1</sup> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0 - 1,0 mL; photocatalisador Grafeno e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM): 0,25 g/L; de irradiação solar: 100–170 W/m <sup>2</sup> ) .....	51
Figura 16 – Eficiência da descoloração do azul de metileno em diferentes condições de luz (200 mL de solução AM 10 mg L <sup>-1</sup> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0,5 mL; photocatalisador Grafeno e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado: 0,25 g/L; irradiação solar: 100–170 W/m <sup>2</sup> ) .....	53
Figura 17 – Eficiência da descoloração do azul de metileno com diferentes photocatalisadores (200 mL de solução AM 10 mg L <sup>-1</sup> ; photocatalisador Grafeno e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM); Carvão pulverizado e MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CP-MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ); Óxido de grafeno reduzido (OGR); Ferrita de manganês (MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ); Carvão pulverizado (CP); Carvão pulverizado e Óxido de grafeno reduzido (CP-OGR) e Óxido de grafeno e Ferrita de manganês (OGR-MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ): 0,25 g/L; irradiação solar: 100–160 W/m <sup>2</sup> ) .....	54
Figura 18 – Eficiência da descoloração do azul de metileno em diferentes condições de pH. (200 mL de solução AM 10 mg L <sup>-1</sup> ; photocatalisador: 0,25 g/L; pH 7-12; de irradiação solar: 100–160 W/m <sup>2</sup> ) em diferentes condições de pH .....	56
Figura 19 – Estabilidade e reutilização do photocatalisador magnético para descoloração do azul de metileno em 10 ciclos (200 mL de solução AM 10 mg L <sup>-1</sup> ; photocatalisador: 0,25 g/L; de irradiação solar: 100–160 W/m <sup>2</sup> ) .....	58
Figura 20 – Determinação do <i>band gap</i> do CP .....	59
Figura 21 – Determinação do <i>band gap</i> do CP-GM .....	59
Figura 22 – Representação do possível mecanismo de reação photocatalítico do CP-GM .....	61

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Propriedades do carvão ativado de osso bovino ..... 35

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AM	Azul de metíleno
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CG	Carvão granular
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Carvão pulverizado
CP-GM	Grafeno e Ferrita de manganês suportado em carvão pulverizado
CP-MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Carvão pulverizado com MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
CP-OGR	Carvão pulverizado com óxido de grafeno magnético
DRX	Difração de Raio-X
eV	Elétrons Volt
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
G	Grafeno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
PIE	Ponto Isoeletrônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
UV-Vis	Ultravioleta visível
V	Volts

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Constante de proporcionalidade
Eg	Energia do <i>band gap</i>
$hv$	Luz visível
$h$	Constante de Planck
W	Watt
$\Upsilon$	Gama – natureza da transição eletrônica
$\nu$	Frequência do fóton incidente

## SUMÁRIO

	Página
<b>1</b> <b>INTRODUÇÃO .....</b>	16
<b>2</b> <b>OBJETIVOS .....</b>	18
2.1    Objetivo geral .....	18
2.2    Objetivos específicos .....	18
<b>3</b> <b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	19
3.1    Problemática ambiental: Contaminação da água .....	19
3.2    Processos Oxidativos Avançados .....	20
3.3    Fotocatálise heterogênea .....	23
3.4    Fotocatalisadores .....	25
3.5    Grafeno e seus derivados .....	27
3.6    Nanopartículas magnéticas no tratamento de água .....	29
3.7    Carvão Ativado .....	31
<b>4</b> <b>METODOLOGIA .....</b>	34
4.1    Materiais .....	34
4.2    Síntese do grafeno .....	35
4.3    Síntese dos fotocatalisadores .....	36
4.4    Caracterização dos compósitos sintetizados .....	37
4.5    Medições Analíticas .....	38
4.6    Equilíbrio de adsorção .....	38
4.7    Atividade Fotocatalítica .....	39
4.8    Reciclo .....	39
4.9    Determinação do <i>band gap</i> óptico .....	40
<b>5</b> <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	40
5.1    Caracterização dos compósitos sintetizados .....	40
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	40
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	42
5.1.3 Potencial zeta e Ponto de carga zero .....	44
5.1.4 Difração de raio-X .....	46
5.2    Equilíbrio de adsorção .....	48

5.3	Atividade fotocatalítica .....	49
5.3.1	Dosagem do photocatalisador .....	49
5.3.2	Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	50
5.3.3	Condições reacionais .....	52
5.3.4	Tipo de photocatalisador .....	54
5.3.5	Efeito do pH .....	55
5.3.6	Reciclo .....	57
5.3.7	Determinação do <i>band gap</i> óptico .....	58
5.3.8	Mecanismo e análise cinética .....	60
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo exacerbado da população e o crescimento de atividades industriais estão comprometendo a qualidade da água e causando sérios riscos à saúde humana e ao ambiente. A poluição de águas residuais por corantes sintéticos causa danos irreparáveis a microbiota aquática pois, muitas vezes, esses poluentes são resistentes aos processos de biodegradação, necessitando de métodos específicos e consistentes para restabelecer um ambiente sustentável garantindo a proteção do ecossistema (KARIMI; RAJABI; KAVOSHI, 2020).

A indústria têxtil é mundialmente conhecida por ser uma das maiores geradoras de efluentes contaminados por produtos químicos e corantes. O azul de metileno (AM) é um dos corantes mais utilizados nas etapas de tingimento e coloração nesse setor industrial. Sua estrutura é aromática, complexa e, quando disposta de forma inadequada nos cursos d'água, promove a poluição visual, além de reduzir a passagem de radiação solar e afetar a fotossíntese natural do ambiente aquático, devido a exposição dos organismos à substâncias tóxicas (DE OLIVEIRA *et al.*, 2020). Em vista disto, há o desafio de se desenvolver novas tecnologias para o tratamento e controle da qualidade dos efluentes e da água.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente adotados para a remoção de micropoluentes orgânicos, uma vez que as etapas dos tratamentos convencionais não são eficazes para degradação desses compostos (PISHARODY *et al.*, 2022). Basicamente, o princípio de oxidação da maioria dos POAs é a geração de radicais altamente reativos que atuam de forma não seletiva e extremamente rápida com compostos orgânicos degradando-os de forma parcial ou completa (COHA *et al.*, 2021). Dentre os POA mais estudados, destaca-se a fotocatálise heterogênea.

A fotocatálise heterogênea pode ser considerada uma tecnologia limpa, devido a sua capacidade de mineralizar (de forma parcial ou completa) contaminantes emergentes por meio de radicais hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ) que são gerados na presença de semicondutores com propriedades altamente reativas sob irradiação ultravioleta (UV), visível ou solar. Nesse processo, alguns fatores como pH, concentração de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), concentração do catalisador e presença de oxigênio podem reduzir ou elevar o potencial de degradação dos poluentes (AOUDJ; DROUCHE; KHELIFA, 2019).

A ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), possui excelentes propriedades para diferentes aplicações, como na adsorção, catálise e no tratamento de água. Apresenta alta área superficial, biocompatibilidade e potencial de interação dipolo-dipolo e magnética. Entretanto, as

propriedades citadas podem afetar sua separação e recuperação devido a agregação e sedimentação dos fluidos (WANG *et al.*, 2017).

A fim de evitar ou reduzir a aglomeração da MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, as nanopartículas magnéticas de óxido de grafeno (OG) tem sido verificada como um material promissor na remoção de poluentes aplicadas ao tratamento de água por meio de atividade fotocatalítica. Esse derivado do grafeno, quando suportado à MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reduz a taxa de recombinação de elétrons-lacuna, potencializando a difusão dos reagentes em locais ativos no nanocompósito, além de melhorar a capacidade de adsorção da ferrita por meio de sua elevada condutividade elétrica e estabilidade de sedimentação (PUMERA *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2015).

O osso bovino é um resíduo proveniente da indústria pecuária que pode ser utilizado para produção de carvão ativado, obtido pela carbonização das partes mais rígidas dos ossos. Esse material apresenta vantagens econômicas em relação aos demais meios adsorventes, devido sua grande área superficial interna formada por milhares de macroporos durante a ativação. Esse carvão se difere dos convencionais pela presença da matriz mineral hidroxiapatita inerte, que atua na adsorção e troca iônica de diversos compostos presentes na água (NIGRI *et al.*, 2017).

Considerando o exposto, o presente trabalho teve como objetivo analisar a eficiência fotocatalítica do nanocompósito de grafeno e ferrita de manganês suportado em carvão ativado de osso bovino pulverizado (CP) para a degradação do corante AM, utilizando a luz solar como fonte de irradiação.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar e avaliar a eficiência do nanocompósito magnético de grafeno e ferrita de manganês suportado em carvão ativado de osso bovino na fotodegradação do corante azul de metileno.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o nanocompósito de grafeno e ferrita de manganês suportado em carvão ativado de osso bovino;
- Caracterizar o nanocompósito;
- Avaliar a atividade fotocatalítica e eficiência do nanocompósito em diferentes condições de luz, concentração do catalisador,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH;
- Avaliar a reciclagem do nanocompósito na fotodegradação do AM.
- Determinar o *band gap* óptico do nanocompósito.
- Estudar e propor um mecanismo de reação de atividade fotocatalítica.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Problemática ambiental: Contaminação da água

O desenvolvimento humano e o crescimento econômico são elementos baseados na necessidade de suprir a demanda de água no mundo, sendo que a segunda, está diretamente ligada com os processos agrícolas e industriais. Em consequência, considera-se que aumento populacional também acarretará em uma maior utilização de água que, com o passar dos anos, tende a alterar o fluxo e afetar a distribuição da água quanto sua quantidade e qualidade (STEVOVIC; NESTOROVIC; LUTOVAC, 2018).

Os poluentes orgânicos estão cada vez mais presentes nos cursos d'água através de substâncias químicas provenientes de produtos farmacêuticos, cosméticos, biomédicos, têxteis e pesticidas e, representam um grande problema devido ao seu manejo e tratamento inadequado (TITCHOU *et al.*, 2021). Esses contaminantes, são denominados “persistentes” por resistirem aos processos convencionais de tratamento de efluentes e, por sua elevada carga tóxica desencadear diversos problemas ao ecossistema e à saúde humana a curto e longo prazo. As tecnologias alternativas, então, têm o intuito de desenvolver novos métodos, econômicos e eficazes, para o tratamento destes compostos orgânicos presentes no ambiente (INYANG; DICKENSON, 2015).

As indústrias têxteis utilizam variados corantes sintéticos em suas atividades, como o azul de metileno (AM), resultando em efluentes nocivos a vida aquática por modificar características como odor, pH, coloração, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio e carbono orgânico total. Os processos convencionais, como físico, químico ou biológico, não são suficientes para remoção desses compostos recalcitrantes, inibidores e tóxicos, pois a depender do poluente, pode-se resultar subprodutos ainda mais prejudiciais ao ambiente (MOUELE *et al.*, 2015).

Dentre os contaminantes orgânicos, o AM classifica-se como um corante catiônico muito utilizado para o tingimento de algodão, lã, estampas de papel, tintas capilares, além de fins medicinais. Apesar de não ser considerado muito perigoso, este corante pode causar danos indesejáveis a saúde humana caso seja inalado ou ingerido, além de possuir capacidade reativa com muitas substâncias, o que dificulta ainda mais seu tratamento (VIEIRA *et al.*, 2021).

Devido sua estrutura química de difícil degradação por processos convencionais de tratamento, o AM é muito utilizado para testes de mecanismos de fotodegradação, podendo ser

experimentado em diferentes concentrações, com modelos aprimorados, como utilizando luz artificial ou natural, por lâmpadas ou irradiação solar, respectivamente (XIONG *et al.*, 2021).

Os métodos convencionais de purificação da água não são satisfatoriamente eficazes para tratar poluentes emergentes e refratários. Durante o tratamento, o contaminante presente na água apenas muda de fase (líquida para sólida) ocorrendo a chamada transferência de poluição, já que o mesmo não é totalmente degradado (JI *et al.*, 2021).

Na maioria das estações de tratamento de águas residuais os efluentes têxteis de pequenas indústrias são submetidos a processos convencionais físico-químicos, iniciando por gradeamento seguido de coagulação-flocação, enquanto que, em indústrias maiores, adotam-se preferencialmente processos biológicos aeróbicos, antecedidos ou não pelo tratamento físico-químico. Ainda que estes processos convencionais sejam, de certa forma eficazes e de baixo custo, além da formação de lodo não degradável e até substâncias recalcitrantes ainda mais tóxicas do que o produto inicial, estas etapas não são suficientes para remoção de, por exemplo, corantes reativos (HUANG, A. K. *et al.*, 2019; WEI *et al.*, 2021).

Salienta-se que, os resíduos sólidos resultantes de processos físico-químicos ou biológicos, devem ser separados por decantadores e, posteriormente adensados, secados e dispostos em aterros industriais ou incinerados. Essas etapas sucessivas não são efetivamente seguidas, logo, esse material é frequentemente disposto de forma inadequada no ambiente (RAMOS *et al.*, 2020).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 357/2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes para o seu enquadramento, estabelecendo ainda, as condições para o lançamento de efluentes e outras providências. Visto que o nível de tratamento de um determinado efluente relaciona-se com a qualidade do corpo receptor e dos parâmetros necessários para a utilização da água à jusante do ponto de lançamento, faz-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas ambientalmente corretas que degradem o poluente de forma completa e minimizem e/ou evitem a formação de lodo tóxico nas estações de tratamento e, a fim de manter a qualidade da água.

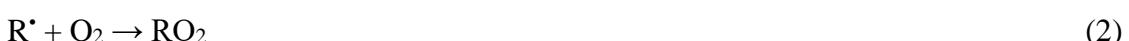
### 3.2 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são compostos por diferentes processos (químicos, físicos, fotoquímicos, fotocatalíticos e eletroquímicos) que têm a capacidade de produzir espécies oxidantes sob condições ambientais (pressão e temperatura), em quantidade suficiente para efeito de tratamento e purificação da água. Dentre os oxidantes que podem ser

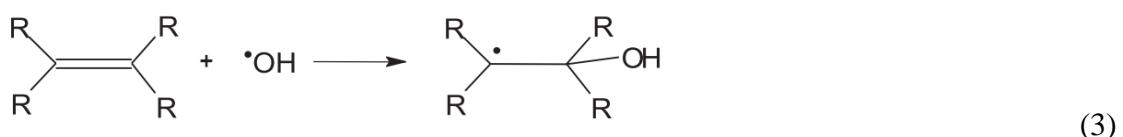
gerados no processo, destaca-se o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que apresenta um potencial de redução padrão de aproximadamente 2,80 V, sendo o segundo oxidante mais poderoso depois do flúor (3,03 V). A eficiência do processo é analisada pela redução da toxicidade e mineralização dos contaminantes orgânicos sem a formação de subprodutos no processo, como por exemplo o lodo (TITCHOU *et al.*, 2021).

Os radicais hidroxila resultam da combinação de oxidantes, como  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com a irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), na presença de catalisadores, geralmente íons metálicos ou semicondutores, sendo que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser inserido na solução ou gerado eletroquimicamente no meio reacional. Atualmente, os POAs são considerados opções viáveis para a desintoxicação de vários tipos de efluentes industriais, produtos farmacêuticos, pesticidas e herbicidas. Além de auxiliarem na redução da toxicidade dos produtos, eles também melhoraram a biodegradabilidade do efluente, não necessitando de pós-tratamentos (XIA *et al.*, 2022).

As espécies ativas dos POAs atuam por mecanismos de abstração do átomo de oxigênio, adição eletrofílica, transferência eletrônica ou reações radical-radical (BABU *et al.*, 2019). A reação por abstração de hidrogênio normalmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos, onde os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos por abstração do átomo de hidrogênio, originando os radicais orgânicos, como representado na Equação 1. Em seguida adiciona-se oxigênio molecular, dando origem aos radicais peróxido (Equação 2), que são intermediários que iniciam a reação de degradação até resultar em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou sais inorgânicos e, o maior interesse é eliminar toda carga orgânica na solução (MILENKOVIC *et al.*, 2020).



A adição eletrofílica geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, iniciando no ato de adição de  $\cdot\text{OH}$  a compostos orgânicos que possuem ligação  $\pi$ , resultando na formação de outros radicais orgânicos, sendo os percursos para posteriores reações de degradação, conforme observa-se na Equação 3 (SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018).



Já a transferência eletrônica, ocorre quando a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavorecidas, como no caso de alguns hidrocarbonetos clorados, exemplificados na Equação 4.



Além das reações expostas anteriormente, pode ocorrer a reação radical-radical (Equações 5 e 6). Esta, porém, do ponto de vista oxidativo para compostos orgânicos, são indesejáveis, pois o processo consome  $\cdot OH$ , influenciando negativamente a fotodegradação dos contaminantes (SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018; RAYAROTH *et al.*, 2021;).



Dentre os possíveis mecanismos reacionais na degradação dos poluentes, o predomínio das reações depende da concentração do substrato orgânico, sua complexidade estrutural e recalcitrância. Os POAs são distribuídos entre sistemas homogêneos e heterogêneos, sendo eles: o primeiro, quando o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase (fluida), e o sistema que envolve reações heterogêneas, quando o catalisador se encontra no estado sólido, utilizando óxidos ou metais fotoativos, respectivamente. Na Figura 1 são demonstrados os principais sistemas de POAs (NASCIMENTO *et al.*, 2017).

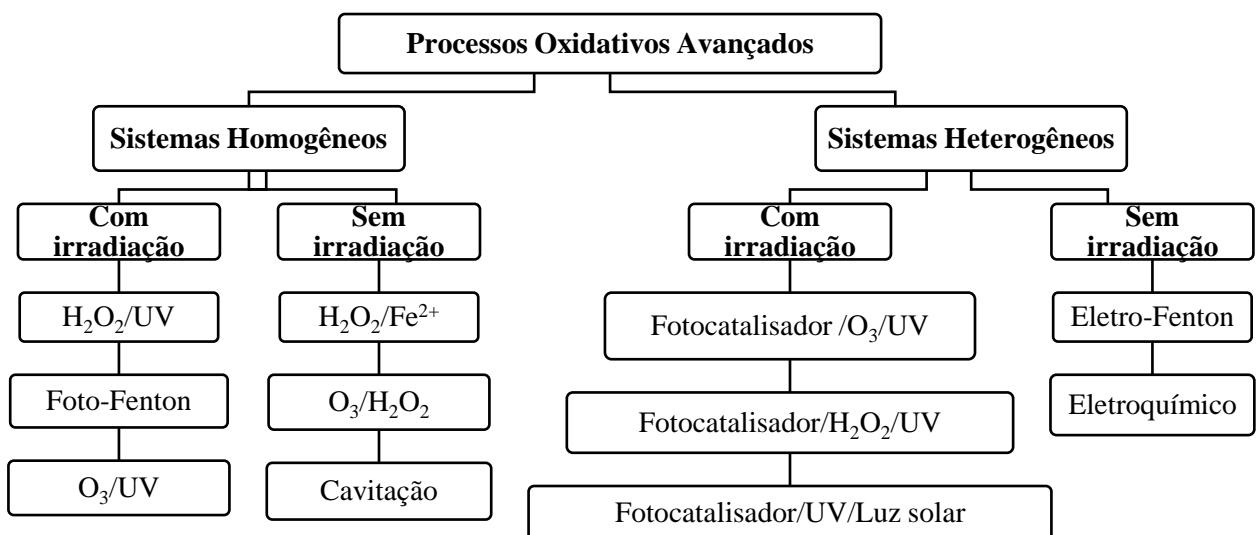


Figura 1 - Principais Processos Oxidativos Avançados. Fonte: Autora (2023).

Compondo os POAs, a fotocatálise fundamenta-se na fotoativação de catalisadores através da incidência de fótons emitidos por uma fonte de radiação (solar ou artificial). Com a ativação, o fotocatalisador gera pares de elétrons lacuna, que em contato com portadores de carga ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ ) dão origem às espécies oxidativas radicais. Estes compostos transitórios são oxidantes químicos não-seletivos, extremamente reativos, que atuam de forma rápida, com tempo  $t(1/2) \approx 100$  a  $10.000 \mu\text{s}$ , capazes de oxidar e degradar contaminantes orgânicos e espécies biológicas presentes na água por vias de reação oxidativa ou redutiva (MUESES *et al.*, 2021). Ao reagirem com os poluentes, os mesmos podem ser simplificados a produtos inorgânicos, água e dióxido de carbono (SUZUKI *et al.*, 2016).

### 3.3 Fotocatálise heterogênea

Segundo Sreeja e Sosamony (2016), o Fenton é considerado o mais importante dos POAs, atuando de forma química e sem a necessidade de equipamentos de grande porte ou aparelhos sofisticados. Esse processo compõe um sistema que envolve a reação de íons ferro e peróxido de hidrogênio ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) que sofrem a decomposição catalítica produzindo radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Uma vez que o radical é formado, ele atua degradando o composto orgânico presente na solução de forma eficiente.

Por outro lado, algumas desvantagens desse processo são: grande quantidade de lodo acumulado após a remoção do ferro, faixa de pH limitada para atuação e dificuldade de separação de íons ferro. Por isso, catalisadores heterogêneos têm sido frequentemente utilizados substituindo essa atividade para um melhor resultado, como no processo foto-Fenton (CARLOS *et al.*, 2021).

Os processos foto-Fenton são definidos como reações iniciadas de forma homogênea ou heterogênea assistidos por irradiação ultravioleta (UV) e baseadas em catalisadores íons ferro (comumente chamados de processos clássicos de foto-Fenton) ou catalisadores sólidos (óxidos de ferro, compósitos à base de ferro e semicondutores à base de ferro). Combinando catalisador e reagente, a presença de luz no sistema, produz uma elevada quantidade de radicais hidroxila elevando o potencial de degradação de contaminantes. O processo heterogêneo, por sua vez, é considerado mais eficaz devido a capacidade de reciclagem do catalisador à base de ferro e efetividade na utilização em uma maior faixa de pH (ARAÚJO *et al.*, 2021; GOU *et al.*, 2021).

A oxidação dos poluentes orgânicos em soluções aquosas ocorre com a exposição do complexo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  à radiação UV, ou seja, o presente sistema é induzido por uma fonte de luz promovendo, assim, a degradação oxidativa através da produção de radicais hidroxila,

conforme descrito nas de Eqs. 7 a 9. A eficiência dos catalisadores heterogêneos está diretamente ligada com a incidência externa de energia (que melhora a atuação do catalisador de forma considerável) e a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que também depende da proporção do poluente alvo da decomposição. Isso, pois o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta a disponibilidade da produção dos radicais hidroxila no processo, mas, o excesso do mesmo também causa sequestro dos •OH (MORADI *et al.*, 2020; SILVA; BALTRUSAITIS, 2021).



A utilização do sistema heterogêneo, reduz a liberação de ferro na água e facilita a recuperação do catalisador, já que ele se encontra em uma fase diferente do reagente (BAHRI *et al.*, 2018).

Todavia, o meio ácido é uma condição de trabalho para formação de radicais no processo, já que a elevação do pH influencia a hidrólise que forma as espécies hidroxiladas para degradação. Para isso, a irradiação solar e a substituição de metais por óxidos de ferro, por exemplo, é uma possibilidade vantajosa devido à capacidade de atuação em uma ampla faixa de pH e maior absorção no visível (KIM; KAN, 2015).

Na fotocatálise heterogênea, o semicondutor é dividido entre a banda de condução (BC) e banda de valência (BV). Nesse processo, o material absorve energia na forma de irradiação visível ou ultravioleta, o catalisador é ativado, absorvendo energia maior ou igual ao espaçamento entre as bandas, ocorrendo, assim, a separação de carga e formação de elétrons e lacuna eletrônica. O elétron migra para a BC participando da reação de redução e a lacuna eletrônica pode participar de reações de oxidação ou ainda, pode ocorrer recombinação interna ou na superfície do material, conforme ilustrado na Figura 2.

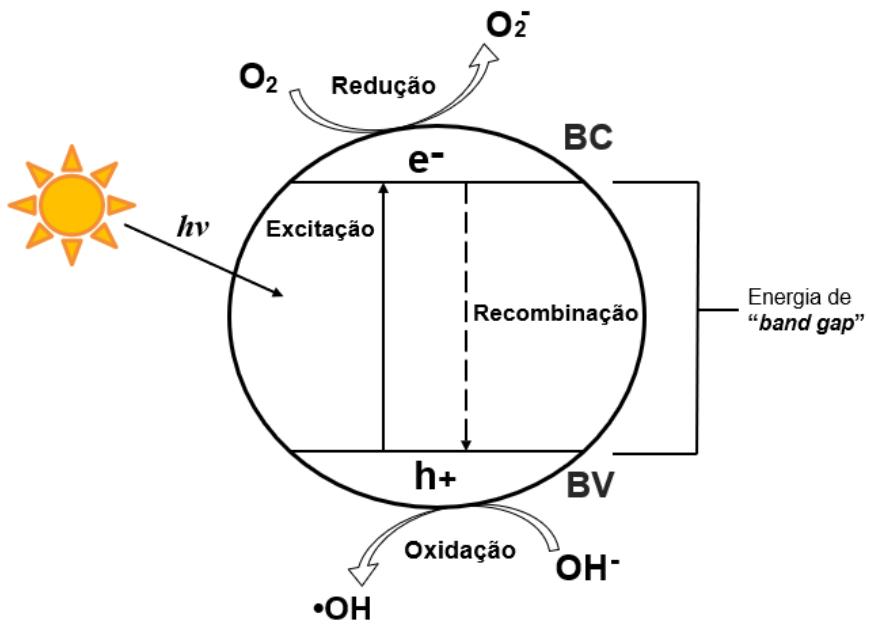


Figura 2 - Esquema ilustrativo da fotocatálise heterogênea. Fonte: Autora (2023).

Todas as reações de degradação photocatalítica no sistema heterogêneo ocorrem na superfície do material, sendo que inicialmente os poluentes são adsorvidos à superfície dos catalisadores e, posteriormente oxidados, sendo assim, a utilização de materiais semicondutores torna-se imprescindível para a maior degradação do contaminante. Paralelo a isso, a aplicação de materiais de baixo custo, eficientes e com resposta à luz torna-se necessário para o desenvolvimento sustentável. Os óxidos de ferro, por exemplo, são considerados biodegradáveis e não tóxicos. Ainda, os catalisadores baseados em ferro, possibilitam a reciclagem no material (KIM; KAN, 2015).

### 3.4 Fotocatalisadores

Na fotocatálise, deve-se considerar a utilização de fotocatalisadores com propriedades altamente estáveis e com baixo consumo energético. Por isso, a comunidade científica se concentra na investigação de materiais com base em semicondutores tradicionais, como metais e semimetais. Em atividade photocatalítica, os semicondutores são naturalmente excitados pela luz solar, tornando-se, então, um tópico ativo no processo (LI, K. et al., 2021).

Os fotocatalisadores elevam a capacidade de absorção de energia dos átomos, propiciando a transferência do portador de carga e elevando a taxa de separação da água através da luz. Em geral, os complexos metais possuem com alto valor comercial, limitando a utilização

em uma escala maior. Visto isso, o bom desempenho de um fotocatalisador não considera apenas a atividade catalítica, mas também seu rendimento e custo (YANG *et al.*, 2019).

Em 1972, Fujishima e Honda utilizaram o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) como semicondutor em atividade fotocatalítica, constatando a separação da água sob irradiação de luz. Devido seu alto poder oxidante, resistência à corrosão, insolubilidade em água e não toxicidade, o  $TiO_2$  tem sido alvo de investigação na fotocatálise associado ou não a outros materiais. No decorrer dos anos, outros compostos fotocatalíticos foram desenvolvidos, como  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $SnO_2$ , porém, de forma individual, a reação superficial não é tão rápida devido a pequena faixa de absorção de luz, tornando-se um empecilho no processo (WEI *et al.*, 2021).

Alguns semicondutores apresentaram algumas desvantagens na degradação de contaminantes orgânicos, tais como, atraso na recombinação de elétron/lacuna, que reduz o rendimento quântico do processo; a diminuição da adsorção de luz visível que restringe a aplicação em recursos tecnológicos e a pequena cobertura de superfícies de catalisadores que também compromete a taxa de degradação (ZHU; ZHOU, 2019). No caso do  $TiO_2$ , sua eficiência é limitada, pois possui uma *band gap* de 3,2 eV representando apenas de 3-5% de irradiação UV, o que dificulta o processo de degradação e fortalece a busca a novos fotocatalisadores mais eficientes.

Comumente, as propriedades fotocatalíticas de um semicondutor eficiente, depende de suas estruturas eletrônicas únicas, consistindo em uma banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). O semicondutor pode ser fotoquimicamente excitado para a BC, originando uma lacuna positiva na BV, sob irradiação de luz solar sendo adequadas com a energia dos fôtons incidentes, iguais ou maiores que as do semicondutor bandgap. Ou seja, ao associar-se um condutor a um semicondutor, considera-se um fluxo do semicondutor (maior função de trabalho) para o condutor (menor função de trabalho), excedendo cargas negativas no condutor e positivas no semicondutor, impedindo que os elétrons migrem para o semicondutor, favorecendo a fotodegradação já que a lacuna originada permanece vazia (LI, X. *et al.*, 2016; LI, X. *et al.*, 2018).

Neste contexto, devido a sua grande área superficial, boa condutividade, alta capacidade de aceitação de elétrons, função de trabalho e propriedades superficiais químicas e físicas, o grafeno e óxido de grafeno, mostraram-se promissores na fotocatálise com alta capacidade de absorção de luz, elevada resistência mecânica e excelente estabilidade (QIAN; ZHANG; PANG, 2021).

Dessa maneira, a reciclagem de catalisadores magnéticos é uma das principais vantagens dos nanocompósitos de grafeno e materiais similares, devido seu amplo campo

magnético e possibilidade de aproveitamento do material (CAO *et al.*, 2019). Huang *et al.*, (2019), sintetizaram ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) com óxido de grafeno reduzido, e constataram que, embora a dimensão da partícula de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  tenha sido gradualmente reduzida, a combinação desses materiais elevou a adsorção de luz visível e seu desempenho não foi significativamente alterado após 8 ciclos.

### 3.5 Grafeno e seus derivados

O grafeno é estruturalmente composto por átomos de carbono  $\text{sp}^2$  ligados de forma hexagonal em rede tipo favo-de-mel que formam uma folha única bidimensional (Figura 3) (AL KAUSOR; CHAKRABORTTY, 2021). Sua espessura atômica com grande área superficial dobrável, elevada mobilidade de portadores de corrente e transmitância de camada única próxima a 98%, torna-o um material inovador com aplicabilidade em vários campos, como na eletrônica, óptica, supercapacitores fotônicos, biosensorização, ciências biomédicas ou aeroespaciais e também na purificação de água residuais (SINGH *et al.*, 2020; LI, N. *et al.*, 2021).

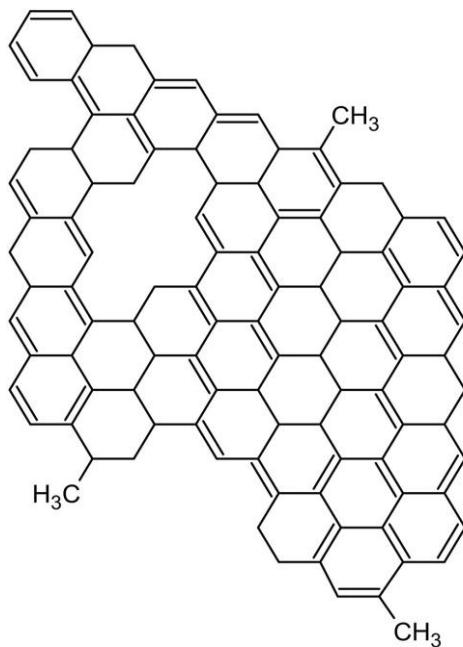


Figura 3 - Estrutura do grafeno. Fonte: Adaptado de Larsson *et al.*, (2021).

Apesar de revolucionador, o grafeno puro possui alto valor comercial devido à falta de técnicas hábeis de produção. Além disso, o óxido de grafeno reduzido (OGR) e óxido de grafeno (OG) podem ser produzidos por métodos eficazes e economicamente viáveis que

permitem a produção em maior quantidade (ALI *et al.*, 2019). Atualmente, a derivação do produto na forma de OGR é a técnica mais indicada e simplificada para produção de nanofolhas de grafeno, mesmo que a qualidade do material seja afetada quando comparada a técnicas mais complexas (UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016; YIN *et al.*, 2015).

O OG apresentado na Figura 4, é obtido pela esfoliação do óxido de grafite, composto por átomos de carbono modificados por grupos contendo oxigênio que, proporcionam a formação de sítios ativos pela introdução de novos grupos funcionais, aumentando a capacidade de separação em soluções aquosas e as atividades reativas, sem transferência de poluição. Este material possui ótimas características adsorventes para efeito de tratamento de efluentes, sendo largamente utilizado em processos que integrem conservação de energia e catálise em campos magnéticos, além de remover vários contaminantes simultaneamente devido aos seus grupos funcionais (LIU *et al.*, 2020).

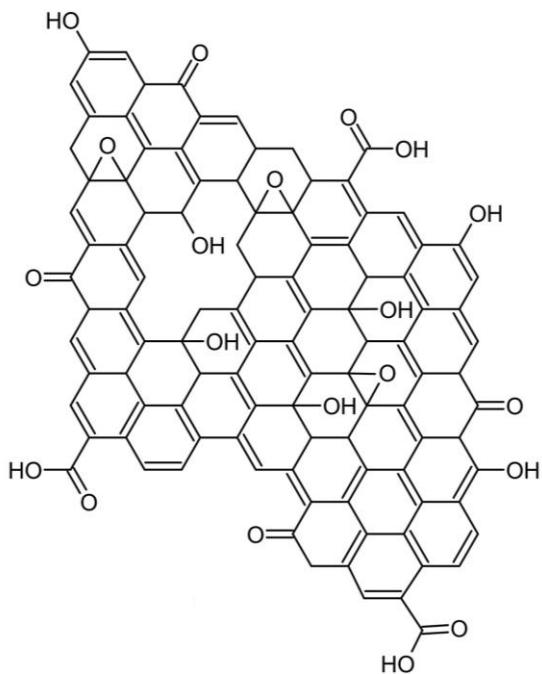


Figura 4 - Estrutura do óxido de grafeno. Fonte: Adaptado de Larsson *et al.*, (2021).

Dentre as técnicas de sintetização do OG, a mais utilizada é a descrita por Hummers e Offeman (HUMMERS; OFFEMAN, 1957; YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016). Esse método tem recebido cada vez mais atenção da comunidade científica por ser consideravelmente seguro e com rápidas etapas de operação, tornando-o uma opção economicamente viável para a produção em maior escala (GUO *et al.*, 2019). Na execução, o óxido de grafite é submetido a expansão térmica por agentes de redução e, em seguida, transforma-se em OG. Já o OGR (Figura 5), é conseguido pela redução do OG, através de

metodologias de recozimento térmico, hidrotérmico e de reações químicas (ZHAO; LIU; LI, 2015). Apesar de imperfeito e com capacidades condutivas reduzidas quando comparados ao grafeno puro, o OGR, possui propriedades eletro, fotocatalíticas e características de sorção mais complexas que o OG, que o permite ser empregado para o tratamento de água com um baixo custo aplicado em atividades fotocatalíticas (ALI *et al.*, 2019).

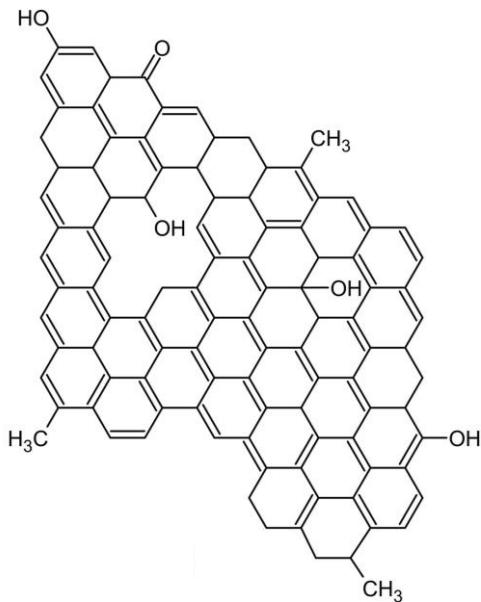


Figura 5 - Estrutura do óxido de grafeno reduzido. Fonte: Adaptado de Larsson *et al.*, (2021).

A eficiência da fotocatálise relaciona-se diretamente com a rapidez de resposta à luz do photocatalisador e a recombinação elétrons-lacuna no processo, por conseguinte, aspectos como as propriedades interfaciais e eletrônicas do material, composição química e proporção física, são importantes parâmetros para que a fotoreação do catalisador seja satisfatória. Deste modo, a combinação de materiais a base de grafeno com semicondutores, é considerada uma prática promissora a fim de aperfeiçoar a atividade fotocatalítica mantendo o processo estável (Graphene-based heterojunction photocatalystsLI *et al.*, 2018a).

### 3.6 Nanopartículas magnéticas no tratamento de água

Os poluentes encontrados na água provenientes do acúmulo de atividades industriais e antrópicas são geralmente compostos por íons de metal pesado. Esses, não são biodegradáveis e podem impactar negativamente plantas, animais e a saúde humana. Logo, materiais à base de grafeno estão sendo amplamente desenvolvidos para remoção adsorptiva em atividade

fotocatalítica desses poluentes em soluções aquosas, permitindo, ainda, a regeneração e reutilização do nanocompósito com a adição de eluentes a depender dos sinais de carga dos íons (WANG *et al.*, 2021). Posteriormente, o adsorvente originário do grafeno, pode ser utilizado em novos ciclos, já que sua eficiência não é significativamente alterada.

Neste cenário, os nanomateriais à base de grafeno apresentam uma ampla gama de aplicações. A alta mobilidade do portador de carga, grande área de superfície, alta rigidez mecânica, alta propriedade térmica e óptica e sua natureza biocompatível, torna o grafeno e seus precursores candidatos plausíveis para serem utilizados em vários campos, especialmente para purificação de água (SINGH *et al.*, 2020).

Salienta-se ainda que, as propriedades magnéticas dos nanomateriais, os tornam excelentes adsorventes aplicados a fotocatálise para o tratamento de soluções aquosas contaminadas por, por exemplo, corantes. A busca por fotocatalisadores reutilizáveis e economicamente viáveis, faz dos nanocompósitos ótimos materiais por serem facilmente separados utilizando um campo magnético externo e, assim, reduzindo o tempo do ciclo de tratamento (FATIMAH; ZUNITA PRATIWI; PRIO WICAKSONO, 2020). Por isso, adsorventes com base magnética tem uma ampla aplicabilidade em processos de remediação ambiental (RAJABI *et al.*, 2016).

A revolução da nanotecnologia produz materiais a serem aplicados em diferentes setores industriais, como nanoadsorventes, nanofibras e nanofotocatalisadores. O desenvolvimento dessa primeira classe de nanoestruturas, vêm sendo utilizado na remoção de uma série de compostos perigosos presentes na água, com a meta de inovar o tratamento tradicional de água e esgoto (BAGHERI; JAFARI; EIKANI, 2021). Em contrapartida, a síntese de nanopartículas magnéticas em grande escala ainda é um desafio.

Atualmente, os nanomateriais carbonosos estão sendo utilizados acoplados ao fotocatalisador semicondutor para produzirem compósitos de alto desempenho. Os nanocompósitos podem atuar como reservatórios de elétrons para aceitar e transportar elétrons fotogenerados para uma rápida e eficiente transferência e separação de carga. Isso, pois, grande parte dos fotocatalisadores podem exibir baixo rendimento quântico e baixa taxa de utilização de luz visível e estabilidade. Por esse motivo, o grafeno tem sido visto como um material proveitoso para a futura geração de fotocatalisadores heterogêneos ou semicondutor composto, por exemplo com a utilização de ferritas (PUTRI *et al.*, 2015).

Os nanomateriais de ferritas e grafeno tem alto potencial de degradação de poluentes orgânicos em atividade fotocatalítica, pois além de se manterem quimicamente estáveis em diversas situações, as ferritas facilitam a separação na solução aquosa tratada, constatando,

ainda, que os nanomateriais semicondutores são eficazes mesmo em uma pequena concentração (ANJUM *et al.*, 2019).

Estudos recentes comprovaram a eficiência de nanocompósitos de óxido de grafeno e carvão ativado como excelentes materiais adsorventes de corantes catiônicos, como o azul de metileno. Nota-se que o composto potencializa a capacidade de adsorção em comparação aos componentes avaliados individualmente, promovendo maior degradação do azul de metileno por meio da interação eletrostática entre as moléculas do compósito e corante (BHATTACHARYYA *et al.*, 2021).

Titchou *et al.*, (2021) considera a combinação de materiais à base de carbono e catalisadores com metais de transição como uma alternativa para evitar a oxidação de radicais em sistemas homogêneos dos POA, por exemplo. Esses materiais reduzem a adição química do processo, o consumo de energia e a baixa estabilidade de materiais carbonáceos, atuando de forma eficiente na remoção de poluentes orgânicos. Do mesmo modo, catalisadores à base de metal e materiais de carbono, como carvões, também apresentam potencial de ativação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo que esse mecanismo de ativação é pela transferência de elétrons (WANG; WANG, 2020).

Várias estratégias têm sido empregadas para melhorar a eficiência e o desempenho das nanopartículas como fotocatalisadores, dentre elas destacamos o acoplamento do grafeno com outros nanomateriais, como óxidos semicondutores, aumentando sinergicamente a fotoeficiência das nanopartículas (LUCIANO *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2020).

Nessa perspectiva, componentes como carvão ativado, grafeno e óxidos de grafeno são preferíveis quando comparados a outros compósitos. Isso, pois, a remoção do adsorvente após a adsorção é um problema, e ainda maior se esse resíduo não for tratado quando direcionado para cursos d'água. Enfim, a funcionalidade de nanopartículas incorporadas a superfície do adsorvente facilita a separação sob o campo magnético e possibilita a reutilização do nanocompósito em novos ciclos (VINAYAGAM *et al.*, 2022).

### 3.7 Carvão ativado

O carvão ativado é considerado um catalisador e/ou suporte de catalisador revolucionário devido sua fase amorfa que possibilita a modificação estrutural interna de poros, altamente reativa e com características químicas mutáveis. Para obtenção de um carvão ativado com características superiores, é imprescindível que o insumo apresente baixo teor de cinzas e alto teor de carbono, além de baixo custo. Comumente, o material é exposto a temperaturas

acima de 800°, preservando as propriedades físico-químicas do carvão para que sua estabilidade térmica seja efetiva (NAJI; TYE, 2021).

Globalmente, o consumo de carvão ativado cresceu de forma significativa na utilização para tratamentos de efluentes industriais, visando a proteção ambiental. Porém, a regeneração do carvão ainda apresenta custo elevado, logo, faz-se necessário o emprego de materiais carbonosos disponíveis e com baixo custo para o rendimento do processo de tratamento de água. A aplicabilidade do carvão na remoção de corantes através da ligação química ou física sobre a superfície, também provou ser eficiente, isso, pois, a qualidade nas atividades do material inclui o volume, diâmetro e distribuição dos poros, influenciando o potencial absorutivo do carvão (ZHAO *et al.*, 2020).

Ahmad *et al.*, (2020), sintetizou carvão ativado de casca de ovo para avaliar a atividade photocatalítica com irradiação UV para degradação do corante azul de metileno na água e, obtiveram uma taxa de eficiência máxima de 83%. Asencios, Lourenço e Carvalho (2020), utilizaram compósitos sintetizados à base de carvão ativado e TiO<sub>2</sub> para avaliar a atividade photocatalítica na remoção de fenol na água do mar e, obtiveram maior degradação com o compósito, do que o TiO<sub>2</sub> de forma individual. Segundo os autores, o carvão armazena uma maior quantidade de elétrons fotoexcitados, aumentando a vida útil dos mesmos e promovendo maior absorção de luz. Por esse motivo, é muito bem aceito em atividades photocatalíticas.

O carvão ativado animal, constitui-se de um material granular ou em pó, formado pela queima de resíduos ósseos de animais, podendo ser de origem bovina, suína, ovina ou peixes. Tais materiais podem ser reutilizados como solventes de origem orgânica capazes de eliminar poluentes de soluções aquosas. Esse material pode ser considerado uma tecnologia limpa por ser biodegradável, economicamente viável, acessível e possuir alta capacidade de adsorção de contaminantes no tratamento de efluentes (PRABU *et al.*, 2022).

A produção e consumo de carne no Brasil aumentou consideravelmente nos últimos anos, levando o país a ser um dos principais produtores e exportadores mundiais de produtos de origem animal, podendo compreender aves, bovinos e suínos, crescimento esse, que é proporcional a população humana e investimentos em industrialização (USDA, 2022). Esse consumo exacerbado gera resíduos ósseos que são comumente utilizados para fabricação de rações, por exemplo. Estudos indicam que a principal composição óssea, a hidroxiapatita, vem ganhando cada vez mais espaço em campos como produção de fármacos, na biomedicina e, especialmente, no tratamento de água (KALITA; DAS; DHAR, 2022).

Neste contexto, utiliza-se o resíduo da indústria pecuária, o osso bovino, como matéria-prima para a produção de carvão ativado. O produto é classificado obtendo apenas as partes

mais rígidas dos ossos, sendo um controle necessário para se obter um carvão de alta qualidade e alta resistência mecânica, mantendo propriedades máximas de porosidade e adsorção (BONECHAR, 2021).

O carvão ativado de osso bovino é obtido pelo processo de ativação física à elevadas temperaturas, sob condições controladas, proporcionando uma alta área superficial, formada por poros distribuídos uniformemente. Sua principal característica é a grande área superficial interna desenvolvida durante a ativação, formada por milhares de poros, classificados em meso e macroporos. O carvão de osso difere-se dos carvões ativados convencionais, pois, apresenta cerca de 70-75% de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) e apenas, cerca de 9-11% de carbono. Desta forma, exibe eficiência de adsorção excepcional, sendo amplamente utilizado em processos de purificação, descolorização, recuperação e remoção de odores, com alta eficiência e baixo custo (NIGRI *et al.*, 2017).

A hidroxiapatita de cálcio é um fosfato de cálcio com semelhança química e estrutural com constituintes inorgânicos dos ossos e dentes de vertebrados. O material possui características biocompatíveis, alta área superficial e baixa solubilidade em água, podendo ser largamente utilizado quando suportado no carregamento de inúmeros catalisadores devido suas características compatíveis com o ambiente e sua disponibilidade economicamente acessível. A depender da aplicação, sua morfologia, bem como as propriedades químicas do material, podem ser ajustadas de acordo com diversas técnicas sintéticas, além da possibilidade de utilização como catalisador próprio ou suporte (KALITA; DAS; DHAR, 2022; LV *et al.*, 2019).

Considerando o exposto, acrescenta-se também um atributo único à hidroxiapatita, que é a capacidade de aceitação de muitas substâncias aniônicas e catiônicas por meio de sua estrutura de acomodação. Por isso, muitas estratégias alternativas à sua aplicação fotocatalítica tem sido investigadas para fins de remediação ambiental tratando diferentes contaminantes, podendo ser utilizado HAP pura ou sintetizada (ROCHA *et al.*, 2022). Brazón *et al.*, (2016), afirma que as propriedades fotocatalíticas de hidroxiapatita ficam ainda mais evidentes ao serem combinadas com óxidos devido a interação e efeito sinérgico entre os componentes.

As estações de tratamento de água comumente adicionam carvão ativado em pó em seus processos convencionais de tratamento a fim de melhorar a remoção de micropoluentes. Esse material possui estrutura porosa bem distribuída, no entanto, são utilizados geralmente em processos descontínuos com dosagens variadas. A grande desvantagem do carvão em pó é que ele é facilmente agregado e deve ser removido eficientemente em processos subsequentes de coagulação, floculação, sedimentação e filtração após determinado tempo de contato para evitar a liberação de poluentes adsorvidos na água (HUANG *et al.*, 2020).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Etileno glicol ( $C_2H_6O_2$ , Nuclear, 99%); cloreto de ferro ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , Biotec, 97%); cloreto de manganês ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ , Biotec, 98%); acetato de sódio ( $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$ , Biotec, 99%); etanol ( $CH_3CH_2OH$ , Biotec, 98%); água deionizada.; grafite em pó (Biotec, 100%); persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ , Biotec); pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ , Êxodo Científica, 995%); ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , Química Moderna, 98%); permanganato de potássio ( $KMnO_4$ , Biotec, 99%); peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , Synth, 30%); ácido clorídrico ( $HCl$ , Alphagec, 37%); azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , All Chemistry do Brasil Ltda), foram adquiridos com padrão analítico e foram utilizados sem descontaminação adicional. O Carvão pulverizado (CP) (0,180 - 0,045 mm) e carvão granular (CG) (0,71 – 0,18 mm) foram fornecidos por empresa especializada em produção de carvão de osso.

A caracterização granulométrica do CG e CP e suas propriedades estão apresentados na Figura 6 e Quadro 1, respectivamente, a seguir.

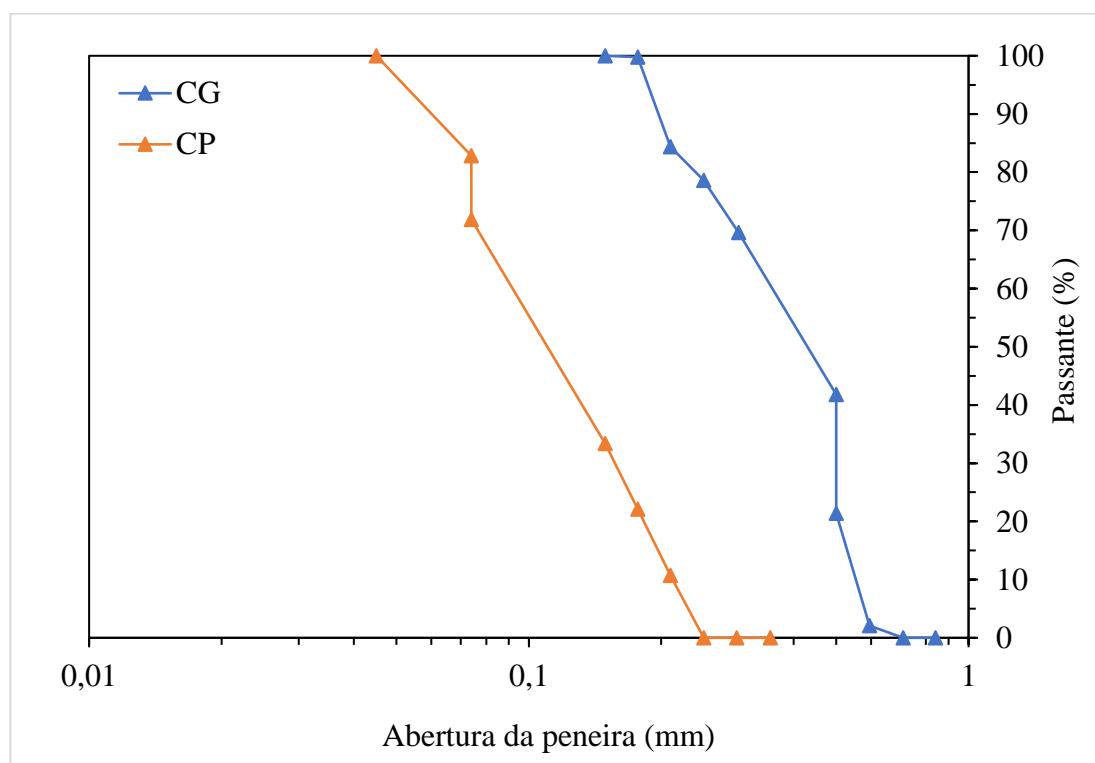


Figura 6 – Análise de granulometria do Carvão granular (CG) e Carvão pulverizado (CP). Fonte: Adaptado de Bonechar (2023).

Quadro 1 – Propriedades do carvão ativado de osso bovino.

<b>Propriedade</b>	<b>Especificação</b>
Carbono	9 – 11%
Cinza solúvel em ácido	< 3%
Cinza insolúvel	0,7 %
Fosfato tricálcico (hidroxiapatita)	70 – 76%
Carbonato de cálcio	7 – 9%
Sulfato de cálcio	0,1 – 0,2%
pH	8,5 – 9,5
Área superficial específica total (BET N <sup>2</sup> )	120 m <sup>2</sup> /g
Área superficial de carbono	50 m <sup>2</sup> /g
Ferro	< 0,3%
Tamanho de poro	7,5 – 60.000 nm
Volume de poro	0,225 cm <sup>2</sup> /g
Umidade	< 5%
Densidade aparente	0,60 – 0,70 cm <sup>2</sup> /g
Dureza	> 80
Aspecto	Sólido granulado e em pó
Odor	Inodoro

Fonte: Adaptado de Bonechar (2023).

#### 4.2 Síntese do grafeno

Sintetizou-se o grafeno pelo método Hummers modificado (HUMMERS, W. S.; OFFEMAN; E., 1957; UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016).

Inicialmente, realizou-se a pré-oxidação e oxidação do grafite. Em um balão 250 mL, adicionou-se 5 g de grafite em pó, 2,5 g de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 18 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mantidos sob agitação a 80 °C por 5 h. Posteriormente, filtrou-se o grafite pré-oxidado e o mesmo foi seco a 60 °C por 12h. Para a oxidação do grafeno, dissolveu-se 1 g de grafite pré-oxidado em 23 mL de ácido sulfúrico em constante agitação. Ainda com o material em agitação, adicionou-se lentamente 3 g de KMnO<sub>4</sub> e manteve-se por 2h a 35 °C. Passado o determinado tempo, adicionou-se a solução 140 mL de água deionizada e 2,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O material, então, foi lavado com HCl e colocado para decantação por 48h. Finalmente, o material resultante foi

lavado com água deionizada e centrifugada (3700 rpm) por 15 minutos, por três vezes. Retirou-se o material sobrenadante e o mesmo foi seco em estufa por 60 °C por 12h, obtendo, assim, o OG.

#### 4.3 Síntese dos photocatalisadores

Na Figura 7, a metodologia que foi utilizada neste trabalho está representada esquematicamente. A metodologia aplicada foi guiado por trabalhos anteriores (FERREIRA *et al.*, 2022; LUCIANO *et al.*, 2020).

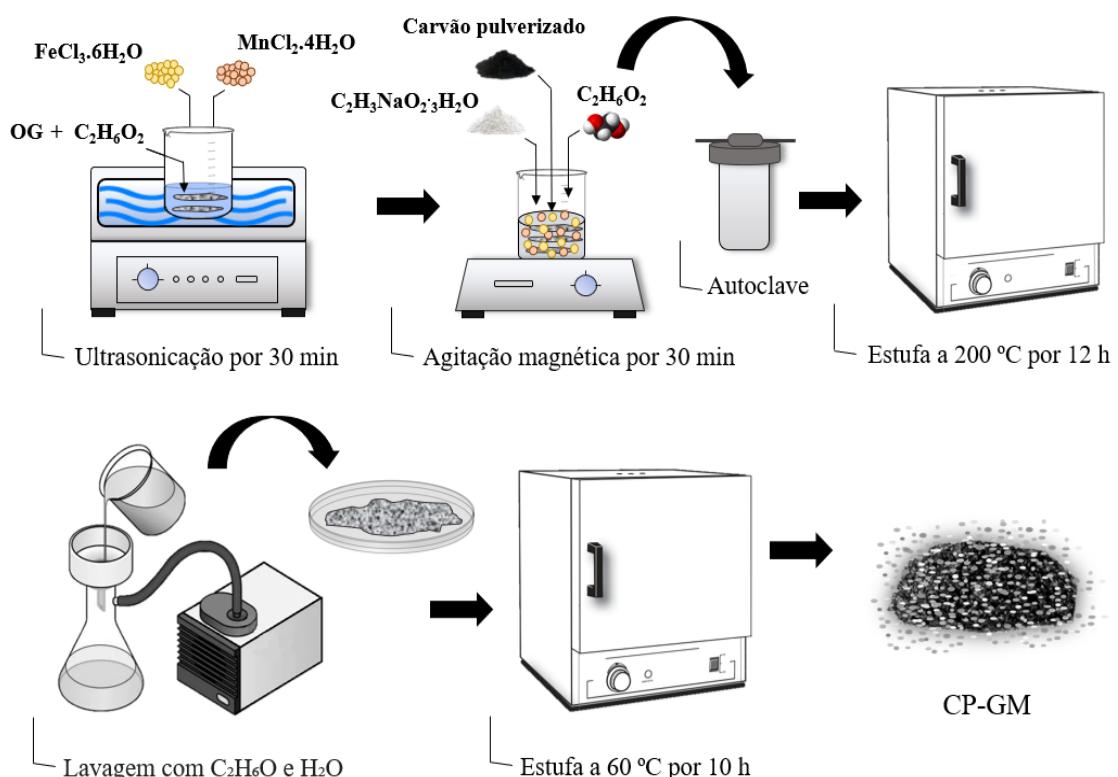


Figura 7 – Esquema representativo da síntese do CP-GM. Fonte: Autora (2022).

Dissolveu-se 1 g de grafeno em uma solução de etileno glicol, 1 g de cloreto de ferro e 0,376 g de cloreto de manganês. A mistura foi submetida a ultrasonicação por aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se 3 g de acetato de sódio, 15 g de carvão ativado de osso bovino pulverizado e 40 mL de etileno glicol, mantidos a agitação magnética por 30 min. Em seguida, a mistura foi levada para autoclave de aço inox com cápsula interna em teflon à 200°C durante 10 horas. O compósito então, foi lavado com 100 mL de etanol e 2 L de água deionizada e, posteriormente, seco em estufa à 60°C por 12 h. O resultante desse processo, é o

fotocatalisador magnético de grafeno e ferrita de manganês suportado em carvão ativado de osso bovino (CP-GM). A fim de comparação na eficiência de degradação do corante utilizado, sintetizou-se, ainda, os fotocalizadores CP-OGR, CP-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, OGR-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, OGR e OG.

#### 4.4 Caracterização dos compósitos sintetizados

Os materiais fotocatalisadores desenvolvidos no presente trabalho foram caracterizados por diferentes técnicas instrumentais avançadas. As morfologias superficiais dos materiais foram verificadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio e microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando o microscópio Shimadzu SS-550 – Scanning Electron Microscope e o microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-1230, onde as imagens foram registradas e armazenadas em arquivo digital. A determinação dos grupos funcionais presentes nos fotocatalisadores desenvolvidos foi realizada por meio da análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), utilizando o espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21, onde as amostras foram maceradas com brometo de potássio (KBr) e posteriormente prensadas a fim de formar discos/pastilhas para que a leitura fosse realizada.

A análise de potencial zeta foi realizada para verificar a carga superficial dos fotocatalisadores, o ponto isoeletônico e o efeito do pH no comportamento das cargas superficiais para auxiliar na determinação do pH ótimo de adsorção de AM. O pH das soluções foram ajustados utilizando-se soluções de NaOH e HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. As análises foram medidas em diferentes faixas de pH utilizando o equipamento Delsa NanoTM C Beckman Coulter. O Ponto de carga zero (PZC) das amostras foram avaliadas pelo método de adição de sal (NaCl). Neste método, foram dispersos 20 mg de nanocompósito em doze conjuntos de diferentes soluções de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (20 mL). Ajustou-se um valor de pH inicial de 1 a 12 variando adequadamente a quantidade de NaOH (0,01 mol L<sup>-1</sup>) e HCl (0,01 mol L<sup>-1</sup>), em duplicata. As soluções foram agitadas a 100 rpm por 24 horas utilizando a incubadora agitadora modelo Lucadema à 25°C. Após as 24 horas, as amostras foram filtradas e, mediu-se os valores finais de pH por meio do pHmetro digital microprocessado da marca Gehaka modelo PG18000. O gráfico foi traçado entre o pH inicial e a média de pH final ( $\Delta$ pH). Identificou-se o PCZ correspondente à faixa em que a  $\Delta$ pH final mantém-se constante, independentemente do pH inicial. Sendo assim, a superfície do fotocatalisador porta-se como uma solução tampão.

A análise de difração de raio-X foi realizada com o objetivo de identificar a estrutura e orientação cristalina do nanocompósito determinando, assim, a pureza dos materiais

preparados. Para isto, utilizou-se o Difratômetro de Raio-X, DRX (Bruker, Modelo Advanced D8) localizado no Complexo Central de Apoio à pesquisa da UEM (COMCAP/UEM), com  $2\theta$  variando de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ),  $2^\circ/\text{min}$  na varredura, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas de DRX foram interpretados utilizando o banco de dados PDF (Powder diffraction file) do ICDD (The International Centre for Diffraction Data), baseando-se na literatura de artigos relevantes. Utilizou-se a equação de Debye-Scherrer (Equação 10) para estimar o tamanho médio cristalino dos fotocatalisadores.

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (10)$$

Onde, D é o diâmetro das nanopartículas, K é a constante do formato de cristalito sendo 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do anodo de cobre,  $\beta$  é a largura à meia altura do pico,  $\theta$  é o ângulo em que se encontra o pico.

#### 4.5 Medições analíticas

A concentração de AM foi determinada aferindo-se a absorbância no comprimento de onda característico de 664 nm na região visível usando um espectrofotômetro UV/vis. A curva de calibração foi preparada usando uma solução padrão de 100 mg/L de AM. O gráfico de calibração de absorbância versus a concentração de AM mostrou uma variação linear até 20 mg/L. A quantidade de corante removido (q<sub>e</sub> em mg/g) foi calculada por meio da Equação 11:

$$\text{Eficiência de remoção} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (11)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial de AM, e  $C_t$  é a concentração instantânea de AM após adsorção e fotocatálise. Para quantificar as concentrações remanescentes de AM, as amostras foram filtradas para evitar que as partículas de fotocatalisador que permanecem suspensas interferissem nos resultados.

#### 4.6 Equilíbrio de adsorção

Experimentos preliminares de adsorção foram realizados para otimizar o tamanho das partículas. Esses experimentos foram conduzidos em batelada, em duplicita, variando o

tamanho de partícula, com o (CP) e (CG) e o nanocompósito CP-GM com 0,15 g/L e solução azul de metileno (AM) ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) a  $25^\circ\text{C}$ , em um agitador a 150 rpm. Aliquotas de 4 mL foram coletadas e aferidas durante todo experimento e, após 24 h as amostras foram retiradas e as concentrações remanescentes de AM foram determinadas, a fim de observar-se o equilíbrio de adsorção do CP, CG e CP-GM.

#### 4.7 Atividade fotocatalítica

O corante azul de metileno foi utilizado como parâmetro para comprovação da funcionalidade do mecanismo de reação do photocatalisador. A atividade fotocatalítica do nanocompósito de CP foi avaliada a partir da degradação de uma solução artificialmente contaminada de AM com uma concentração conhecida de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Inicialmente, 50 mg do catalisador foram dispersos em um bêquer com 200 mL dessa solução e mantida em constante agitação. A fim de se obter o equilíbrio de adsorção, as amostras permaneceram 40 minutos sem a presença de luz. Posteriormente, as soluções serão expostas a luz solar por 120 min de tempo de reação. Durante todo o processo, alíquotas de 4 mL foram coletadas em intervalos regulares de 20 mim. A intensidade da luz solar foi medida com o auxílio de um luxímetro digital Instrutemp, modelo ITLD260 ( $60 \times 10^3 \pm 1000 \text{ lux}$ ). Todas as experiências foram realizadas em triplicata afim de manter o percentual de erros abaixo de 5%.

A influência da dosagem do photocatalisador, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH foram analisados na degradação fotocatalítica do AM. Para se constatar as condições ótimas e avaliar a influência que cada parâmetro exerce na eficiência de degradação, a massa de catalisador que será utilizada (0,01g; 0,03g; 0,05g; 0,25g), o volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,1 mL; 0,5 mL; 1 mL) e o pH do meio (2; 7; 12) foram variáveis, ajustadas com soluções de NaOH ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) e HCl ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Em todos os ensaios adotou-se os mesmos procedimentos explícitos anteriormente. Após encontradas as condições ideias, o ensaio foi realizado sem a presença de luz a fim de analisar a influência da luz solar na eficiência de degradação fotocatalítica do AM comparando-se a eficiência do CP-GM com os photocatalisadores CP-OGR; CP-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; OGR- MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, OGR, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CP e sem a presença de photocatalisador.

#### 4.8 Reciclo

Para avaliar a reciclagem do nanocompósito, após a experiência de fotocatálise, realizou-se a separação magnética do photocatalisador, que foi lavado com água destilada, seco

à 80°C e reutilizado em uma nova fotocatálise para degradação de AM durante 10 ciclos consecutivos nas condições ótimas previamente definidas.

#### 4.9 Determinação do *bandgap* óptico

Para a realização da leitura de absorção na região do ultravioleta – visível por espectroscopia, utilizou-se o espectrofotômetro Agilent Car 60 UV-Vis. Analisou-se as amostras que foram medidas em modo contínuo, variando o comprimento de onda de 200 a 800 nm. O *band gap* do nanocompósito foi calculado utilizando o método de Tauc, expressa pela seguinte equação:

$$(\alpha h\nu)^Y = A (h\nu - Eg) \quad (12)$$

Tal método baseia-se na suposição do coeficiente de absorção dependente de energia, onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton incidente,  $A$  é a constante de proporcionalidade determinada pelo índice de refração, elétron e massas efetivas da lacuna, que para materiais amorfos é considerado  $A=1$ .  $Eg$  é a energia do *band gap* e o  $Y$  denota a natureza da transição eletrônica. Para a análise do nanocompósito, considerou-se  $Y = 2$ , sendo uma transição direta permitida (MERGEN; ARDA, 2020).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos compósitos sintetizados

#### 5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônico de transmissão (MET)

A Figura 8A apresenta a microscopia do carvão ativado pulverizado de osso bovino, que possui estrutura porosa bem distribuída, predominando médios e macroporos em efeito não uniforme. O processo de ativação do carvão de osso torna-se um fator importante pois aumenta a área superficial do material, favorecendo a formação de sítios ativos que, consequentemente, favorecem o processo de adsorção (LV *et al.*, 2019; NEOLAKA *et al.*, 2023).

A morfologia dos materiais apresentados nas Figuras 8B e 8C de CP-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CP-OGR, respectivamente, apresenta para a primeira citada, a aglomeração excessiva de nanopartículas com forma esférica de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aderidas a superfície do carvão ativado. Fato contrário constatado ao observar-se a morfologia do nanocompósito CP-GM (Figura 8D e 8E), já que, o OGR reduz de forma considerável a aglomeração de nanopartículas, podendo ser observado na Figura 8C as folhas de óxido de grafeno reduzido e o CP.

A Figura 8D apresenta o CP-GM, averiguando as nanopartículas de grafeno e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aderidas ao carvão de osso, que por sua vez, possui em sua composição, hidroxiapatita. Algethami *et al.*, (2022), sintetizou o nanocompósito de hidroxiapatita e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e, observou em diferentes ampliações, que as nanopartículas sintetizadas de hidroxiapatita apresentaram forma de arroz, juntamente com as nanopartículas redondas, fato este que foi possível identificar-se na Figura 8E. Ainda, de acordo com o autor, as partículas as nanopartículas apresentaram diâmetros de 500 nm e aproximadamente 200 nm, para hidroxiapatita e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente.

A partir da imagem de MET na Figura 8E, foi possível identificar cada material utilizado do nanocompósito CP-GM, além da boa distribuição de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, fato este, que se relaciona com a presença da nanofolha do grafeno, que age impedindo que as nanopartículas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> agreguem-se de forma exacerbada, proporcionando assim, uma maior área superficial do material sintetizado. Constatou-se a presença de hidroxiapatita no carvão pulverizado, em forma de cristais com morfologia cilíndrica, em forma de bastões com tamanhos variados (HARTATI *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2016).

A presença de aglomerados de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no grafeno confirmam aderência à superfície do material, ao seja, posteriormente acoplaram-se a superfície do carvão ativado de osso bovino. O mesmo observou-se em pesquisas anteriores Ferreira *et al.*, (2022) e Luciano *et al.*, (2020), que utilizaram como material suporte cinzas e areia, respectivamente.

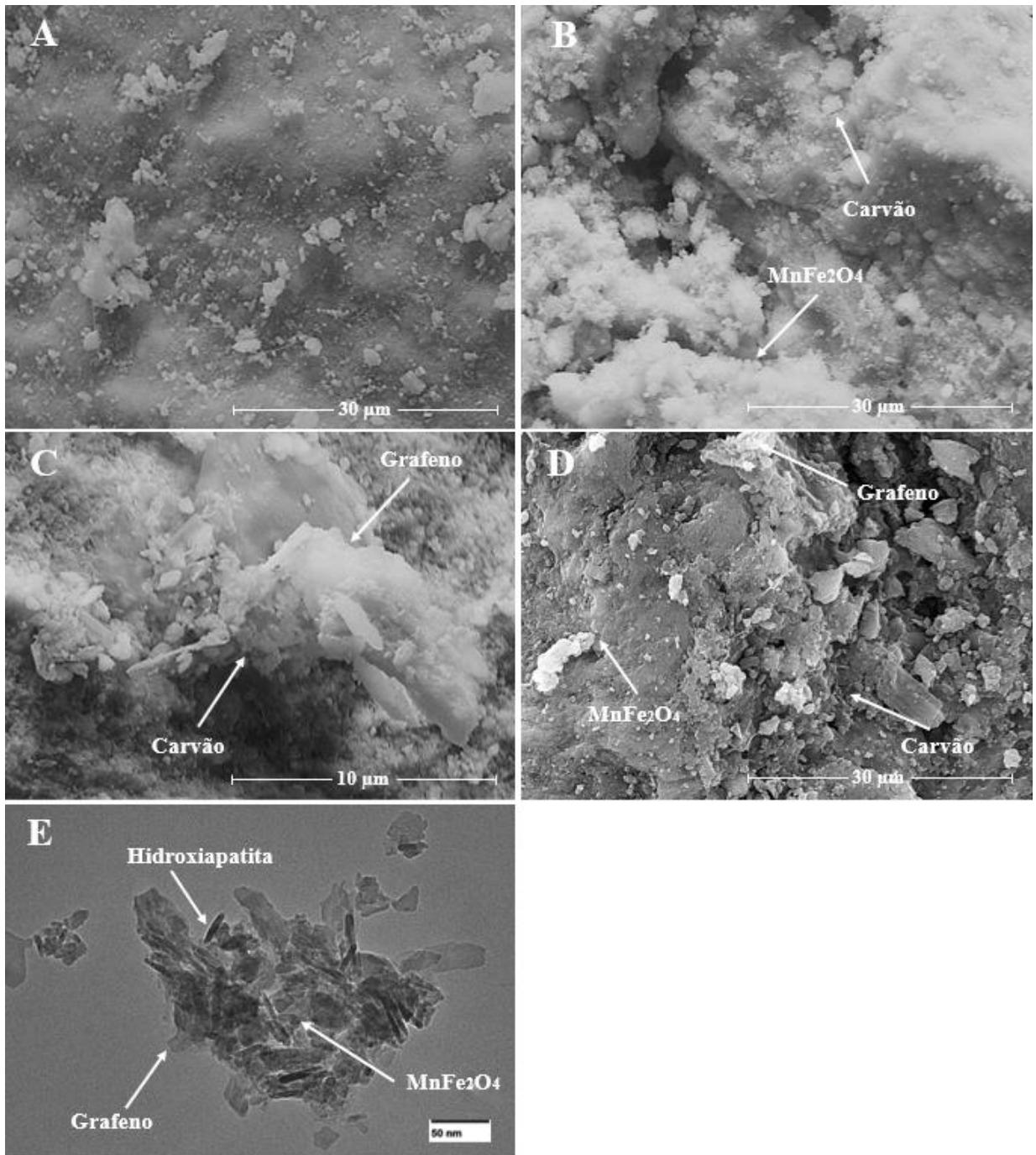


Figura 8 – Imagens de MEV das amostras de (A) Carvão pulverizado (CP), (B) Carvão pulverizado e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (CP- $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), (C) Carvão pulverizado e Óxido de grafeno reduzido (CP-OGR), (D) Grafeno e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  suportado em carvão pulverizado (CP-GM), e imagem de MET da amostra de (E) CP-GM.

### 5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 9, demonstra os espectros FTIR de CP-OGR, CP- $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , CP-GM, CP,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e OGR. Os picos de absorção mais evidentes entre 563 e 1050 representam grupos

fosfato. As bandas de absorção em  $563\text{ cm}^{-1}$  e  $607\text{ cm}^{-1}$  dos materiais CP-OGR, CP-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CP-GM e CP, demonstram características PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em função da ligação de O-P-O. Ainda, o conjunto de absorção em  $548\text{ cm}^{-1}$  para MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pura, atribuem-se ao alongamento das ligações de (Mn-O) produzidas de forma octaédrica. O pico em  $1029\text{ cm}^{-1}$  pode ser considerado como alongamento assimétrico do grupo fosfato, característico da hidroxiapatita e, grupos hidroxila ligados no metal superficial do óxido. Os picos fracos entre  $1393\text{ cm}^{-1}$  e  $1459\text{ cm}^{-1}$ , atribuem-se as bandas de absorção de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, representados a formação de íons carbonato, típicos compostos inorgânicos insolúveis em água (ALGETHAMI *et al.*, 2022; ROCHA *et al.*, 2005; UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016)

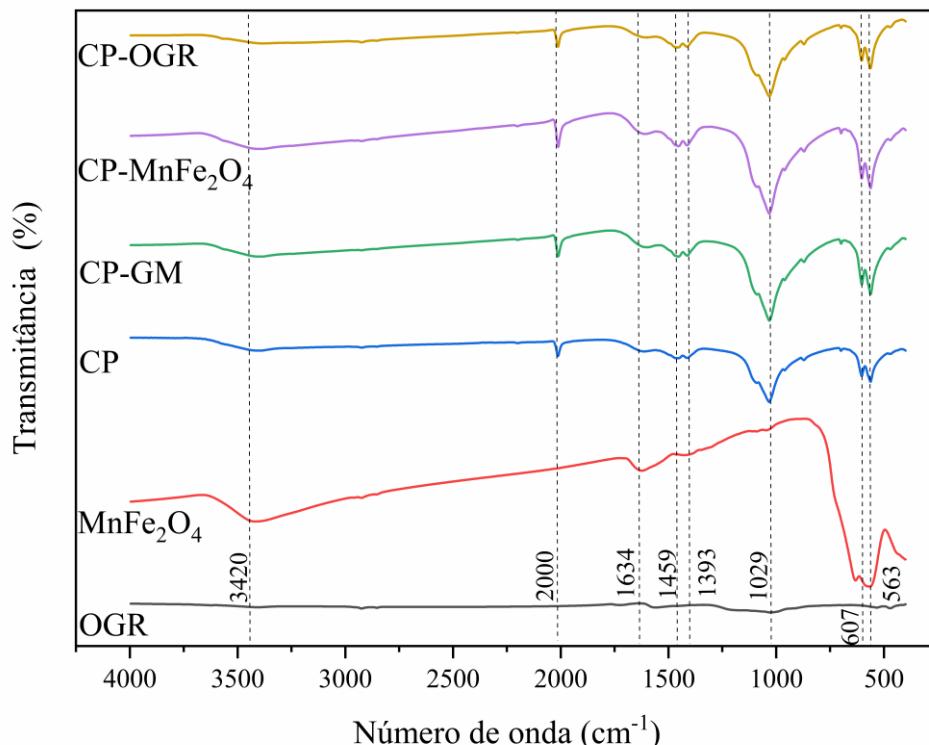


Figura 9 – Análise de FT-IR do Carvão pulverizado e Óxido de grafeno reduzido (CP-OGR), Carvão pulverizado e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CP-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Grafeno e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM), Carvão pulverizado (CP), Ferrita de manganês (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e Óxido de grafeno reduzido (OGR). Fonte: Autora (2023).

Estudos apontam bandas centradas em  $1459\text{ cm}^{-1}$  como evidência de apatita carbonatada do tipo AB, já que as substituições de carbonato em apatita, que forma dentes e ossos, podem ser classificadas em tipo A (em OH) e tipo B (em PO<sub>4</sub>), referente a ligações estruturais da molécula de hidroxiapatita (entre Ca e CO<sub>3</sub>). Normalmente, as bandas na região de 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos grupos HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que se sobrepõem aos grupos PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, tais características

relacionam-se com a excelente bioatividade do material presente no carvão de origem óssea (GIEROBA *et al.*, 2021; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ *et al.*, 2015; ROCHA *et al.*, 2005).

No comprimento de onda 3420 cm<sup>-1</sup> apresenta-se o grupo funcional de alongamento O-H com intensidade moderada, indicando, também vibração dos grupos OH<sup>-</sup>, características de redes de hidroxiapatita. Em 1634 cm<sup>-1</sup>, observa-se o grupo funcional de alongamento C=C hibridizado sp<sup>2</sup> com intensidade fraca, confirmando a presença do grafeno nos compósitos sintetizado. Ao analisarmos a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pura, pode-se atribuir o pico em 563 cm<sup>-1</sup> à formação de ligações metal-oxigênio em sítios octaédricos e tetraédricos, nesta ordem (MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ *et al.*, 2015; NEOLAKA *et al.*, 2023).

Nota-se que em todos os compostos com CP, o mesmo faz-se predominante já que sua proporção é maior no material sintetizado quando comparado com a proporção de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e OGR. Análises recentes apontam que o mecanismo photocatalítico do grupo PO<sub>3</sub><sup>-4</sup> exerce importante função na degradação de corantes, tais como, violeta cristal, vermelho congo e azul de metíleno (SATHIYAVIMAL; VASANTHARAJ; SHANMUGAVEL, 2020). A análise possibilitou a confirmação de que, a maioritário presente no nanocompósito é a Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>.

### 5.1.3 Potencial zeta e Ponto de carga zero

Nas Figuras 10 e 11, apresenta-se a análise da polaridade superficial em função do pH e o ponto de carga zero do nanocompósito CP-GM e CP, para análise do ponto isoelettrônico (PIE) dos materiais, a fim de comparação de diferentes metodologias para classificação do material e o comportamento superficial do nanocompósito sintetizado.

Observa-se que o PIE do CP-GM é aproximadamente em pH=6 indicando, assim, que em pH superior, os photocatalisadores carregam-se negativamente, chegando em até mV= -25. Para o material CAP, as análises indicam que as cargas carregam-se negativamente em pH acima de pH=2.

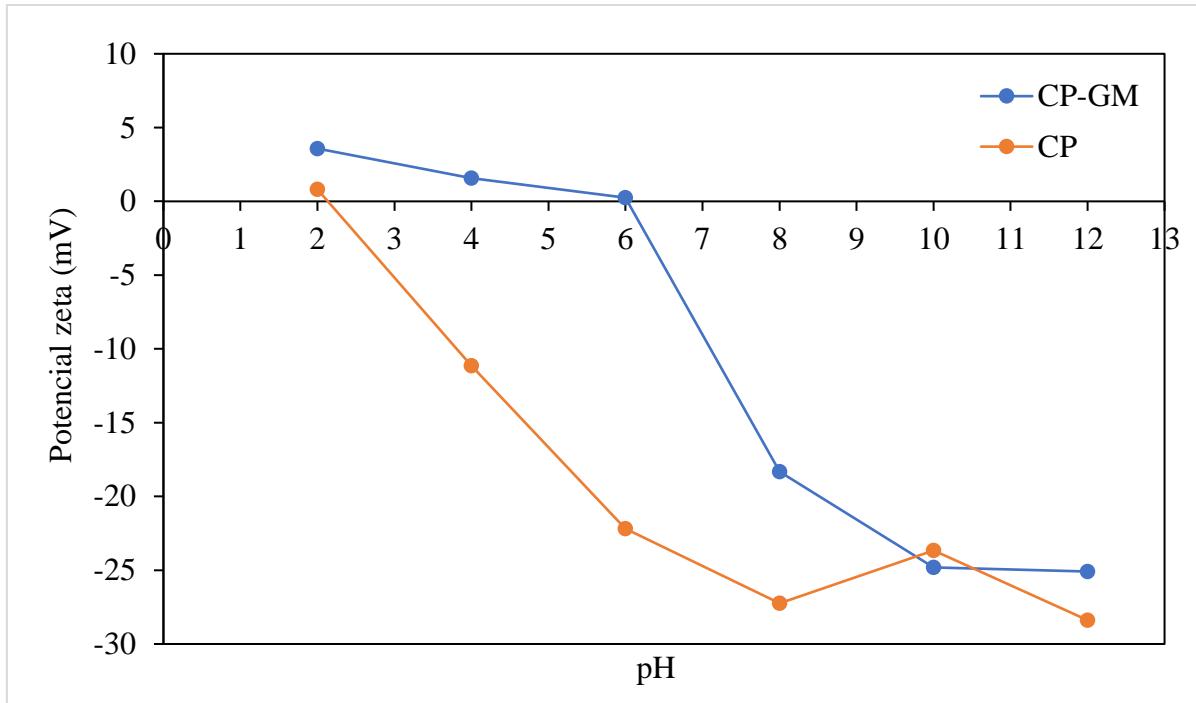


Figura 10 – Análise do potencial zeta de Grafeno e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  suportado em carvão pulverizado (CP-GM) e Carvão pulverizado (CP). Fonte: Autora (2023).

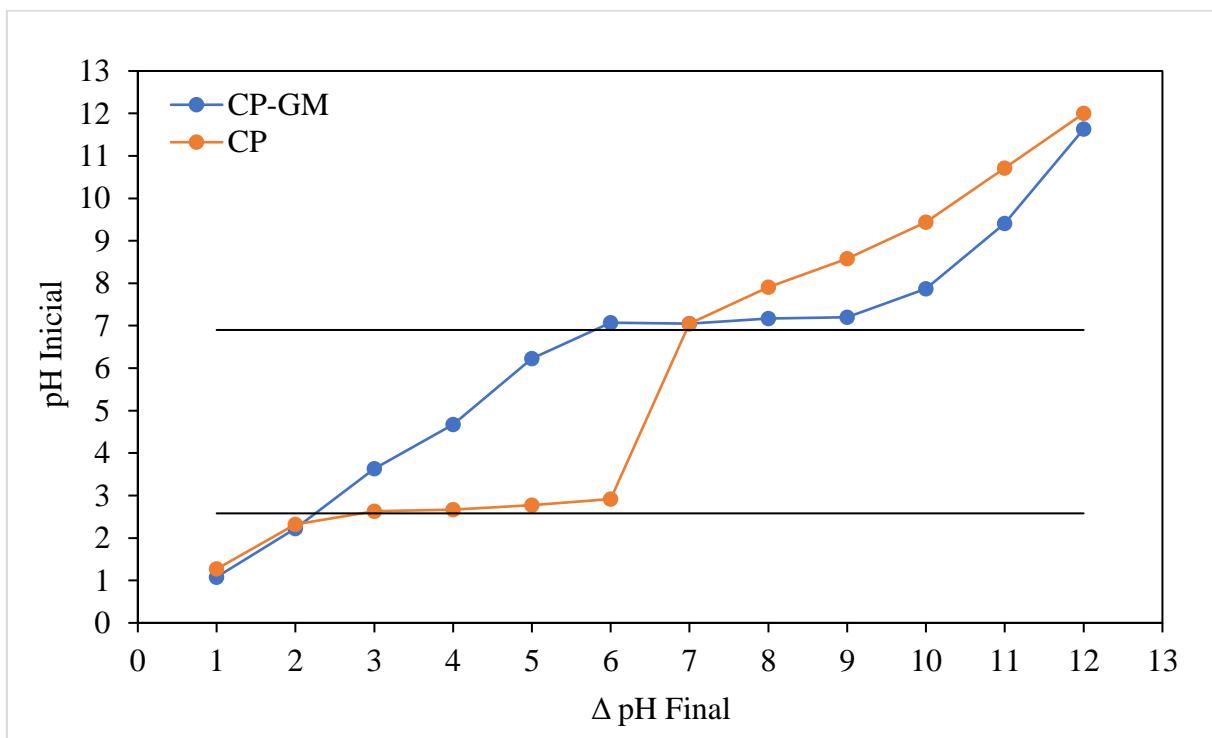


Figura 11 – Análise do ponto de carga zero de Grafeno e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  suportado em carvão pulverizado (CP-GM) e Carvão pulverizado (CP). Fonte: Autora (2023).

O PCZ é um dos fatores mais importantes para avaliar-se a eficiência de degradação de corantes e, pode ser identificado quando ocorre a nulidade do balanço entre cargas positivas e negativas. Observou-se que, para CP-GM e CP o  $PCZ_{CP-GM} = 6,9$  e  $PCZ_{CP} = 2,5$ , respectivamente. A superfície do material carrega-se positivamente em valores abaixo do PCZ e, negativamente em valores superiores ao PCZ, devido a composição do carvão de origem animal. Ravichandran *et al.*, (2023), explica que, em soluções com pH menor que o PCZ, acontece uma repulsão eletrostática entre o corante AM e a superfície do catalisador, fazendo com que haja uma limitação na absorção das moléculas de AM, reduzindo, assim, a eficiência de degradação. O mesmo ocorre de forma contrária, para pH maior que o PCZ, há uma força de atração interagindo entre a superfície do corante e do catalisador, fazendo com que o potencial de degradação também seja maior. Kalita, Das e Dhar, (2022), observaram tal interação eletrostática entre o corante catiônico e o catalisador que é carregado negativamente, onde a eficiência de remoção também foi reduzida显著mente em pH menor que o PCZ.

A presença de sítios hidroxila na superfície no nanocompósito indica uma das razões para melhor degradação do contaminante, principalmente ao passar da região ácida para básica. Tal fator também pode justificar a não utilização de  $H_2O_2$ , visto que em pH mais baixos, o  $\bullet OH$  é capturado e o  $H_2O_2$  forma uma espécie de íon oxônio  $[H_3O_2]^+$  que, devido sua alta estabilidade, a taxa de autodecomposição do  $H_2O_2$  aumenta, reduzindo assim o potencial oxidativo de  $\bullet OH$  (KALITA; DAS; DHAR, 2022).

#### 5.1.4 Difração de raio-X

Utilizou-se a equação de Debye-Scherrer para estimar-se o tamanho médio cristalino dos photocatalisadores (UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016).

A  $MnFe_2O_4$  e  $MnFe_2O_4$ -OGR apresentaram em média cerca de 23,38 nm e 16,1 nm respectivamente. Tais valores aproximados também foram constados posteriormente por Arango-González *et al.*, (2022). Observou-se entre CP e CP-GM, uma redução no tamanho médio cristalino, de 42,35 nm para 35,501 nm, nessa ordem. Tal redução pode estar relacionada devido a presença da ferrita de manganês e OGR, dispersando e evitando a agregação das nanopartículas de  $MnFe_2O_4$ , por meio dos seus grupos funcionais de oxigênio (LAI *et al.*, 2019).

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada pela análise de DRX apresentado na Figura 12. Identificou-se, os picos em  $2\theta = 17,50^\circ, 29,76^\circ, 35,15^\circ, 42,88^\circ, 53,09^\circ, 56,59^\circ, 62,13^\circ, 73,46^\circ$  ordenados em picos agudos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533), respectivamente, relativos aos planos cristalinos da estrutura de  $MnFe_2O_4$  indicando boa

cristalinidade. Constatou-se, também, o pico em  $2\theta = 26,41$ , ordenado no plano, o pico agudo (002), atribuído ao grafeno, o que confirma sua presença no nanocompósito CP-GM, indicando que após a síntese, o grafeno foi reduzido (ARANGO-GONZÁLEZ *et al.*, 2022; FERREIRA *et al.*, 2022; UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016).

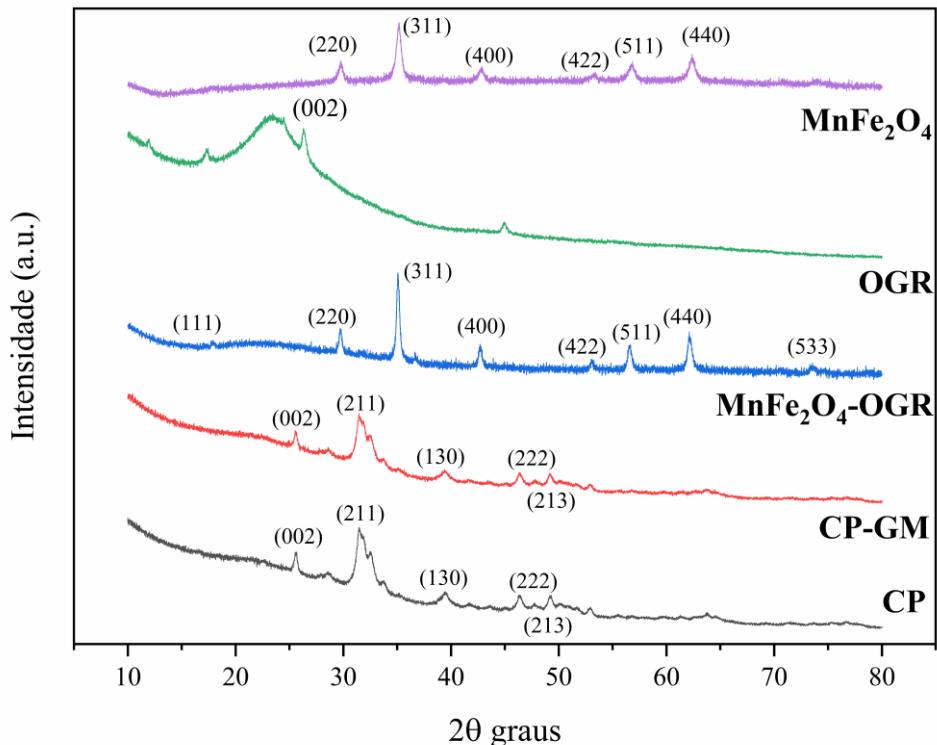


Figura 12 – Análise de difração de raio-X de Ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), Óxido de grafeno reduzido (OGR), Ferrita de manganês e óxido de grafeno reduzido ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -OGR), Grafeno e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  suportado em carvão pulverizado (CP-GM) e Carvão pulverizado (CP). Fonte: Autora (2023).

Picos típicos de hidroxiapatita foram identificados em  $2\theta = 25,53$ ,  $31,50^\circ$ ,  $39,38^\circ$  e  $46,38^\circ$ , indicados no plano cristalográfico como picos agudos (002), (211), (130) e (213), o que comprova que após a síntese e incorporação de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e grafeno, a cristalinidade da estrutura de hidroxiapatita permaneceu conservada, quando comparada CP e CP-GM. O índice de Miller também indica cristais de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) podendo ser identificados no pico  $2\theta=49,29^\circ$ , constatando-se (222), caracterizado fisicamente com fase de calcita e cristais de  $\text{CaCO}_3$  e estrutura cristalina romboédrica, devido a estrutura densa com a presença de microporos, confirmado as propriedades do carvão de osso apresentado anteriormente. Neolaka *et al.*, (2023), afirma que quanto maior o teor de cálcio, maior será a cristalinidade do material, indicando a conservação da estrutura do CP após a incorporação da  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e

grafeno (KALITA; DAS; DHAR, 2022; SATHIYAVIMAL; VASANTHARAJ; SHANMUGAVEL, 2020). Comumente, devido à alta concentração de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCO}_3$ , confere-se ao carvão utilizado uma característica alcalina, o que favorece processos de tratamento para efluentes ácidos.

## 5.2 Equilíbrio de adsorção

A fim de constatar-se o equilíbrio de absorção dos materiais CP, CG e CP-GM, realizou-se a cinética de adsorção, apresentado na Figura 13.

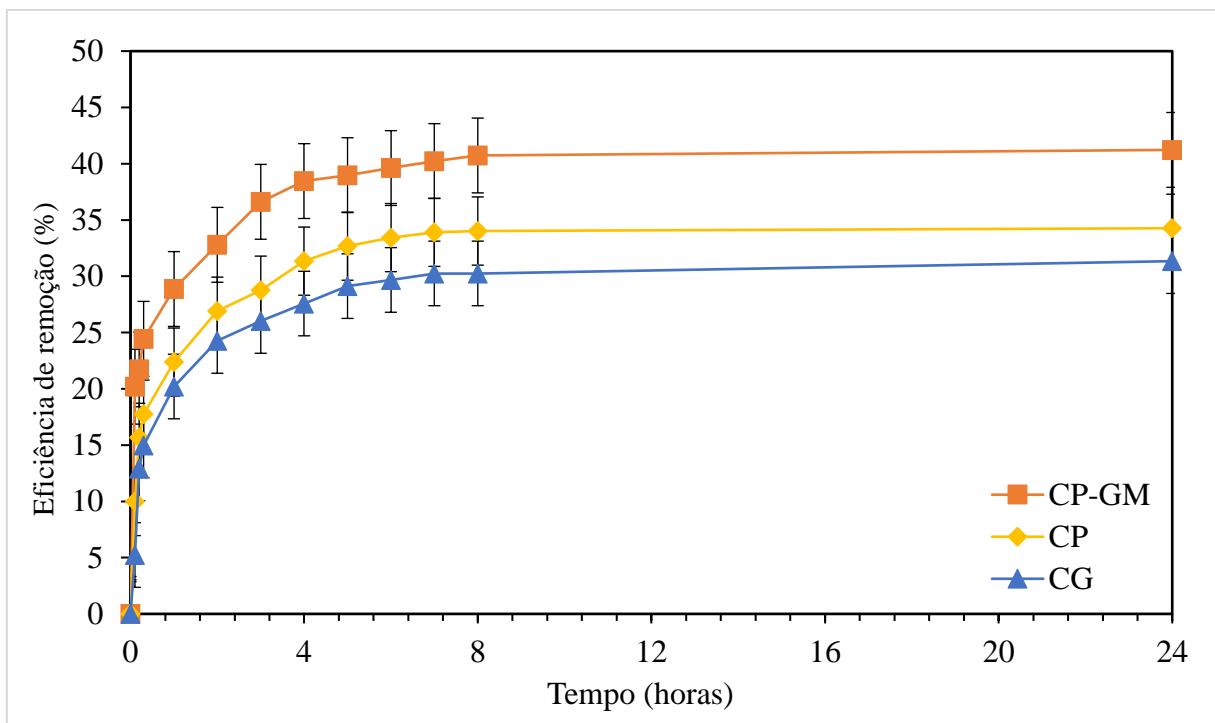


Figura 13 – Equilíbrio de adsorção do Carvão granular (CG), Carvão pulverizado (CP) e Grafeno magnético e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  suportado em carvão pulverizado (CP-GM); (200 mL de solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>; adsorvente: 0,15 g/L. Fonte: Autora (2023).

Observou-se que, após 24 horas o CG removeu cerca de 30%, e, atingiu o equilíbrio após 6 horas. O CP, apresentou a remoção de 34% e atingiu seu equilíbrio após 5 horas. Já o CP-GM, por sua vez, apresentou uma eficiência de descoloração de 41% ao final do experimento alcançando o equilíbrio de adsorção após 4h. Dessa forma, os resultados indicam que a incorporação de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e grafeno aumentaram a capacidade de adsorção do material. Passados 40 minutos iniciais, os adsorventes alcançaram cerca de 45%, 47% e 56% de seu potencial máximo de eficiência, para CG, CP e CP-GM. Tal aumento, também, pode ser observado após 2 horas, resultando em uma remoção de aproximadamente 25%, 27% e 38%,

que corresponde a cerca de 77%, 79% e 80% da eficiência máxima de adsorção (após 24h) para CG, CP e CP-GM.

Os resultados superiores do CP-GM comparados ao CP, pode ser justificado pois a relação entre superfície/volume, porosidade, afinidade, carga superficial, além de propriedades físicas e químicas do material podem influenciar a taxa de reação do adsorvente. Sabe-se que o grafeno e a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possuem boa compatibilidade e forte atração eletrostática, o que auxilia a dispersão rápida de, por exemplo, íons metálicos, desempenhando um importante papel no equilíbrio de adsorção (VERMA *et al.*, 2020). O carvão pulverizado é um resíduo industrial com alto poder adsorptivo e, a heteroestrutura do nanocompósito CP-GM, acopla MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e OGR ao carvão, potencializando sua eficiência de adsorção sem irradiação solar. Visto que o CP é um bom suporte de catalisador, justifica-se a utilização do material na fotocatálise, a fim de otimizar o processo de descoloração do AM, averiguando qual a influência da luz solar no sistema em seu potencial máximo de remoção após 120 minutos, para assim, agregar valor ao resíduo da indústria.

### 5.3 Atividade Fotocatalítica

#### 5.3.1 Dosagem do fotocatalisador

O ensaio preliminar de dosagem foi realizado a fim de analisar o potencial de degradação fotocatalítica do material como critério para as condições posteriores. A Figura 14 apresenta a remoção em diferentes concentrações de nanocompósito CP-GM. Observou-se que os experimentos com 0,05 g/L mg e 0,15 g/L apresentaram eficiência de remoção de aproximadamente 34% e 55%, respectivamente. Já o potencial de remoção de 0,25 g/L e 1,25 g/L foram, aproximadamente 85%, valor muito superior quando comparados às menores concentrações.

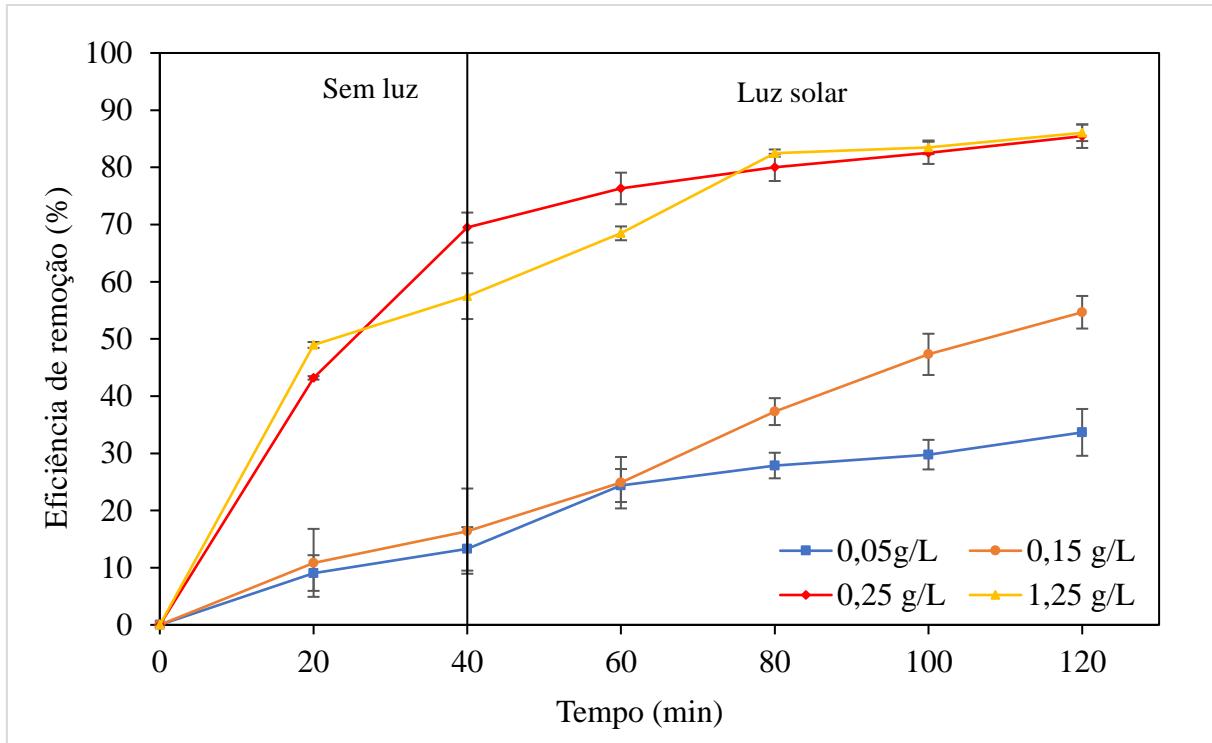


Figura 14 – Eficiência de descoloração do azul de metileno com diferentes dosagens do photocatalisador Grafeno e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM) (200 mL de solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>; photocatalisador: 0,05 g/L - 1,25 g/L; Intensidade de irradiação solar: 100–170 W/m<sup>2</sup>). Fonte: Autora (2023).

Ata *et al.*, (2021), cita que elevando a quantidade de catalisador, aumenta-se a presença de sítios ativos e geração de radicais que favorecem o processo de degradação do contaminante. Porém, quando o acréscimo na dosagem de catalisador é excessivo, pode-se ocasionar a aglomeração do mesmo, fazendo com que a absorção de luz e a eficiência de descoloração também seja reduzida, devido a perda de área superficial e a baixa penetração de luz solar. Sendo assim, ao analisar-se a utilização de 0,25 g/L e 1,25 g/L, constatou-se que a eficiência de remoção foi muito próxima, de 85% para 86%, sendo um aumento desprezível levando em conta que a quantidade de nanocompósito utilizado foi 5 vezes maior que 0,25 g/L. Optou-se, então, pela utilização de 0,25 g/L como condição ótima de dosagem de photocatalisador (AOUDJ; DROUCHE; KHELIFA, 2019).

### 5.3.2 Dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Realizou-se o teste de dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a fim de avaliar o comportamento fotocatalítico do nanocompósito (Figura 15).

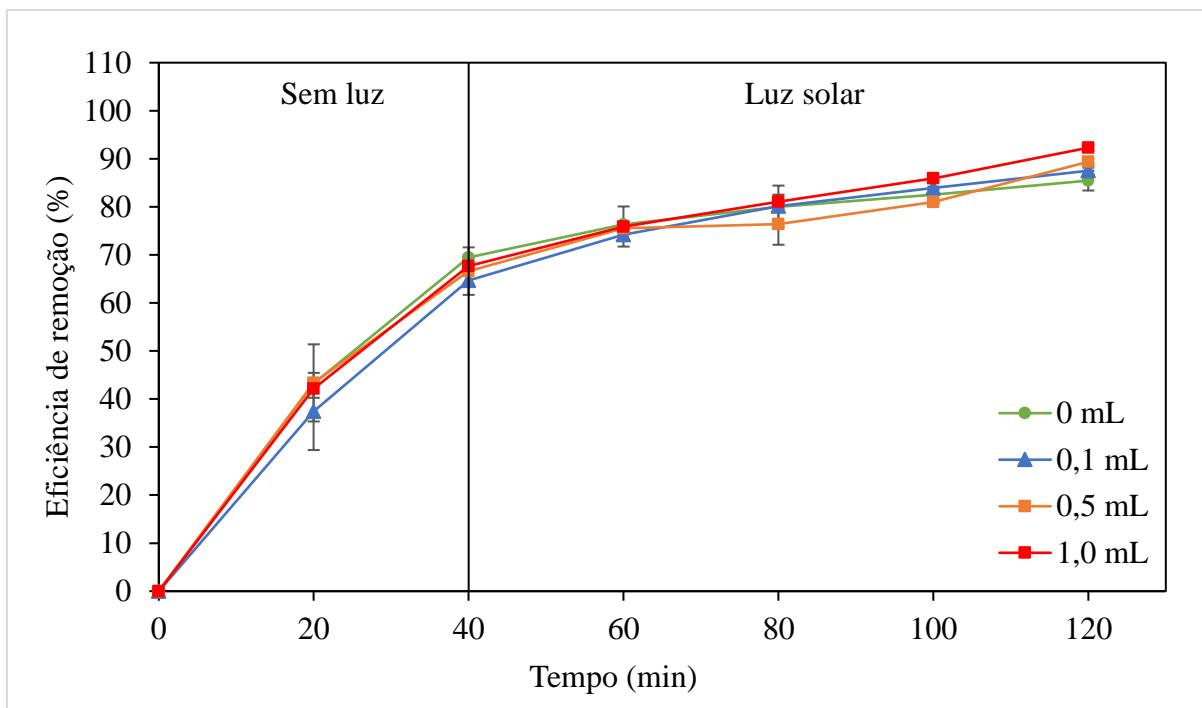


Figura 15 – Dosagem do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Eficiência da descoloração do azul de metileno (200 mL de solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>;  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 0 - 1,0 mL; photocatalisador Grafeno e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  suportado em carvão pulverizado (CP-GM): 0,25 g/L; de irradiação solar: 100–170 W/m<sup>2</sup>). Fonte: Autora (2023).

Comumente, a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta a disponibilidade de radicais hidroxila na reação e, consequentemente, a degradação do corante AM através da desmetilação seguido pelo ataque e quebra das espécies radicais ao anel aromático do corante (DIN *et al.*, 2021). Porém, nota-se que a utilização de 0,1 mL e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultaram em uma eficiência de remoção de 87,5%, 89,37% respectivamente. Já adicionando 1,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obteve-se 92,31% de remoção. Tal ocorrência também foi constatada por Lai *et al.*, (2019), Wang *et al.*, (2019) e Ferreira *et al.*, (2022), destacando que o acréscimo de oxidante pode gerar  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual sem a presença de sítios ativos na reação, ocorrendo então, uma espécie de competição com o AM pelos radicais hidroxila. Apesar do aumento na degradação do AM, tais resultados não são tão consideráveis, visto que utilizando apenas o nanocompósito CP-GM, atingiu-se cerca de 85%.

Analizando os dados obtidos, optou-se por utilizar apenas o photocatalisador magnético, sem adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  já que a maior proporção utilizada do oxidante, não atingiu um acréscimo de 10% quando comparado com apenas o nanocompósito CP-GM. Visto que a reação não apresentou fotodegradação satisfatória, com a excessiva adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,0 mL), suspeita-se que o mesmo agiu capturando os  $\text{OH}^\bullet$  já que uma das vias de degradação Fenton é a reação redox de decomposição do reagente catalisada por  $\text{Fe}^{3+}$ , além do que, utilizando o oxidante

químico, pode haver-se a formação do radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), que possui um potencial de redução menor do que o radical hidroxila (AOUDJ; DROUICHE; KHELIFA, 2019).

As características semicondutoras do CP-GM também dispensam a utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2$  devido ao processo caracterizar-se por fotocatálise heterogênea. O photocatalisador magnético absorve os fótons de luz solar, recombina os elétrons e promovendo a descoloração do corante. Com sua excelente estabilidade e considerável área superficial, o CP-GM, pode agir elevando a vida útil dos portadores de carga fotogerados, auxiliando o processo photocatalítico e, por consequência, estabelecer um processo mais limpo e sustentável (HERRMANN, 2010; KEFENI; MAMBA, 2020).

### 5.3.3 Condições reacionais

A Figura 16 apresenta a análise de descoloração do AM em diferentes condições de luz,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e photocatalisador. Observa-se que a condição que mais favoreceu a degradação do corante foi com o sistema de CP-GM e luz solar, enquanto a utilização do photocatalisador sem a presença de luz ocasionou uma remoção de cerca de 62,7%. Isso comprova que o CP-GM, exerce importante função adsorptiva na solução, porém a presença de luz favorece ainda mais o desempenho photocatalítico do material (LV *et al.*, 2019).

Com e sem a presença de luz, observou-se uma remoção de cerca de 21,0% e 2,2%, comprovando, então, que a presença de luz no sistema auxilia a descoloração do AM. Por outro lado, sem a presença de irradiação, o resultado foi insignificante após 120 minutos, fato esse, também observado por Alburaih *et al.*, (2022). Embora o photocatalisador seja eficiente, a incidência de luz no sistema complementa o processo de descoloração. Na ausência de catalisadores, compromete-se a produção de elétron-lacuna e, consequentemente a formação de radicais para degradação, o que atrasa a descoloração do sistema (ATA *et al.*, 2021; KUMARI *et al.*, 2022).

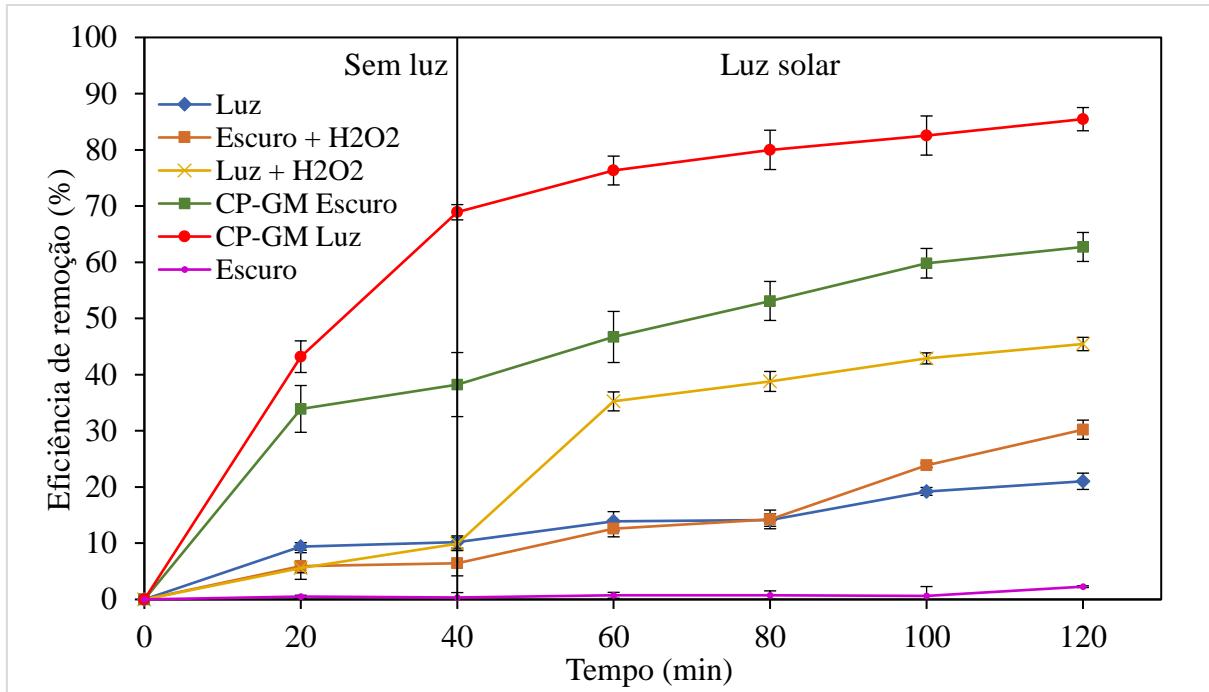


Figura 16 – Eficiência da descoloração do azul de metíleno em diferentes condições de luz (200 mL de solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,5 mL; photocatalisador Grafeno e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado: 0,25 g/L; irradiação solar: 100–170 W/m<sup>2</sup>), em diferentes condições. Fonte: Autora (2023).

Utilizou-se 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a fim de avaliar a performance de descoloração com e sem a presença de luz. A remoção foi de cerca de 30,3% e 45,45% para a adição do oxidante no escuro e ao ser submetido à luz solar, respectivamente. Mesmo com a atuação do oxidante, sem a presença do nanocompósito CP-GM, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permanece com um número reduzido de sítios ativos para formação de radicais e, consequentemente, a descoloração também é menor (FERREIRA *et al.*, 2022). Apesar de sua disponibilidade e frequente emprego, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, muitas vezes requer da utilização em grande proporção, o que pode propiciar a contaminação secundária em um sistema de oxidação avançada, a depender do catalisador de ativação (XU *et al.*, 2022).

Como citado anteriormente, o mecanismo da fotocatálise heterogênea em semicondutores, como é o caso do CP-GM, baseia-se na ativação do photocatalisador com a incidência de luz no sistema, que ocorre quando a energia incidente é maior que o *band gap* na superfície do catalisador. Fato esse que potencializa o processo de descoloração do AM, já que os primeiros 40 minutos iniciais, ocorre apenas a adsorção do contaminante, além do que, a presença de materiais híbridos como semicondutores, como OG e OGR, também melhora o processo photocatalítico. Nesse processo não há a transferência de poluição, já que o

contaminante é oxidado e convertido  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e outros intermediários (KARIM; KRISHNAN; SHRIWASTAV, 2022; MONDAL *et al.*, 2021)

### 5.3.4 Tipo de photocatalisador

A eficiência de remoção do corante foi avaliada utilizando diferentes photocatalisadores, a fim de comparar a influência de cada um deles com o nanocompósito sintetizado CP-GM, nas mesmas condições de luz, corante AM e luz solar (Figura 17).

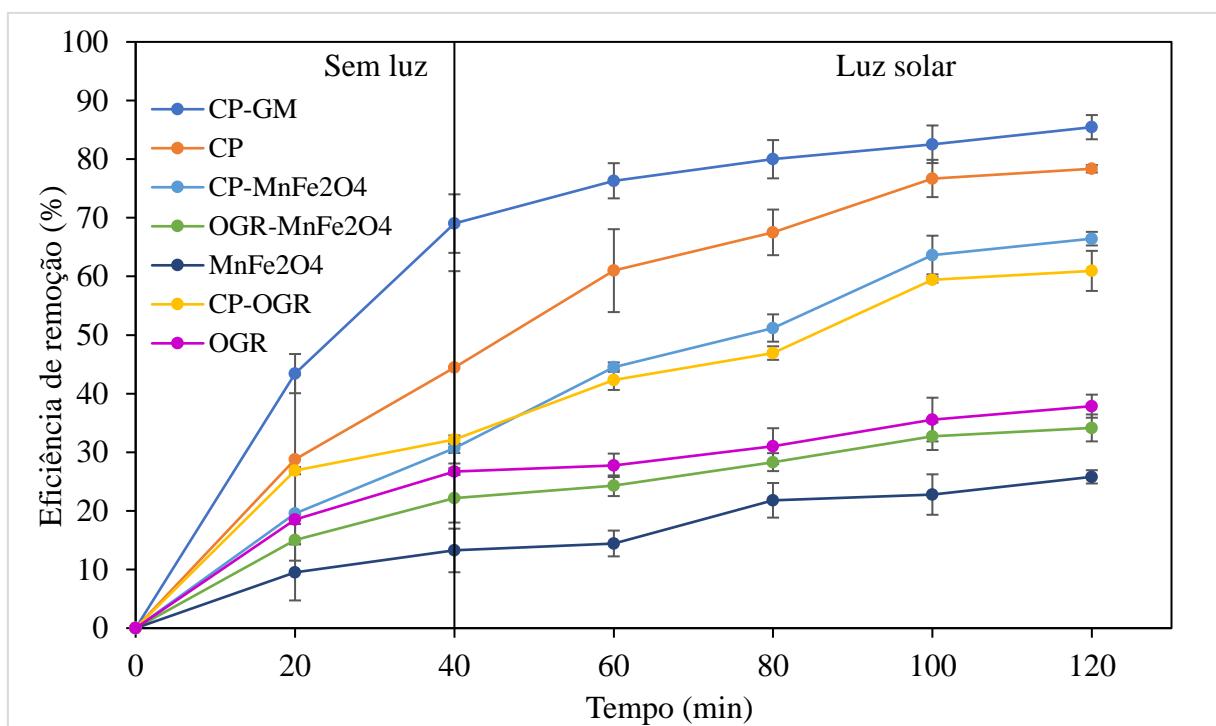


Figura 17 – Eficiência da descoloração do azul de metileno com diferentes photocatalisadores (200 mL de solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>; photocatalisador: Grafeno e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM); Carvão pulverizado e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CP-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); Óxido de grafeno reduzido (OGR); Ferrita de manganês (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); Carvão pulverizado (CP); Carvão pulverizado e Óxido de grafeno reduzido (CP-OGR) e Óxido de grafeno e Ferrita de manganês (OGR-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): 0,25 g/L; irradiação solar: 100–160 W/m<sup>2</sup>). Fonte: Autora (2023).

Inicialmente, nota-se, que as amostras compostas por CP se apresentaram mais eficientes em relação aos outros materiais. O CP e CP-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> alcançaram uma eficiência de degradação de aproximadamente 78,3% e 66,4%, respectivamente. Suspeita-se que o material virgem (CP) pode ter tido seus poros obstruídos pela MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pois, a utilização da nanopartícula reduz o *band gap* do material, favorecendo a recombinação na superfície da heteroestrutura e a absorção de luz, o que deveria ter aumentado a eficiência de remoção (ALGETHAMI *et al.*, 2022). Apesar do OGR atuar como capturador de elétrons e intensificar

a eficácia do semicondutor, sua associação com MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentou descoloração de AM de cerca de 37,9%, um resultado inferior ao esperado, situação também constatada por Ferreira *et al.*, (2022). Notou-se, na análise experimental que os photocatalisadores puros, OGR e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, acarretaram o aumento da turbidez das amostras, comprometendo a absorção de luz pela dificuldade de penetração dos fótons que, ocasionalmente, afetam a descoloração do contaminante.

A MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pura apresentou cerca de 25,8% de descoloração de AM. Este fato pode relacionar-se com aglomeração das partículas, além da limitação da taxa de recombinação dos elétrons-lacuna nos ciclos Fe<sup>3+</sup>/Mn<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, o que reduz a área de contato com os poluentes orgânicos e desfavorece o processo de fotodegradação, além da turbidez das amostras, que atrapalham a passagem e absorção da luz solar no complexo. A MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> desempenha um importante papel de recuperação magnética do photocatalisador e, sua acoplagem em materiais como o grafeno, promovem o ajuste na recombinação de elétrons, evitando o consumo excessivo e a taxa de oxidação do material, além de evitar a aglomeração das partículas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (SHI *et al.*, 2022).

O nanocompósito CP-GM, mostrou-se o mais eficiente na descoloração do corante, atingindo cerca de 85,5%, superando, assim, o CP puro (78,4%). A sinergia e o potencial photocatalítico do carvão, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e OGR atuaram em conjunto favorecendo a descoloração contínua do AM, propiciando o ajuste nas condições de degradação do contaminante. As nanopartículas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> atuam na superfície do OGR, facilitando a separação e transferência de elétrons e lacuna da amostra e, assim a oxidação do AM (WEI *et al.*, 2020). Hartati *et al.*, (2022), constatou que o Ca<sup>2+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> são os principais compostos responsáveis pela adsorção superficial, otimizando ainda mais a degradação do AM. (BONECHAR, 2023). A hidroxiapatita, o composto presente em maior quantidade no carvão de osso utilizado, é um excelente adsorvente e age na troca iônica dos grupos carboxílicos e cátions (-COOH) e cálcio (Ca<sup>2+</sup>) concentrando suas moléculas na superfície do material, demonstrando boa interação em proteínas enzimáticas.

### 5.3.5 Efeito do pH

Em sequência, a Figura 18 demonstra a eficiência de fotodegradação do AM em diferentes condições de pH, do ácido ao básico. Apesar do pH influenciar positiva ou negativamente o processo de descoloração, a origem e interação do photocatalisador com a substância contaminante também pode interferir no processo photocatalítico. As análises

demonstraram que em pH básico, a degradação do contaminante foi de aproximadamente 97,1%, superior quando comparado em pH neutro e ácido, com remoção de cerca de 85,5% e 78,2%, respectivamente. Bin *et al.*, (2022), constatou que o nanocompósito de hidroxiapatita, também apresentou melhor potencial de degradação em pH neutro e alcalino, sendo que em meio ácido a degradação foi consideravelmente menor.

Vale ressaltar que, aos 40 minutos iniciais, a adsorção do nanocompósito em pH=12 não foi tão satisfatória quanto em pH=7, porém, após as amostras serem submetidas a luz solar, nota-se que em meio básico, o nanocompósito apresentou importante resultado de descoloração. A alta eficiência do nanocompósito em neutro e alcalino pode ser atribuído devido à carga superficial negativa, onde seu PIE carrega-se negativamente em pH superior a 7, o que, consequentemente, favorece a degradação de contaminantes catiônicos, como é o caso do AM. Toda via, em meio alcalino, o NaOH, pode auxiliar a produção de O<sub>2</sub>, que, por conseguinte, pode reagir com h+ dando origem a •O<sup>2-</sup>, potencializando o poder fotocatalítico, podendo não estar relacionado com o somente com o potencial do nanocompósito CP-GM (FERREIRA *et al.*, 2022).

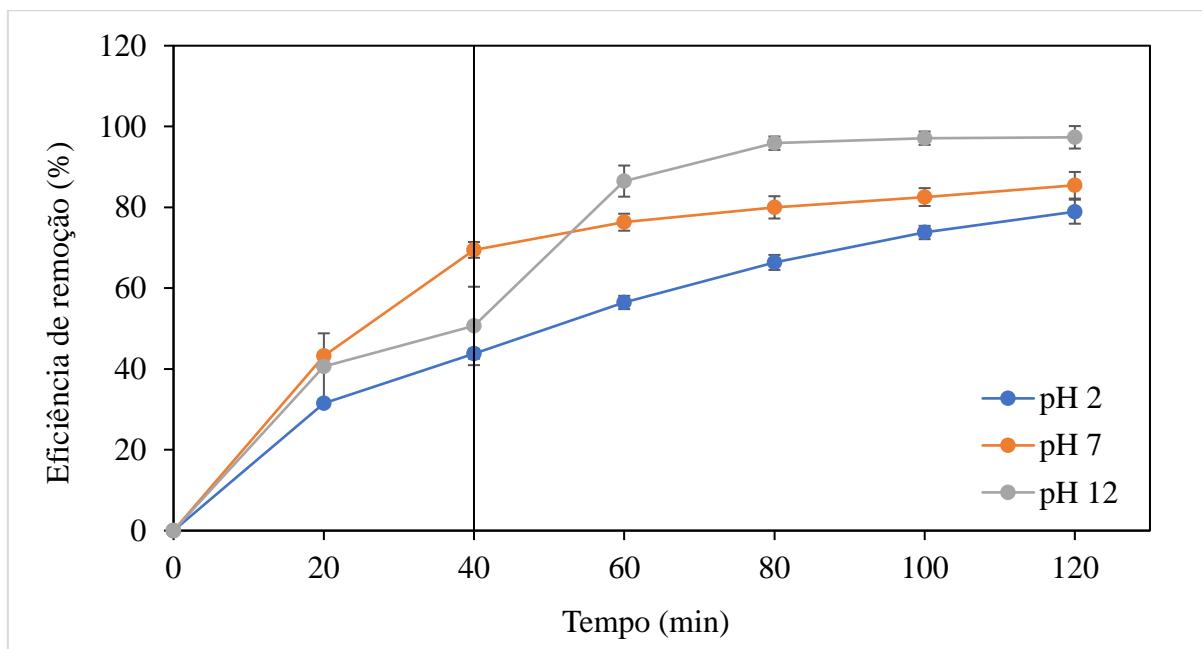


Figura 18 – Eficiência da descoloração do azul de metíleno em diferentes condições de pH. (200 mL de solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>; photocatalisador Grafeno e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM): 0,25 g/L; pH 7-12; de irradiação solar: 100–160 W/m<sup>2</sup>) em diferentes condições de pH. Fonte: Autora (2023).

Anjum *et al.*, (2019), Ferreira *et al.*, (2022) e Luciano *et al.*, (2020), expõem que, devido o OGR também possuir carga superficial negativa, em meio ácido, pode ocorrer a dissolução de íons metálicos, ocorrendo a predominância das cargas superficiais do grafeno, favorecendo

a adsorção das moléculas catiônicas de AM. Contatou-se, então, que o como o fotocatalisador CP-GM apresentou alta eficiência em diferentes condições de pH e, ao relacionar a aplicação em escala industrial, sugere-se o não ajuste da faixa de pH, promovendo um processo mais limpo e sustentável (HUANG *et al.*, 2020).

### 5.3.6 Reciclo

Os resultados para reciclagem do CP-GM (Figura 19) demonstraram que, após 6 ciclos houve uma ligeira redução de cerca de 6,5% no desempenho fotocatalítico do material, onde manteve-se o potencial de remoção de aproximadamente 79,8%, sugerindo excelente estabilidade do material sintetizado. Além da estabilidade e baixo valor comercial, um bom fotocatalisador também compreende-se pela facilidade de separação e emprego em novos ciclos, confirmando que a aderência da MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e OGR ao CP constatadas pelas imagens de MEV e MET, auxilia a descoloração e, por apresentarem baixa solubilidade em água, favorece o processo de separação magnética sem perdas significativas do material ( LI *et al.*, 2018b).

A performance na reciclagem do material pode ser comparado com a análise de Algethami *et al.*, (2022), ao qual avaliou a capacidade fotocatalítica no nanocompósito de hidroxiapatita e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, constatando uma redução de 1% consecutivamente, totalizando 5% de redução em seu potencial ao final do quinto ciclo. Propriedades antimicrobianas também foram apuradas em nanopartículas com hidroxiapatita devido à alta reatividade e não seletividades das espécies que liberam íons OH<sup>-</sup> em meio aquoso. Posteriormente, observou-se uma considerável diminuição de 14%, 29%, 42% e 60% para o 7º, 8º, 9º e 10º ciclo, correspondente a eficiência de descoloração de 73,8%, 60,9%, 49,8% e 34,2%, respectivamente.

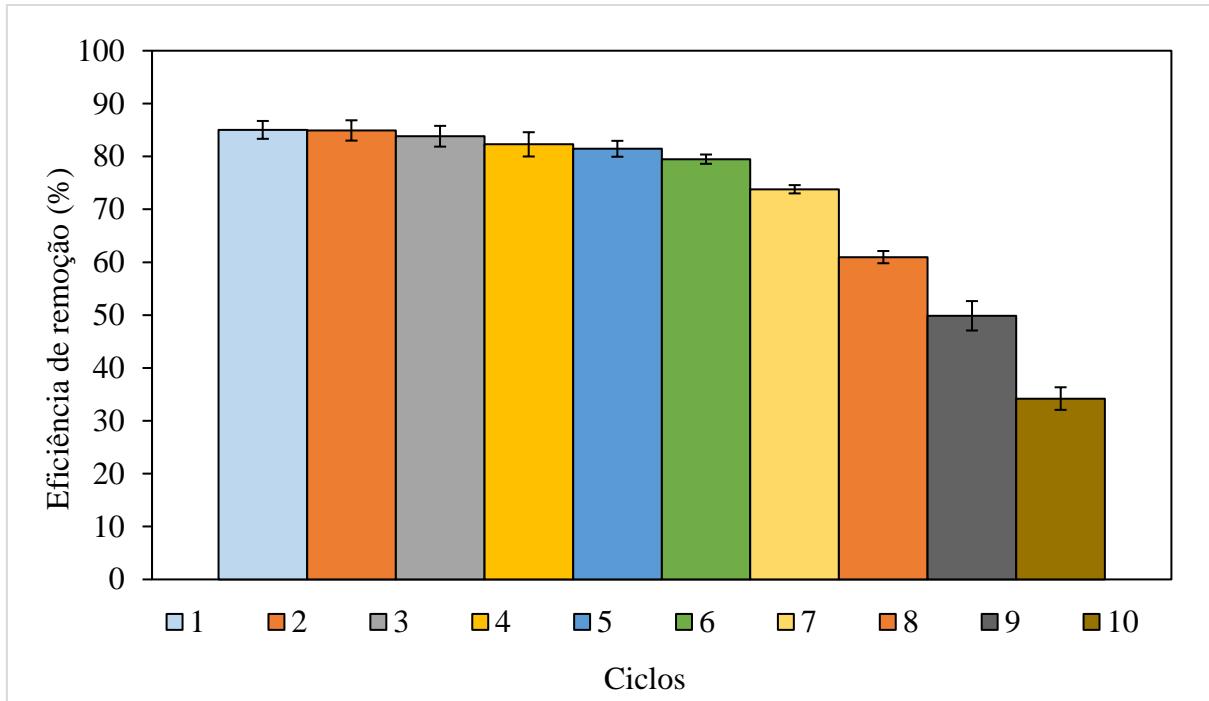


Figura 19 – Estabilidade e reutilização do photocatalisador magnético para descoloração do azul de metileno em 10 ciclos (200 mL de solução AM 10 mg L<sup>-1</sup>; photocatalisador Grafeno e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suportado em carvão pulverizado (CP-GM): 0,25 g/L; de irradiação solar: 100–160 W/m<sup>2</sup>). Fonte: Autora (2023).

Huang, X. *et al.*, (2019), avaliou o potencial fotocatalítico do nanocompósito MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> puro e com adição de 10% de OGR e, observou que, o grafeno beneficia a absorção de luz visível do nanocompósito, além de favorecer o processo de reciclagem e, consequentemente a degradação de contaminantes orgânicos. Dessa forma, o nanocompósito CP-GM, qualifica-se como um bom photocatalisador, com boa absorção a irradiação solar, excelente mobilidade de carga superficial e menor tempo de recombinação de elétrons, além do custo benefício do suporte (CP) utilizado.

### 5.3.7 Determinação do *band gap* óptico

Analisou-se o espectro de fotoluminescência do CP e CP-GM (Figura 20 e 21), indicando que os *band gaps* ópticos são aproximadamente 5,0 e 2,10 eV, respectivamente. Constatou-se, portanto, uma redução dos valores de *band gap* do nanocompósito comparado com o CP. O valor encontrado para o *band gap* do CP coincide com os valores de hidroxiapatita (HAp). Autores sugeriram que a vacância na HAp são devido a átomos de O do grupo OH, resultando em um gap de aproximadamente 5 eV na região UVC (não presente na luz solar na superfície da Terra) (BYSTROV *et al.*, 2016).

Essa redução pode ser atribuída a adição de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ao nanomaterial. Além de ótimo semicondutor, a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, possui *band gap* que varia de 1,9 a 2,5 eV, sendo assim, seu acoplamento à outros materiais não só eleva a atividade photocatalítica, como também auxilia na recuperação das nanopartículas devido ao seu amplo campo magnético, potencializando as propriedades ópticas do nanocompósito e, auxiliando a excitação do material por irradiação visível (AKSHHAYYA *et al.*, 2022; DIEU CAM *et al.*, 2021; FULADI *et al.*, 2022; KALITA; DAS; DHAR, 2022).

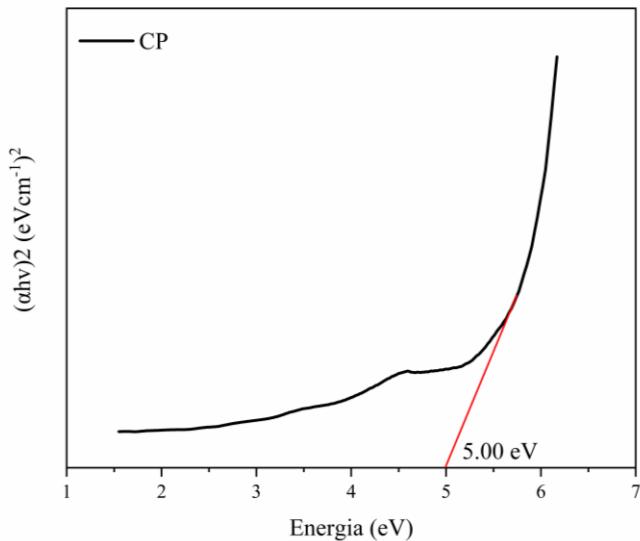


Figura 20 – Determinação do *bandgap* do CP. Fonte: Autora (2023).

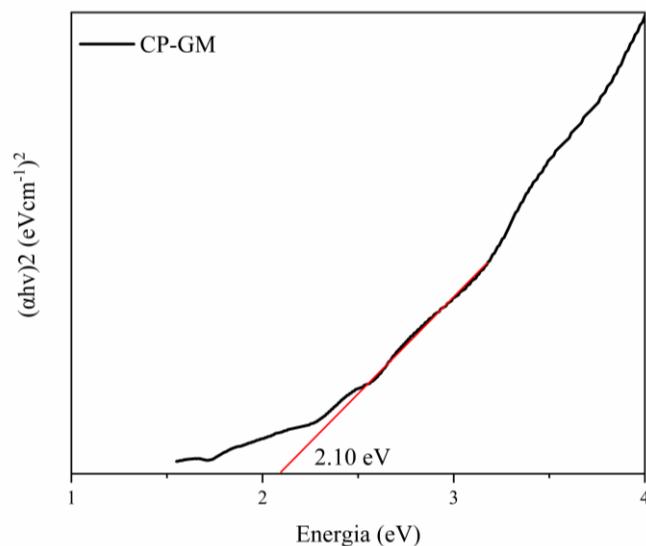


Figura 21 – Determinação do *bandgap* do CP-GM. Fonte: Autora (2023).

Estudos afirmam que, devido seus grupos funcionais e características semicondutoras, com *band gap* que varia de 2 a 0,02 eV, o óxido de grafeno reduzido contribui com a absorção de fótons de luz e reduz a recombinação elétrons e lacuna devido sua rápida transferência, além de, possibilitar excelente contato com os adsorventes, devido sua área superficial, por exemplo (MONDAL *et al.*, 2021).

O aumento do *band gap* do CP-GM quando comparado com o grafeno puro pode ser atribuído a concentração de grupos funcionais epóxi. Por consequência, o estreitamento do *bandgap* do fotocatalisador magnético comparando-se com CP, também pode atribuir-se a transferência de carga efetiva no composto, ocasionando uma redução na elétron-lacuna e recombinação de pares. Sendo assim, isso auxilia a transferência de elétrons e da heteroestrutura, fazendo com que a eficiência da fotodegradação aumente quando utilizada luz visível (ALGETHAMI *et al.*, 2022; NEELGUND; OKI, 2022).

### 5.3.8 Mecanismo e análise cinética

A partir dos resultados obtidos, utilizando diferentes condições e fotocatalisadores é possível propor um mecanismo de reação na remoção do corante AM (Figura 22).

Pares de elétrons (BC) e lacunas (BV) são formados quando a luz solar é irradiada na MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os elétrons produzidos no meio reacional são transferidos para a superfície do OGR, reagindo com as moléculas de oxigênio para produzirem espécies de oxigênio ativo O<sub>2</sub><sup>-•</sup>. Isso ocorre devido ao grafeno possuir uma ótima aceitação no transporte de elétrons, o que impede a recombinação direta de elétrons e lacuna, melhorando assim, a degradação photocatalítica (MANDAL *et al.*, 2020).

A excitação da MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> também promove a transferência de elétrons da BC para a superfície do CP, que por sua vez, reagem com o oxigênio circundante nas lacunas originando O<sub>2</sub><sup>-•</sup> (ALGETHAMI *et al.*, 2022; ROCHA *et al.*, 2005; YAO *et al.*, 2017). Enquanto isso, as lacunas positivas (h<sup>+</sup>) formadas no início do processo de excitação, recombinação com moléculas de água produzindo íons H<sup>+</sup> e OH<sup>•</sup>, que, finalmente oxidam o contaminante, convertendo-os em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ou outros intermediários (ALGETHAMI *et al.*, 2022; MANDAL *et al.*, 2020).

O mecanismo de fotodegradação do AM está apresentado nas Eqs. 13 a 19, a seguir:



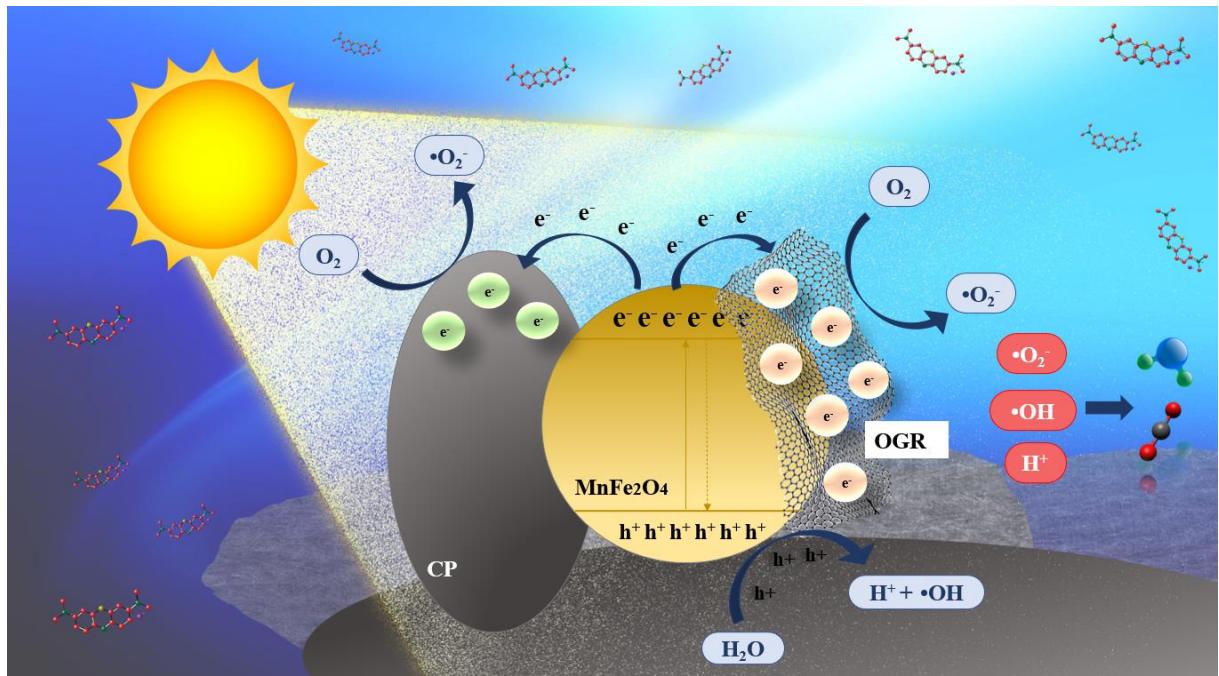
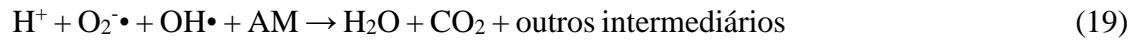
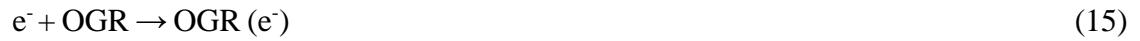


Figura 22 – Representação do possível mecanismo de reação fotocatalítico. Fonte: Autora (2023).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que, o nanocompósito sintetizado CP-GM apresentou excelente desempenho photocatalítico para a degradação do AM. O método solvotérmico utilizado promoveu a aderência das nanopartículas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ao OGR, que, por sua vez distribuíram-se à superfície do carvão ósseo pulverizado. A sinergia entre os materiais acoplados atingiu cerca de 85,5% de remoção do corante AM em pH neutro, podendo ser dispensada a utilização de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que torna o processo ainda mais sustentável. Além de prolongar o ciclo de vida do resíduo ósseo devido sua boa estabilidade de reutilização em ciclos consecutivos, o método de tratamento empregado tende a agregar valor ao bioresíduo, possibilitando a ativação do sistema photocatalítico utilizando a luz solar. Visto que o nanomaterial mostrou-se eficiente, sugere-se para pesquisas futuras, a investigação de diferentes proporções dos nanomateriais, bem como a aplicabilidade em contaminantes industriais, fármacos, pesticidas ou inseticidas, além da verificação do potencial photocatalítico em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, Awais *et al.* A novel study on synthesis of egg shell based activated carbon for degradation of methylene blue via photocatalysis. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 12, p. 8717–8722, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.002>.
- AKSHHAYYA, C. *et al.* Intimate coupling of 3D MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cubes on 1D ZnO nanorods for sustainable photocatalysis under visible light: Computational analysis of reactive sites and degradation pathway. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 141, n. March, p. 104558, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104558>.
- ALBURAIH, H.A. *et al.* Synergistic photodegradation of methylene blue by Sm doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst under sunlight. **Chinese Journal of Physics**, [s. l.], 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2022.08.017>.
- ALGETHAMI, Jari S. *et al.* Manganese Ferrite–Hydroxyapatite Nanocomposite Synthesis: Biogenic Waste Remodeling for Water Decontamination. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 12, n. 10, 2022.
- ALI, Imran *et al.* Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. **Environment International**, [s. l.], v. 127, n. March, p. 160–180, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.029>.
- ANJUM, Muzammil *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: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.004>.
- AOUDJ, S.; DROUCHE, N.; KHELIFA, A. **Emerging contaminants remediation by heterogeneous photocatalysis**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2019. E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814673-6.00009-7>.
- ARANGO-GONZÁLEZ, Angela *et al.* 1 P re of. **Diamond & Related Materials**, [s. l.], p. 109703, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109703>.
- ARAÚJO, Bruna Aline *et al.* Processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de efluentes da produção de membranas : revisão de literatura Advanced oxidative processes applied in effluents treatment of membranes production: a review Procesos oxidativos avanzados aplicados en. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 1–19, 2021.
- ASENCIOS, Yvan J.O.; LOURENÇO, Vitória S.; CARVALHO, Wagner A. Removal of phenol in seawater by heterogeneous photocatalysis using activated carbon materials modified with TiO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, [s. l.], n. March 2020, 2020.
- ATA, Sadia *et al.* Hydrothermal route for the synthesis of manganese ferrite nanoparticles and photocatalytic activity evaluation for the degradation of methylene blue dye. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, [s. l.], v. 235, n. 11, p. 1433–1445, 2021.
- BABU, D. Syam *et al.* Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 696, p. 133961, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>.
- BAGHERI, Mahsa; JAFARI, Seid Mahdi; EIKANI, Mohammad Hassan. Ultrasonic-assisted production of zero-valent iron-decorated graphene oxide/activated carbon nanocomposites: Chemical transformation and structural evolution. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 118, p. 111362, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111362>.
- BAHRI, Mitra *et al.* Integrated oxidation process and biological treatment for highly concentrated petrochemical effluents: A review. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 125, n. January, p. 183–196, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.002>.
- BHATTACHARYYA, Amartya *et al.* Design of an efficient and selective adsorbent of cationic dye through activated carbon - graphene oxide nanocomposite: Study on mechanism

and synergy. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 260, p. 124090, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124090>.

BONECHAR. A empresa e o Carvão ativado. [S. l.], 2021.

BIN, Mashrafi *et al.* Probing the photocatalytic competency of hydroxyapatite synthesized by solid state and wet chemical precipitation method. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1252, p. 132142, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132142>.

BYSTROV, V S *et al.* Applied Catalysis B : Environmental Oxygen vacancies , the optical band gap ( E g ) and photocatalysis of hydroxyapatite : Comparing modelling with measured data. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, [s. l.], v. 196, p. 100–107, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.014>.

CAO, Lidong *et al.* Efficient photocatalytic degradation of herbicide glyphosate in water by magnetically separable and recyclable BiOBr/Fe3O4 nanocomposites under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 368, p. 212–222, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.100>.

CARLOS, Thayrine Dias *et al.* Fenton-type process using peracetic acid: Efficiency, reaction elucidations and ecotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 403, n. September 2020, p. 123949, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123949>.

COHA, Marco *et al.* Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 414, n. September 2020, p. 128668, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>.

DE OLIVEIRA, Fabiano Mendonça *et al.* Evaluation of the adsorption process using low cost agroindustry residue for the removal of methylene blue dye. **Orbital**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 76–86, 2020.

DIEU CAM, Nguyen Thi *et al.* Novel photocatalytic performance of magnetically recoverable MnFe2O4/BiVO4 for polluted antibiotics degradation. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 1686–1692, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.285>.

DIN, Muhammad Imran *et al.* Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 298, p. 126567, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126567>.

FATIMAH, Is; ZUNITA PRATIWI, Eka; PRIO WICAKSONO, Wiyogo. Synthesis of magnetic nanoparticles using Parkia speciosa Hassk pod extract and photocatalytic activity for Bromophenol blue degradation. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 35–40, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.01.001>.

FERREIRA, Maria Eliana Camargo *et al.* Synergistic Mechanism of Photocatalysis and Photo-Fenton by Manganese Ferrite and Graphene Nanocomposite Supported on Wood Ash with Real Sunlight Irradiation. **Catalysts**, [s. l.], v. 12, n. 7, 2022.

FULADI, Vida *et al.* Photocatalytic aspect of rGO/MnFe2O4as an efficient magnetically retrievable catalyst for reduction of nitroaromatic compounds under visible-light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 108368, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108368>.

GIEROBA, Barbara *et al.* Collagen maturity and mineralization in mesenchymal stem cells cultured on the hydroxyapatite-based bone scaffold analyzed by ATR-FTIR spectroscopic imaging. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 119, n. August 2020, p. 111634, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111634>.

GOU, Yeqing *et al.* Insights into the degradation mechanisms and pathways of cephalexin during homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes. **Chemosphere**,

[s. l.], v. 285, n. March, p. 131417, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131417>.

GUO, Chang *et al.* Efficient synthesis of graphene oxide by Hummers method assisted with an electric field. **Materials Research Express**, [s. l.], v. 6, n. 5, 2019.

HARTATI, Yeni Wahyuni *et al.* **Recent advances in hydroxyapatite-based electrochemical biosensors: Applications and future perspectives**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2022.100542>.

HERRMANN, Jean-marie. Applied Catalysis B: Environmental Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, [s. l.], v. 99, n. 3–4, p. 461–468, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>.

HUANG, Xin *et al.* Effects of powdered activated carbon on the coagulation-flocculation process in humic acid and humic acid-kaolin water treatment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 238, p. 124637, 2020.

HUANG, Xiubing *et al.* One-pot solvothermal synthesis of magnetically separable rGO/MnFe2O4 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://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.076>.

HUANG, Anita Kuo *et al.* Sequential process of coagulation/flocculation/sedimentation- adsorption - Microfiltration for laundry effluent treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 4, 2019.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R.; E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 208, n. 1937, p. 1937, 1957. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

INYANG, Mandu; DICKENSON, Eric. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 134, p. 232–240, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.072>.

JI, Ruicheng *et al.* Critical review of perovskites-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: Operational parameters, reaction mechanisms, and prospects. **Chinese Chemical Letters**, [s. l.], n. xxxx, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.07.043>.

KALITA, Juri; DAS, Bishal; DHAR, Siddhartha S. Synergistic effect of iron and copper in hydroxyapatite nanorods for Fenton-like oxidation of organic dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 643, n. December 2021, p. 128750, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128750>.

KARIM, Ansaf V; KRISHNAN, Sukanya; SHRIWASTAV, Amritanshu. Journal of the Indian Chemical Society An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds : A special emphasis on photocorrosion and reusability. **Journal of the Indian Chemical Society**, [s. l.], v. 99, n. 6, p. 100480, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100480>.

KARIMI, Hadi; RAJABI, Hamid Reza; KAVOSHI, Leila. Application of decorated magnetic nanophotocatalysts for efficient photodegradation of organic dye: A comparison study on photocatalytic activity of magnetic zinc sulfide and graphene quantum dots. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 397, n. December 2019, p. 112534, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112534>.

KEFENI, Kebede Keterew; MAMBA, Bhekkie B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. **Sustainable Materials and Technologies**, [s. l.], v. 23, p. e00140, 2020.

KIM, Jihyun R.; KAN, Eunsung. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene

blue using CdS-carbon nanotube/TiO<sub>2</sub> under visible light. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 21, p. 644–652, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.032>.

KUMARI, Chandresh *et al.* Photocatalytic activity of GeSbSeEr quaternary chalcogenide for efficient methylene blue degradation in visible light. **Results in Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 9, n. April, p. 100088, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2022.100088>.

LAI, Cui *et al.* 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**, [s. l.], v. 224, p. 910–921, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.193>.

LARSSON, Elin *et al.* Grease-lubricated tribological contacts – Influence of graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide as lubricating additives in lithium complex (LiX)- and polypropylene (PP)-thickened greases. **Wear**, [s. l.], v. 486–487, n. September, 2021.

LI, Xin *et al.* Graphene-based heterojunction photocatalysts. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 430, p. 53–107, 2018a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.194>.

LI, Xin *et al.* Graphene-based heterojunction photocatalysts. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 430, p. 53–107, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.194>.

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

LI, Kaining *et al.* Insulator in photocatalysis: Essential roles and activation strategies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 426, n. February, p. 130772, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130772>.

LI, Na *et al.* The growth of large-sized graphene domains by Faraday cage-assisted plasma enhanced chemical vapor deposition. **Applied Surface Science Advances**, [s. l.], v. 6, n. May, 2021.

LIU, Jingyi *et al.* Application and prospect of graphene and its composites in wastewater treatment. **Polish Journal of Environmental Studies**, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 3965–3974, 2020.

LUCIANO, Andressa Jenifer Rubio *et al.* Manganese ferrite dispersed over graphene sand composite for methylene blue photocatalytic degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 104191, 2020.

LV, Caizhi *et al.* Hydroxyapatite supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for enhanced degradation of organic contaminants in aqueous solution: Synergistic visible-light photo-catalysis and sulfate radical oxidation process. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 149, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.059>.

MANDAL, Bidisha *et al.* MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> decorated reduced graphene oxide heterostructures: Nanophotocatalyst for methylene blue dye degradation. **Vacuum**, [s. l.], v. 173, p. 109150, 2020.

MERGEN, Ömer Bahadır; ARDA, Ertan. Determination of Optical Band Gap Energies of CS/MWCNT Bio-nanocomposites by Tauc and ASF Methods. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 269, n. August, 2020.

MILENKOVIC, Dejan A. *et al.* Advanced oxidation process of coumarins by hydroxyl radical: Towards the new mechanism leading to less toxic products. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 395, n. December 2019, p. 124971, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124971>.

MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, Vesna *et al.* Electrochemical synthesis of nanosized hydroxyapatite/ graphene composite powder. **Carbon Letters**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 233–240, 2015.

MONDAL, Arindam *et al.* Boosting Photocatalytic Activity Using Reduced Graphene

- Oxide (RGO)/ Semiconductor Nanocomposites : Issues and Future Scope. [s. l.], 2021.
- MORADI, Masoud *et al.* A review on pollutants removal by Sono-photo -Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 104330, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104330>.
- MOUELE, Emile S. Massima *et al.* Degradation of organic pollutants and microorganisms from wastewater using different dielectric barrier discharge configurations—a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 22, n. 23, p. 18345–18362, 2015.
- MUESES, Miguel Angel *et al.* Recent advances on modeling of solar heterogeneous photocatalytic reactors applied for degradation of pharmaceuticals and emerging organic contaminants in water. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [s. l.], v. 30, n. March, p. 100486, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100486>.
- NAJI, Samah Zaki; TYE, Ching Thian. A Review of The Synthesis of Activated Carbon For Biodiesel Production: Precursor, Preparation, and Modification. **Energy Conversion and Management**: X, [s. l.], p. 100152, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100152>.
- NEELGUND, Gururaj M; OKI, Aderemi. Photocatalytic activity of hydroxyapatite deposited graphene nanosheets under illumination to sunlight. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 146, n. June 2021, p. 111593, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111593>.
- NEOLAKA, Yantus A.B. *et al.* Adsorption of methyl red from aqueous solution using Bali cow bones (*Bos javanicus domesticus*) hydrochar powder. **Results in Engineering**, [s. l.], v. 17, n. October 2022, p. 100824, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100824>.
- NIGRI, Elbert M *et al.* Cow bones char as a green sorbent for fluorides removal from aqueous solutions: batch and fixed-bed studies. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 3, p. 2364–2380, 2017.
- PHOTOCATALYSTS, Visible-light-driven *et al.* Photocatalyst Interface Engineering : Spatially Confin ed Growth of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> within Graphene Networks as Excellent. [s. l.], p. 7080–7087, 2015.
- BRAZÓN, E. M.; PICCIRILLO, C; MOREIRA, I S; CASTRO, P M L. Photodegradation of pharmaceutical persistent pollutants using hydroxyapatite-based materials rquez Braz o. [s. l.], v. 182, p. 486–495, 2016.
- PISHARODY, Lakshmi *et al.* Occurrence of organic micropollutants in municipal landfill leachate and its effective treatment by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, [s. l.], v. 287, n. P2, p. 132216, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132216>.
- PRABU, D. *et al.* Feasibility of magnetic nano adsorbent impregnated with activated carbon from animal bone waste: Application for the chromium (VI) removal. **Environmental Research**, [s. l.], v. 203, n. May 2021, p. 111813, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111813>.
- PUMERA, Martin *et al.* Graphene for electrochemical sensing and biosensing. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 29, n. 9, p. 954–965, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.011>.
- PUTRI, Lutfi Kurnianditia *et al.* Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 358, p. 2–14, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.177>.
- QIAN, Yongteng; ZHANG, Fangfang; PANG, Huan. A Review of MOFs and Their Composites-Based Photocatalysts: Synthesis and Applications. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 31, n. 37, p. 1–34, 2021.

RAJABI, Hamid Reza *et al.* A comparison investigation on photocatalytic activity performance and adsorption efficiency for the removal of cationic dye: Quantum dots vs. magnetic nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 2830–2840, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.029>.

RAMOS, M. D.N. *et al.* Critical analysis of the characteristics of industrial effluents from the textile sector in Brazil. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 913–929, 2020.

RAVICHANDRAN, K. *et al.* Influence of Mo + F incorporation and point of zero charge on the dye degradation efficacy of ZnO thin films. **Chemical Physics**, [s. l.], v. 564, n. October 2022, p. 111714, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111714>.

RAYAROTH, Manoj P. *et al.* Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], n. July, p. 133002, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133002>.

ROCHA, J. H.G. *et al.* Hydroxyapatite scaffolds hydrothermally grown from aragonitic cuttlefish bones. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 47, p. 5007–5011, 2005.

SATHIYAVIMAL, Selvam; VASANTHARAJ, Seerangaraj; SHANMUGAVEL, Muthiah. Progress in Organic Coatings Facile synthesis and characterization of hydroxyapatite from fish bones : Photocatalytic degradation of industrial dyes ( crystal violet and Congo red ). **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 148, n. July, p. 105890, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105890>.

SHI, Weilong *et al.* Heterogeneous photo-Fenton process over magnetically recoverable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / MXene hierarchical heterostructure for boosted degradation of tetracycline. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 33, n. September, p. 104449, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104449>.

SILVA, Manoj; BALTRUSAITIS, Jonas. Destruction of emerging organophosphate contaminants in wastewater using the heterogeneous iron-based photo-Fenton-like process. **Journal of Hazardous Materials Letters**, [s. l.], v. 2, n. November 2020, p. 100012, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2020.100012>.

SINGH, Pardeep *et al.* **Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene based nanocomposites for water purification**. [S. l.: s. n.], 2020.

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, Indumathi M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 3656–3663, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.004>.

SREEJA, P.H.; SOSAMONY, K.J. A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-fenton Process for Textile Wastewater Treatment. **Procedia Technology**, [s. l.], v. 24, p. 217–223, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.065>.

STEVOVIC, Svetlana; NESTOROVIC, Žarko; LUTOVAC, Mitar. Water management and sustainability of water resources. **Water Science and Technology: Water Supply**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 976–983, 2018.

SUZUKI, Harufumi *et al.* Effects of Advanced Oxidation Processes on the Decomposition Properties of Organic Compounds with Different Molecular Structures in Water. **Journal of Water Resource and Protection**, [s. l.], v. 08, n. 09, p. 823–834, 2016.

TITCHOU, Fatima Ezzahra *et al.* Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 169, n. September, p. 108631, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108631>.

UEDA YAMAGUCHI, Natália; BERGAMASCO, Rosângela; HAMOUDI, Safia. 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, p. 391–402, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.051>.

USDA. (2022). Livestock and poultry: World markets and trade (F. A. S. United States Department of Agriculture, Trans.) (p. 29). Washington, DC: United States Department of Agriculture.

VERMA, Monu *et al.* One-pot hydrothermal synthesis and its use for adsorptive removal of Pb 2 + ions from aqueous medium. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 315, p. 113769, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113769>.

VIEIRA, Mayane Marques *et al.* When treatment increases the contaminant's ecotoxicity: A study of the Fenton process in the degradation of methylene blue. **Chemosphere**, [s. l.], v. 283, n. April, p. 131117, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131117>.

VINAYAGAM, Ramesh *et al.* Magnetic activated charcoal/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for the adsorptive removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions: Synthesis, characterization, optimization, kinetic and isotherm studies. **Chemosphere**, [s. l.], v. 286, n. P3, p. 131938, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131938>.

WANG, N. N. *et al.* Degradation of Acid Organic 7 by modified coal fly ash-catalyzed Fenton-like process: kinetics and mechanism study. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 89–100, 2019.

WANG, Guangshuo *et al.* Development of manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites for magnetorheological fluid with enhanced sedimentation stability. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 48, n. 2016, p. 142–150, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.032>.

WANG, Jingyi *et al.* Graphene-based materials for adsorptive removal of pollutants from water and underlying interaction mechanism. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 289, p. 102360, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102360>.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 401, p. 126158, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>.

WEI, Zhiqiang *et al.* Hydrothermal synthesis and photo-Fenton degradation of magnetic. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], n. 0123456789, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03077-4>.

WEI, Xiaoqian *et al.* Recent advances in the design of semiconductor hollow microspheres for enhanced photocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 46, n. 55, p. 27974–27996, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.076>.

XIA, Huiling *et al.* A review of microwave-assisted advanced oxidation processes for wastewater treatment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 287, n. P2, p. 131981, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131981>.

XIONG, Zheng Mei *et al.* Ultraviolet radiation protection potentials of Methylene Blue for human skin and coral reef health. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 1–9, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89970-2>.

XU, Zaixiang *et al.* Photocatalysis coupling hydrogen peroxide synthesis and in-situ radical transform for tetracycline degradation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 446, n. P2, p. 137009, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137009>.

YANG, Zhongmei *et al.* Solid-State, Low-Cost, and Green Synthesis and Robust

Photochemical Hydrogen Evolution Performance of Ternary TiO<sub>2</sub>/MgTiO<sub>3</sub>/C Photocatalysts. **iScience**, [s. l.], v. 14, p. 15–26, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.03.009>.

YAO, Jie *et al.* RSC Advances improved adsorption and charge mobility ability †. [s. l.], p. 24683–24689, 2017.

YIN, Perry 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.

ZHAO, Yajing *et al.* Metal-Based Nanocatalysts via a Universal Design on Cellular Structure. **Advanced Science**, [s. l.], v. 7, n. 3, 2020.

ZHAO, Jijun; LIU, Lizhao; LI, Fen. **Fabrication and Reduction**. [S. l.: s. n.], 2015.

ZHOU, Yang *et al.* Photo-Fenton degradation of ammonia via a manganese-iron double-active component catalyst of graphene-manganese ferrite under visible light. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 283, p. 266–275, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.049>.

ZHU, Dandan; ZHOU, Qixing. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 12, n. July, p. 100255, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>.