

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

**CARVÃO ATIVADO DE ORIGEM ANIMAL COM NANOPARTÍCULAS
DE MAGNETITA ANCORADAS PARA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA**

THAYS DE OLIVEIRA GUIDOLIN

**CRICIÚMA
FEVEREIRO, 2023**

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

THAYS DE OLIVEIRA GUIDOLIN

**CARVÃO ATIVADO DE ORIGEM ANIMAL COM NANOPARTÍCULAS
DE MAGNETITA ANCORADAS PARA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dra. Sabrina Arcaro

Coorientadora: Dra. Maria Alice Prado Cechinel

**CRICIÚMA
FEVEREIRO, 2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G948c Guidolin, Thays de Oliveira.

Carvão ativado de origem animal com nanopartículas de magnetita ancoradas para degradação fotocatalítica / Thays de Oliveira Guidolin. - 2023.

141 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2023.

Orientação: Sabrina Arcaro.

Coorientação: Maria Alice Prado Cechinel.

1. Processos oxidativos avançados. 2. Carbono ativado. 3. Adsorção. 4. Magnetita. 5. Azul de Metileno. I. Título.

CDD 23. ed. 620.193

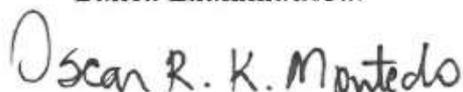
Thays de Oliveira Guidolin

Carvão ativado de origem animal com nanopartículas de magnetita ancoradas para degradação fotocatalítica.

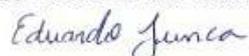
Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 28 de fevereiro de 2023.

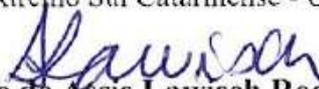
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Eduardo Junca
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Profª Drª Adriane de Assis Lawisch Rodriguez
Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Dedico esse trabalho à minha mãe, que não vivenciou a realização deste sonho, mas se fez presente a todo instante em meus pensamentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

...Primeiramente a Deus, por me abençoar com saúde, sabedoria, discernimento e por colocar pessoas tão especiais em meu caminho.

...Aos meus pais, Eroni e Claudia, pela excelente educação, pelos ensinamentos e pelo apoio e incentivo em todas as minhas escolhas.

...À minha querida irmã Camila, por sempre estar ao meu lado, apoiando e incentivando, pelos conselhos, por ser minha melhor amiga e minha companheira.

...Ao meu namorado Guilherme, com quem eu escolhi dividir a vida, pelo carinho e amor, pelo incentivo e dedicação, por sempre estar ao meu lado em todos os momentos, antes, durante e após essa etapa da minha vida.

...À Silvane, o Nestor, a Bruna e toda a família Häser e Schuck, minha segunda família, pelo apoio e pela torcida.

...Aos meus amigos, poucos, mas fiéis, pelo incentivo e por toda dedicação.

...À minha cunhada Stephanie, por toda dedicação, apoio e por cuidar tão bem das pessoas que eu amo.

...As minhas orientadoras maravilhosas, Sabrina e Maria Alice, pela dedicação, incentivo e por todos os ensinamentos, vocês são meus exemplos de profissionais.

...À todos os professores do PPGCEM, pelos ensinamentos.

...Ao CERTEC, em especial a Mari e o João, pelo auxílio durante esse trabalho.

...Ao Laboratório de Engenharia Ambiental da UNISC, em especial a professora Adriane, pela disponibilização do laboratório e por todo conhecimento compartilhado.

...Aos membros da banca, pela disposição em ler, corrigir e discutir cada ponto dessa dissertação de forma tão cuidadosa.

...A CAPES e a FAPESC (T.O. 2021TR1650, T.O. 2021TR001314, T.O. 2021TR001817) pelo apoio financeiro, à Universidade do Extremo Sul Catarinense e ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho de mestrado.

...E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A presença de corantes nos corpos hídricos constitui uma ameaça à vida aquática e uma importante preocupação ambiental devido à sua característica recalcitrante. O tratamento adequado para os efluentes coloridos pode ser potencializado por processos de adsorção e/ou Processos Oxidativos Avançados (POAs), tais como as reações de Fenton e a fotocatalise. Esses processos ocorrem a partir da presença de materiais adsorventes e/ou catalisadores que apresentam propriedades específicas como, grande área superficial, estabilidade, capacidade de reutilização e facilidade de separação em meio aquoso. Porém, os materiais mais utilizados atualmente são em pó, difíceis de recuperar e de reutilizá-los no processo. Com base nisso, esse trabalho preparou compósitos magnéticos (CAM) utilizando carvão ativado comercial de ossos bovinos (CA) e nanopartículas de magnetita (NpFe_3O_4), variando a proporção entre magnetita e carvão (75/25, 50/50 e 25/75), possibilitando sua recuperação e reutilização. Os CAM, o CA e as NpFe_3O_4 foram caracterizados por análise térmica utilizando DSC/TG; análise estrutural por DRX, FTIR e Raman; análise de superfície com BET, BJH e potencial zeta; análise morfológica utilizando um MEV/EDS e MET; análise das propriedades ópticas pela determinação do *band gap*; e análise das propriedades magnéticas a partir do ciclo de histerese. A área superficial específica dos CAM foi aumentada conforme a maior adição de CA. A análise morfológica confirmou a ancoragem das nanopartículas de magnetita na superfície do carvão ativado de ossos bovinos. Os valores de *band gap* dos materiais variaram de 1,16 a 1,55 eV, aumentando proporcionalmente conforme o acréscimo de CA nas composições dos CAM. As NpFe_3O_4 , o CAM(75/25) e o CAM(50/50) apresentaram comportamento superparamagnético, enquanto o CAM(25/75) foi classificado como paramagnético. As amostras de CAM, CA e NpFe_3O_4 foram avaliadas quanto a capacidade de remoção/degradação do corante Azul de Metileno (AM) utilizando os processos de adsorção, fotocatalise/UV, fotocatalise/Vis e foto-Fenton. A capacidade de reutilização e recuperação dos catalisadores também foi verificada através de ciclos de reuso. Todos os materiais apresentaram remoção/degradação do AM acima de 80% mesmo após 10 ciclos de reuso. A cinética de fotodegradação do corante AM utilizando a amostra de CAM(50/50) foi monitorada por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa, apresentando degradação de 96,2% do AM em 60 min de reação foto-Fenton. Além disso, a análise dos produtos de decomposição mostrou que a mineralização avançou extensivamente para ácidos orgânicos simples, mostrando o excelente desempenho deste sistema fotocatalítico. Os resultados mostraram que a ancoragem de nanopartículas de magnetita na estrutura do carvão ativado de ossos bovinos é uma excelente alternativa para produzir materiais funcionais que podem ser aplicados em diferentes processos de tratamento de água colorida. Ao agregar as propriedades magnéticas da magnetita com a elevada área superficial do CA se obtém um compósito magnético com grande quantidade de sítios ativos em sua superfície, além de estabilidade, capacidade de reutilização e recuperação.

Palavras-Chave: Processos Oxidativos Avançados; Adsorção; Magnetita; Carvão ativado; Magnetização; Azul de Metileno.

ABSTRACT

The presence of dyes in water bodies is a threat to aquatic life and an important environmental concern due to its recalcitrant nature. The appropriate treatment for colored effluents can be enhanced by adsorption processes and/or Advanced Oxidative Processes (AOPs), such as Fenton's reactions and photocatalysis. These processes occur from the presence of adsorbent materials and/or catalysts that have specific properties such as large surface area, stability, reusability and ease of separation in aqueous media. However, the materials most used today are in powder form, which are difficult to recover and reuse in the process. Based on this, this work prepared magnetic composites (MC) using commercial activated charcoal from bovine bones (AC) and magnetite nanoparticles (NpFe_3O_4), varying the proportion between magnetite and charcoal (75/25, 50/50 and 25/75), enabling its recovery and reuse. MC, AC and NpFe_3O_4 were characterized by thermal analysis using DSC/TG; structural analysis by DRX, FTIR and Raman; surface analysis with BET, BJH and zeta potential; morphological analysis using a SEM/EDS and TEM; analysis of optical properties by determining the band gap; and analysis of the magnetic properties from the hysteresis loop. The specific surface area of the MC was increased with the highest addition of AC. Morphological analysis confirmed the anchorage of magnetite nanoparticles on the surface of activated charcoal from bovine bones. The *band gap* values of the materials ranged from 1.16 to 1.55 eV, increasing proportionally with the addition of AC in the MC compositions. NpFe_3O_4 , MC(75/25) and MC(50/50) showed superparamagnetic behavior, while MC(25/75) was classified as paramagnetic. The MC, AC and NpFe_3O_4 samples were evaluated for their ability to remove/degrade the Methylene Blue (MB) dye using the adsorption, photocatalysis/UV, photocatalysis/Vis and photo-Fenton processes. The reuse and recovery capacity of the catalysts was also verified through reuse cycles. All materials showed MB removal/degradation above 80% even after 10 reuse cycles. The photodegradation kinetics of MB dye using the MC(50/50) sample was monitored by liquid chromatography coupled to mass spectrometry, showing degradation of 96.2% of MB in 60 min of photo-Fenton reaction. Furthermore, the analysis of the decomposition products showed that the mineralization advanced extensively for simple organic acids, showing the excellent performance of this photocatalytic system. The results showed that the anchoring of magnetite nanoparticles in the activated carbon structure of bovine bones is an excellent alternative to produce functional materials that can be applied in different colored water treatment processes. By combining the magnetic properties of magnetite with the high surface area of AC, a magnetic composite is obtained with a large number of active sites on its surface, in addition to stability, reusability and recovery.

Keywords: Advanced Oxidative Processes; Adsorption; Magnetite; Activated charcoal; Magnetization; Methylene Blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante Azul de Metileno.....	22
Figura 2 – Esquema ilustrativo da adsorção física e química.	23
Figura 3 – Diferentes POAs e radicais que podem ser gerados em cada processo.	25
Figura 4 – Derivados do Processo Fenton e suas técnicas.	27
Figura 5 – Esquema ilustrativo da fotocatalise.....	33
Figura 6 – Micrografia do carvão de ossos.....	41
Figura 7 – Distribuição de tamanho de poros do carvão ativado, da sílica gel e da alumina ativada.	42
Figura 8 – Fluxograma das etapas do trabalho.....	49
Figura 9 – Esquema representativo do reator de luz UVC (a) e do reator de luz visível (b), composto por: (I) Borbulhador (II) Conjunto de lâmpadas UVC/ visível (III) Reator de quartzo (IV) Sistema de resfriamento com ar comprimido.....	56
Figura 10 – Curvas de DSC-TG dos xerogéis das $NpFe_3O_4$ (a), do CAM(25/75) (b) e do CA (c).	64
Figura 11 – Espectros de Difração de Raios X (DRX) das $NpFe_3O_4$, do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA.....	65
Figura 12 – Padrões FTIR das $NpFe_3O_4$, do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA.	67
Figura 13 – Espectro Raman do CA.....	68
Figura 14 – Potencial zeta das $NpFe_3O_4$ e do CA.	70
Figura 15 – Imagens das partículas de CA utilizando MEV com ampliação de 35 vezes (a), 1000 vezes (b), e da análise de EDS (c).....	72
Figura 16 – Imagem das nanopartículas de magnetita utilizando MEV com ampliação de 35 vezes (a), 1000 vezes (b) o mapeamento do Fe na amostra (c), a análise de MET ampliado 500.000 vezes (d) e a análise de EDS (e).....	73
Figura 17 – Imagens utilizando MEV e análise por EDS do CAM(75/25) (a), do CAM(50/50) (b) e do CAM(25/75) (c).	75
Figura 18 – Espectros de refletância difusa para determinação da energia de <i>band gap</i> das $NpFe_3O_4$ (a), do CAM(75/25) (b), do CAM(50/50) (c), do CAM(25/75) (d) e do CA (e).....	80

Figura 19 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado das $NpFe_3O_4$, do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA.....	83
Figura 20 – Capacidade de adsorção de AM pelos materiais estudados.....	85
Figura 21 – Capacidade de fotocatalise/UV de AM pelos materiais estudados.	90
Figura 22 – Capacidade de fotocatalise/Vis de AM pelos materiais estudados com as intensidades luminosas de 2918 Lux (a) e 3870 Lux (b).	92
Figura 23 – Degradação do AM por processo foto-Fenton.	97
Figura 24 – Separação magnética do CAM(75/25) utilizando ímã.	99
Figura 25 – Degradação do AM por ciclos de reuso utilizando as $NpFe_3O_4$, o CAM(75/25), o CAM(50/50), o CAM(25/75) e o CA.....	100
Figura 26 – Espectros FTIR das amostras $NpFe_3O_4$, CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA após o último ciclo de reuso.....	103
Figura 27 – Análise cinética da degradação do AM utilizando amostra CAM(50/50).	106
Figura 28 – Cromatogramas da degradação do azul de metileno dependente do tempo, obtidos em 0, 30, 60, 120 e 180 min.	108
Figura 29 – Cromatogramas MS dos produtos de degradação do azul de metileno monitorados por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa obtidos em 60 min.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos utilizando adsorção para remoção de compostos orgânicos.	24
Tabela 2 – Potenciais Redox de alguns compostos.....	25
Tabela 3 – Estudos utilizando derivados do processo Fenton na degradação de compostos orgânicos.	32
Tabela 4 – Estudos utilizando fotocatalise para degradar compostos orgânicos.	35
Tabela 5 – Proporção de magnetita em relação ao carvão ativado.	51
Tabela 6 – Condições experimentais dos ensaios de degradação e remoção do AM.	56
Tabela 7 – Análise química elementar do CA.	63
Tabela 8 – Área superficial (A), volume total de poros (VP) e raio médio de poros (RP) dos materiais estudados.....	69
Tabela 9 – Estudos analisando o <i>band gap</i> das ferritas preparadas por diferentes métodos.....	81
Tabela 10 – Propriedades magnéticas das $NpFe_3O_4$, do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA.	83
Tabela 11 – Dados de remoção de AM usando amostras $NpFe_3O_4$, CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA.....	85
Tabela 12 – Dados de degradação de AM usando amostras de $NpFe_3O_4$, do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA, por processo fotocatalítico com luz UV.....	90
Tabela 13 – Dados de remoção de AM usando amostras $NpFe_3O_4$, CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA por processo fotocatalítico com luz visível (2918 Lux).	93
Tabela 14 – Dados de remoção de AM usando amostras de $NpFe_3O_4$, do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA, por processo fotocatalítico com luz visível (3870 Lux).	95
Tabela 15 – Dados de remoção de AM usando amostras de $NpFe_3O_4$, do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA, por processo foto-Fenton.	96
Tabela 16 – Dados de degradação de AM usando as amostras $NpFe_3O_4$, CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA após 10 ciclos de reuso.	100
Tabela 17 – Comparativo entre os resultados presentes na literatura.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_{BET} = Área superficial específica

Abs = Absorbância

AM = Azul de Metileno

AR88 = Vermelho ácido 8

BC = Banda de condução

BR18 = Vermelho básico 18

BV = Banda de valência

CA = Carvão ativado

CAM = Compósitos magnéticos

CBZ = Carbamazepina

C_f = concentração final

C_0 = concentração inicial

D_c = Diâmetro crítico

D_p = Diâmetro de partícula

DQO = Demanda química de oxigênio

DRX = Difração de Raios X

DSC = Calorimetria Diferencial de Varredura

E_g = Energia de gap

Fe_{total} = Concentração de ferro total

FTIR = Espectroscopia com transformada de Fourier

H_c = Campo coercitivo

HPAs = Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IBU = Ibuprofeno

ICSD = Inorganic Crystal Structure Database

ID = intensidade da banda D

IG = intensidade da banda G

LD = Limite de detecção

MET = Microscopia Eletrônica de Transmissão

M_R = Magnetização remanescente

M_S = Magnetização de saturação

N_p = Nanopartículas

ODS = Objetivo de Desenvolvimento Sustentável

OFL = Ofloxacina

PCZ = Ponto de Carga Zero

PET = Polietileno tereftalato

POAs = Processos Oxidativos Avançados

Rho = Rodamina-B

RP = Raio médio de poros

R141 = Vermelho reativo 141

SMX = Sulfametoxazol

TC = Tamanho médio de cristalito

TG = Termogravimetria

UV = Ultravioleta

VC = Vermelho do Congo

Vis = Visível

VM = Violeta de metila

VP = Volume total de poros

ζ = Potencial Zeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 POLUENTES ORGÂNICOS	20
3.1.1 Corantes.....	21
3.2 ADSORÇÃO	22
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	24
3.3.1 Processo de Fenton e Foto-Fenton.....	27
3.3.2 Fotocatálise	32
3.4 MATERIAIS SEMICONDUTORES	35
3.4.1 Magnetita (Fe ₃ O ₄).....	38
3.5 MATERIAIS SUPORTE	39
3.5.1 Carvão ativado (CA).....	40
3.5.2 Compósitos magnéticos a base de carvão ativado (CAM).....	44
3.6 REUSO DE MATERIAIS CATALISADORES E ADSORVENTES	47
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
4.1 MATERIAIS	50
4.1.1 Magnetita.....	50
4.1.2 Carvão ativado	50
4.2 PREPARAÇÃO DAS NpFe₃O₄ E DOS CAM	50
4.2.1 Síntese das nanopartículas de magnetita (NpFe ₃ O ₄).....	51
4.2.2 Preparação dos compósitos magnéticos (CAM)	51
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	52

4.3.1	Análise térmica.....	52
4.3.2	Análise estrutural.....	52
4.3.3	Análise de superfície	53
4.3.4	Análise morfológica	54
4.3.5	Análise das propriedades Ópticas: Determinação do <i>band gap</i>	54
4.3.6	Análise das propriedades magnéticas.....	55
4.4	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	55
4.5	ENSAIO DE REUSO DO MATERIAL MAGNÉTICO	59
4.6	ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE AM.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA.....	62
5.1.1	Análises térmica e química	62
5.1.2	Análise estrutural	65
5.1.3	Análise de Superfície: Área superficial (BET e BJH) e Potencial Zeta	69
5.1.4	Análise morfológica	71
5.1.5	Análise das propriedades Ópticas: Determinação do <i>band gap</i>	78
5.1.6	Análise das propriedades magnéticas	81
5.2	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO AM	84
5.2.1	Adsorção.....	84
5.2.2	Fotocatálise com luz UV	89
5.2.3	Fotocatálise com luz visível	91
5.2.4	Foto-Fenton	96
5.2.5	Reuso do fotocatalisador	99
5.2.6	Análise cinética e dos produtos de degradação	105
6	CONCLUSÕES	110
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
	REFERÊNCIAS.....	112

ANEXOS	140
---------------------	------------

1 INTRODUÇÃO

A escassez de recursos hídricos e a sua contaminação são apontadas como uma adversidade mundial e um grande problema a ser enfrentado. A contaminação da água está associada, na maioria das vezes, com o despejo de águas residuais em grande quantidade, provenientes de diversos segmentos (TITCHOU *et al.*, 2021). A reutilização da água é vista como meio essencial para manter o seu abastecimento e a economia das nações. O 6º Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das nações unidas coloca como meta assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos, além de destacar a importância do tratamento de efluentes e da reutilização da água residual (ONU, 2021).

Nas últimas décadas, muitos poluentes orgânicos são encontrados nas águas residuais, sendo que muitos desses poluentes trazem riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre esses poluentes orgânicos, os corantes, fenóis, bifenilos, pesticidas, plastificantes, detergentes, drogas e antibióticos, são conhecidos como poluentes emergentes (LI *et al.*, 2021). A otimização no tratamento de águas contaminadas por esses poluentes tem sido amplamente abordada em estudos recentes (RIGOLETTO *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2022; SCIALDONE *et al.*, 2021; (MEHMOOD *et al.*, 2021).

Os corantes são utilizados para tingir e colorir diferentes substratos e, por esse motivo, são adicionados em excesso ao processo e acabam compondo o efluente gerado das indústrias têxteis, de papel, cosméticos e medicamentos (CENTRO NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA, 2021). Sua presença em águas gera preocupação, uma vez que possui potencial carcinogênico, afetando os seres humanos e o ambiente aquático. Desse modo, é fundamental garantir o tratamento adequado dos efluentes coloridos para reduzir sua toxicidade e atender a legislação ambiental (MANNA *et al.*, 2017). O corante Azul de Metileno (AM), em especial, é muito utilizado como molécula modelo para avaliar o potencial de diversos catalisadores e adsorventes, além do desempenho de diferentes processos de tratamento de água (MASHKOOR; NASAR, 2020).

Devido às suas características, os tratamentos convencionais aplicados aos efluentes coloridos podem não ser eficazes, exigindo o uso de tecnologias mais avançadas. A remoção de corantes de águas residuais pode ser efetivamente

alcançada por meio de adsorção em um substrato, onde há o acúmulo da substância na interface entre as duas fases (líquido-sólido ou gás-sólido) (YAGUB *et al.*, 2014a). Outra maneira eficiente de remoção de corantes de águas residuais é pela sua degradação em metabólitos não tóxicos, utilizando Processos Oxidativos Avançados (POAs) (BANSAL; CHAUDHARY; MEHTA, 2015). Os POAs aparecem como uma alternativa eficaz de tratamento, pois permitem a geração de espécies altamente oxidativas, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são capazes de degradar macromoléculas de corantes (MOHAMMED *et al.*, 2019) ao combinar substâncias oxidantes com radiação ultravioleta ou visível e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

O processo de Fenton é um dos POAs mais utilizados na oxidação de compostos orgânicos por ser considerado um processo de fácil acesso e manutenção (ZHU *et al.*, 2019). Ele se baseia na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons de ferro (Fe^{2+}), que gera espécies altamente oxidativas, em especial os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017). A fotocatalise também é considerada uma tecnologia promissora para a degradação de corantes por ser uma técnica confiável, barata e ecologicamente correta. O mecanismo da fotocatalise consiste basicamente na capacidade dos fotocatalisadores em absorverem energia luminosa e, por meio dos fótons, reagirem formando compostos oxidativos, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (WANG *et al.*, 2022c).

Os catalisadores heterogêneos utilizados para a degradação de poluentes orgânicos via oxidação de Fenton podem ser materiais de diversos tipos, sendo divididos comumente em ferro zero valente, alguns tipos de solos ricos em ferro, óxidos de ferro e materiais residuais carregados com ferro (GUIDOLIN; CECHINEL; ARCARO, 2022). Esses materiais precisam ser estáveis, para que não ocorra lixiviação do ferro em solução, possibilitando a utilização de uma ampla gama de valores de pH para trabalho, fácil recuperação e reuso desses catalisadores (ZHU *et al.*, 2019). O catalisador deve ser de natureza não tóxica, possuir disponibilidade e fácil acesso, além de baixo custo (SOARES *et al.*, 2023). Além das características mencionadas acima, a fotoativação por luz visível se torna uma propriedade interessante para os fotocatalisadores do processo foto-Fenton, pois necessitam de menos energia no processo (FENG; NANSHENG, 2000).

Os materiais nanoestruturados se destacam dentre os materiais catalíticos por apresentarem grande área de superfície específica, alta estabilidade fotoquímica e estrutura de banda eletrônica favorável (KARTHIKEYAN *et al.*, 2020). As nanopartículas de óxido de ferro, como a magnetita (Fe_3O_4), podem atuar como fotocatalisadores sob luz visível por apresentarem *band gap* de aproximadamente 2,2 eV, possuírem grande área superficial, estabilidade em meio líquido, facilidade de preparo e possível recuperação, já que são sensíveis a um campo magnético (STAN *et al.*, 2017). Valores de *band gap* tão baixo quanto este são muito promissores para aplicações fotoativadas, já que um dos fotocatalisadores mais conhecidos é o dióxido de titânio que possui 3,2 eV de *band gap* (FENG; NANSHENG, 2000). Nanopartículas de magnetita também podem atuar em processos Fenton como precursores de íons Fe e como adsorventes. Inclusive, o efeito sinérgico fotocatalise-Fenton-adsorção é conhecido e já foi estudado por (DE OLIVEIRA GUIDOLIN *et al.*, 2021a).

Uma das principais desvantagens da utilização de fotocatalisadores nanoestruturados semicondutores em processos fotocatalíticos convencionais está na dificuldade de separação e recuperação do material catalisador particulado. Sua recuperação poderia levar a um reuso desse material por mais de um ciclo. Por isso, ocorre um alto consumo de catalisador e energia durante o processo (SHEKOFTEH-GOHARI; HABIBI-YANGJEH, 2016; LEE *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2017). A fim de superar essas limitações, pesquisadores buscam como alternativa melhorar o grau de mineralização de fotocatalisadores ao ancorá-los em sólidos porosos (KAKAVANDI *et al.*, 2019).

Por outro lado, a ancoragem de nanoestruturas em materiais porosos proporciona melhorias no desempenho do material compósito, por meio do aumento da atividade catalítica do fotocatalisador, da modificação do *gap*, maior adsorção de poluentes e diminuição da aglomeração das nanopartículas ((HENG *et al.*, 2021). Dentre os sólidos porosos estudados para esse fim, têm-se os materiais a base de carbono, como os carvões ativados (WU *et al.*, 2021), argilas (PAWAR *et al.*, 2021), materiais poliméricos (SABIR; SHERAZI; XU, 2021), sílica mesoporosa (GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.*, 2022), zeólitas (PADERVAND; HEIDARPOUR; BARGAHI, 2020) e materiais *core-shell* com núcleo magnético (CHENG *et al.*, 2022).

O carvão ativado possui uma grande área superficial e com isso, é utilizado com frequência para suportar outros materiais (ARIKAN *et al.*, 2021). O carvão ativado

produzido a partir de ossos de animais, também conhecido como carvão animal, tem como vantagem a composição com teor significativo de carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidroxiapatita, eficientes na remoção de íons pesados, corantes e outros sais presentes em águas residuais (NIU *et al.*, 2021). O carvão ativado de ossos, tais como os ossos bovinos pode ser um excelente suporte para os materiais nanoestruturados (HENG *et al.*, 2021b). Além disso, ao realizar a ancoragem de nanopartículas magnéticas em sua estrutura, confere-se ao compósito formado propriedades magnéticas, facilitando a sua separação das soluções com o uso de campo magnético, o que amplia a possibilidade de aplicação em larga escala (ROCHA *et al.*, 2020a).

A característica ferrimagnética das ferritas, tais como a magnetita, favorece a sua aplicação em processos catalíticos devido a sensibilidade ao campo magnético e a possibilidade de recuperação do nanomaterial, o que proporciona um menor custo de processo ao se recuperar o catalisador (DING *et al.*, 2017). De acordo com Ilahi *et al.* (2019), quanto menor o tamanho da partícula magnética, mais fácil de removê-la sob um campo magnético. Nanopartículas ferrimagnéticas com tamanho abaixo de 15 nm assumem um comportamento superparamagnético, que por sua vez, são ainda mais suscetíveis ao campo aplicado.

Embora muitos materiais sejam estudados para aplicação como fotocatalisadores, esse material deve ser capaz de ser separado do sistema de tratamento de forma rápida e eficiente para sua regeneração (se for o caso) ou reutilização em um novo ciclo de degradação de compostos. Assim, considerando os aspectos apresentados, é pertinente se considerar a hipótese de que o efeito sinérgico da utilização de nanopartículas de magnetita ancoradas em carvão ativado pode reunir em um material as características de facilidade de separação magnética, alta área superficial, estabilidade física do catalisador, redução da aglomeração das partículas e fácil aplicação em larga escala. Desta forma, será possível melhorar a capacidade de remoção de poluentes da água e proporcionar uma proteção do meio ambiente ao reutilizar os fotocatalisadores. Ainda que se encontre na literatura estudos sobre carvão com propriedades magnéticas, até o presente momento, não há pesquisas que investiguem de forma profunda as propriedades e a sua aplicação em diversos processos de tratamento de água, nem foi encontrada a combinação de magnetita superparamagnética e carvão ativado. O presente trabalho obteve um

amplo estudo sobre carvão ativado com propriedades magnéticas, produzido a partir da ancoragem de nanopartículas de magnetita no carvão ativado comercial de ossos bovinos. Desse modo, avaliaram-se características importantes como: (i) proporção $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$; (ii) propriedades de área superficial; (iii) propriedades magnéticas; (iv) degradação/remoção de corante Azul de Metileno por diferentes processos, incluindo adsorção, fotocatalise e foto-Fenton; (v) capacidade de reutilização dos compósitos magnéticos; e (vi) produtos da degradação do corante.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um catalisador a base de nanopartículas de magnetita ancoradas em carvão ativado, a fim de transformá-lo em compósito magnético para aplicação em processos de degradação de corantes presentes em águas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral da proposta, são considerados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os efeitos da razão mássica magnetita/carvão ativado nas propriedades dos compósitos magnéticos;
- Investigar as características físico-químicas, de superfície e magnéticas dos compósitos magnéticos preparados;
- Estudar o potencial de remoção de corante azul de metileno via degradação e/ou adsorção pelas amostras de carvão magnético;
- Avaliar a capacidade de recuperação e reuso dos compósitos magnéticos;
- Avaliar os produtos de degradação formados durante o processo de remoção do corante azul de metileno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUENTES ORGÂNICOS

O despejo de efluentes químicos não tratados, provenientes de indústrias de papel e celulose, laticínios, fertilizantes, pesticidas, fundição de metais, produtos farmacêuticos, baterias, indústria de processamento de alimentos, entre outras, causam a poluição de muitos recursos hídricos, prejudicando a vida humana e aquática (BISARIA *et al.*, 2021). Há uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos, assim como patógenos biológicos, presentes nos meios hídricos, que são a principal fonte de água para centenas de milhares de pessoas. Esses poluentes encontrados, como corantes, antibióticos, pesticidas e detergentes (TCHINSA *et al.*, 2021), trazem preocupação devido ao excesso descartado, a utilização em grande escala nas indústrias, as características recalcitrantes e não biodegradáveis quando presentes em estações de tratamento de efluentes, os efeitos negativos à vida e ao meio ambiente e a bioacumulação em seres vivos (BISARIA *et al.*, 2021).

Alguns poluentes orgânicos são conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs) por conta das características citadas anteriormente, além da sua capacidade de se transportar por grandes áreas, tanto pelo ar, como pela água. É fato que esses poluentes são prejudiciais para a biota, salientando os seres humanos (GIRONES *et al.*, 2021). Os POPs possuem alta resistência química e, em geral, levam anos para que haja a decomposição completa de forma natural (WAGNER *et al.*, 2021). Em 2001, foi estipulado um acordo internacional sobre a eliminação, restrição e controle dos POPs, na Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, revisada em 2019 (UNEP, 2017).

Estudos apontam que os POPs podem deixar o sistema imunológico debilitado, tornando os organismos vulneráveis ao acesso microbiano. Há relatos de que o contato com essas substâncias causa distúrbios reprodutivos e malformações congênitas. Outra questão observada é que alguns POPs são relatados como carcinogênicos e podem gerar desregulação nas funções endócrinas (ADITHYA *et al.*, 2021).

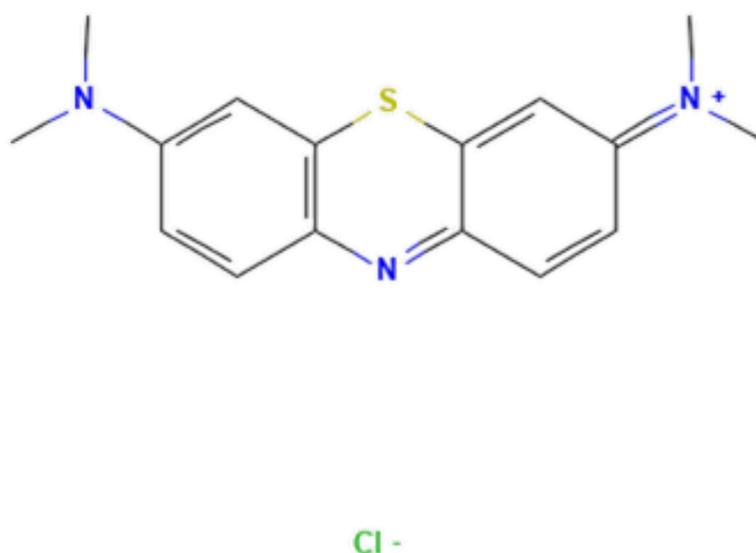
3.1.1 Corantes

Segundo Rashid *et al.* (2020), a indústria têxtil é uma das maiores indústrias do mundo e figura entre as maiores consumidora de água bruta em seu processo produtivo. É estimado que para cada quilo de tecido fabricado, 100 L de efluente colorido são gerados. O efluente gerado pela indústria têxtil contém alta concentração de corantes, que são inseridos ao processo de tingimento em excesso para garantir a junção uniforme da tinta ao tecido. Nessa operação, em torno de 15% dos corantes não se fixam às fibras e acabam compondo o efluente gerado (FAVERO *et al.*, 2020).

Embora poucos corantes sejam naturalmente tóxicos, sua presença torna o efluente altamente recalcitrante e bloqueia a penetração da luz solar e do oxigênio nos ambientes aquáticos, indispensáveis para a sobrevivência da vida aquática (LINCY *et al.*, 2020).

O azul de metileno (AM) é um dos corantes comerciais mais utilizados pelas indústrias de algodão, madeira e seda (MANNA *et al.*, 2017). O azul de metileno também é amplamente utilizado como reagente em titulações de oxidação-redução em análise volumétrica, no tingimento de papel e material de escritório, em cosméticos e em medicamentos inibidores de enzimas (CENTRO NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA, 2021). O AM é um corante sintético produzido a partir da anilina. Em temperatura ambiente, aparece como um pó verde que em água resulta numa coloração azulada com absorção máxima de luz em torno dos 665 nm (MASHKOOR; NASAR, 2020). Esse corante é um composto heterocíclico, que possui fórmula química ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) e foi sintetizado pela primeira vez em 1876 (OZ *et al.*, 2009). Segundo sua estrutura química, o azul de metileno é um corante do tipo azo por apresentar dois átomos de nitrogênio conectados por uma dupla ligação ($-N=N-$). Conforme a sua aplicação, pode apresentar caráter catiônico ou básico. A contaminação por AM em seres humanos pode causar náusea, confusão, cianose, icterícia e necrose de tecidos. Como o AM reage com outras substâncias, isso torna o seu tratamento mais difícil, sendo necessário, muitas vezes, o uso de tecnologias mais avançadas (VIEIRA *et al.*, 2021). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular do Azul de Metileno.

Figura 1 – Estrutura química do corante Azul de Metileno.



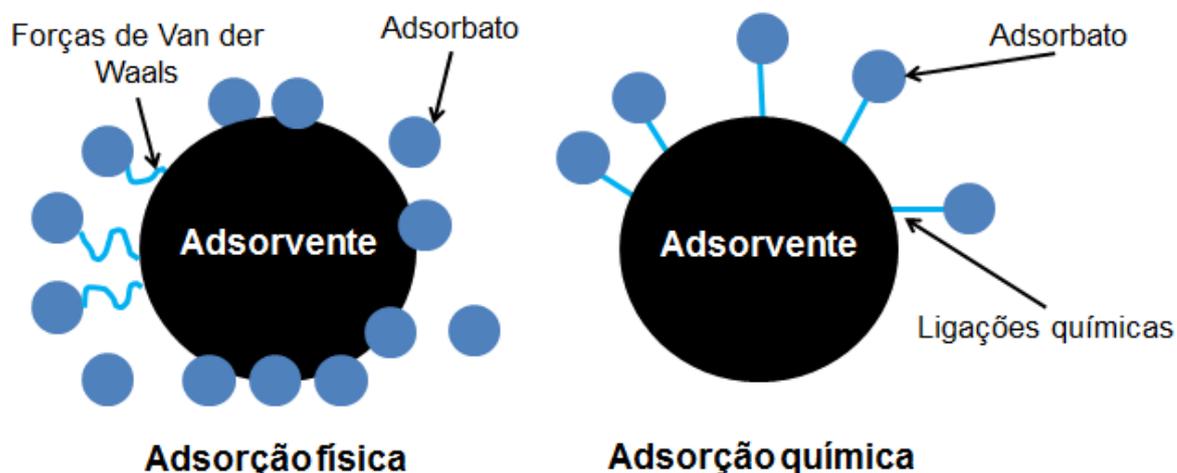
Fonte: Centro nacional de informações sobre biotecnologia (2021).

3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um mecanismo no qual ocorre o acúmulo de uma substância na interface entre duas fases, podendo ser na interface líquido-sólido ou na interface gás-sólido. Desse modo, a substância que se acumula na interface é conhecida como adsorbato e o sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (DA, 2001). De acordo com Koumanova *et al.* (2005), a adsorção geralmente é classificada em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química é caracterizada pela formação de fortes ligações químicas entre as moléculas ou íons de adsorbato à superfície do adsorvente, através da troca de elétrons. Esse tipo de adsorção geralmente é irreversível (KOUMANOVA *et al.*, 2005). A adsorção física ocorre por meio de ligações intrapartículas controlada por forças físicas. As principais forças físicas que controlam a adsorção são as forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, polaridade e interações dipolo-dipolo, caracterizadas por serem forças fracas, sendo assim, reversíveis na maioria dos casos (YAGUB *et al.*, 2014b). A Figura 2 ilustra os processos de adsorção química e física. A troca iônica é outro mecanismo

da adsorção, sendo caracterizada pela substituição entre íons presentes na superfície do sólido e íons presentes em solução (STEPHEN INBARAJ; CHEN, 2011).

Figura 2 – Esquema ilustrativo da adsorção física e química.



Fonte: Adaptado de (MOOSAVI *et al.*, 2020).

O processo de adsorção é uma alternativa interessante para o tratamento de efluentes, sendo amplamente utilizada para remover poluentes orgânicos e inorgânicos (EWIS *et al.*, 2022a). Nas indústrias, a adsorção é utilizada com frequência na separação, purificação, secagem e remoção de impurezas de líquidos e gases. A eficácia do processo depende de alguns fatores relacionados ao adsorvente, como: área de superfície, tamanho de partícula e proporção ideal adsorvente/adsorbato; e fatores relacionados ao adsorbato, como: interação adsorbato-adsorvente, temperatura, pH e tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato (DA, 2001).

A adsorção se distingue por ser flexível e de fácil aplicabilidade, baixo custo inicial e não produz substâncias nocivas. Além disso, a adsorção física é um método muito interessante para a remoção de corantes de efluentes contaminados, de modo que, é um processo que não necessita de uma etapa de pré-tratamento antes da aplicação e tem uma alta eficiência (NISTOR *et al.*, 2022). Algumas desvantagens desse processo associadas ao adsorvente incluem: elevado custo, dificuldade de recuperação e de regeneração (MOOSAVI *et al.*, 2020).

Muitos materiais naturais e até mesmo resíduos são transformados em adsorventes. Os mais comuns são o carvão ativado (MA *et al.*, 2022), carvão natural

(BAEZA *et al.*, 2008), argilas (BETTIOL *et al.*, 2022), sílica em gel (HOU *et al.*, 2023), quitosana (WANG *et al.*, 2022a), resíduos da agroindústria (ALICE *et al.*, 2022) e resíduos da mineração (CECHINEL *et al.*, 2022).

Recentemente, a utilização de adsorventes em tamanho nanométrico vem ganhando destaque, por conta das propriedades únicas dessas nanopartículas, como grande área superficial, sítios de ligação ativos e alta reatividade de superfície. Desse modo, os nanoadsorventes são altamente eficazes na separação de uma ampla gama de contaminantes com tamanhos moleculares variados. Eles adsorvem de forma rápida e eficiente, sem liberar carga tóxica. Além disso, esses adsorventes são facilmente regenerados, possibilitando a sua reutilização após a separação do adsorbato (KUMARI; ALAM; SIDDIQI, 2019). A Tabela 1 apresenta estudos utilizando o processo de adsorção na remoção de poluentes orgânicos.

Tabela 1 – Estudos utilizando adsorção para remoção de compostos orgânicos.

Adsorvente	Poluente	Referência
Fe ₃ O ₄ /bentonita	4-Nitrofenol	Ewis <i>et al.</i> (2022b)
Carvão ativado	Chumbo e cádmio	Baskaran; Abraham (2022)
Fe ₃ O ₄ /PDA/bentonita	Corante Cristal Violeta	Ain <i>et al.</i> (2020)
Biochar/AlOOH	Fósforo	Zheng <i>et al.</i> (2019)
Biochar	Amônia	Fan <i>et al.</i> (2019)
Biochar	Cádmio	Tan <i>et al.</i> (2015)

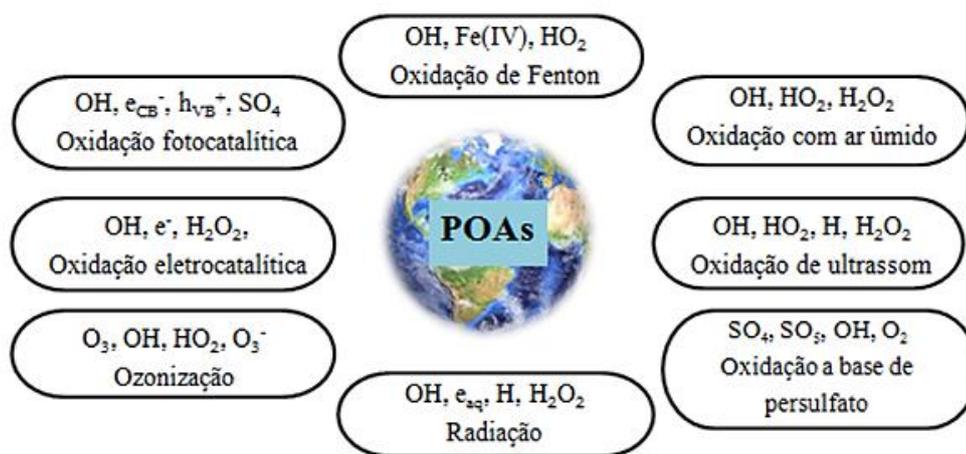
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Pesquisadores de todo mundo buscam processos de tratamentos de águas que removam poluentes de forma mais efetiva. Esses processos podem ser métodos simples ou a combinação de métodos que se complementam (KURIAN, 2021).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma alternativa para tornar os tratamentos de água mais eficientes. Segundo Rayaroth *et al.* (2021), esses processos são baseados principalmente no caráter não seletivo da reação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com alto potencial de oxidação e altas taxas de reação. Além

dos radicais hidroxila, outras espécies reativas de oxigênio também são formadas e são capazes de degradar poluentes, como SO_4^- , O_3^- e $\bullet\text{HO}_2$. Os diferentes tipos de POAs e as espécies reativas envolvidas em cada processo são apresentados na Figura 3. A Tabela 2 compara os valores dos potenciais redox de algumas espécies oxidantes presentes nos POAs.

Figura 3 – Diferentes POAs e radicais que podem ser gerados em cada processo.



Fonte: Adaptado de (WANG; WANG, 2020).

Tabela 2 – Potenciais Redox de alguns compostos.

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical hidroperoxila	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Os POAs são muito utilizados para degradar contaminantes orgânicos devido à sua alta capacidade de oxidação. As áreas de atuação desses processos são amplas, destacando tratamento de efluentes industriais de empresas agroquímicas (YABALAK, 2021), papel e celulose (LIU; LUO; SHUKLA, 2020), têxteis (GOUESS *et al.*, 2022), campos petrolíferos (ARROYO; ROSANO-ORTEGA; MARTÍNEZ-GALLEGOS, 2021), tratamentos de rejeitos hospitalares (GHJAIR; ABBAR, 2023), resíduos farmacêuticos (BILAL *et al.*, 2021), além de serem usados na redução de metais pesados como arsênio e cromo para espécies de menor toxicidade (LEI *et al.*, 2023).

Os catalisadores podem ser classificados, quanto a sua utilização na reação, em catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. Os catalisadores homogêneos se encontram na mesma fase que os reagentes durante as reações, normalmente na fase líquida, e todos os átomos da sua estrutura apresentam sítios ativos. Esses catalisadores possuem maior interação com os reagentes e por isso, proporcionam um alto rendimento das reações e elevada seletividade. Porém, por conta do maior contato com os reagentes, a utilização de catalisadores homogêneos tem como desvantagem a dificuldade de separação e a baixa estabilidade térmica, ocasionando a geração de rejeito e o maior custo de processo (FERREIRA *et al.*, 2022). Os catalisadores heterogêneos, de maneira geral, são materiais sólidos que possuem em sua superfície sítios ou centros ativos, onde são neles que ocorrem as reações. Desse modo, esses catalisadores são mais estáveis e por estarem dissolvidos em solução, apresentam maior facilidade de separação e recuperação. No entanto, esses materiais apresentam baixa seletividade e menor quantidade de sítios ativos, em relação aos catalisadores homogêneos e com isso, alcançam menores taxas de rendimento das reações. Ainda assim, de modo geral, os catalisadores heterogêneos possuem maior aplicabilidade, incluindo o uso em POAs (SCHMAL, 2016).

Dentre os POAs existentes sobressaem-se as oxidações de Fenton, técnica fotolítica UV, processo foto-Fenton, sonólise, processo de ozonização e a fotocatalise (SONU *et al.*, 2019).

Os processos Fenton, Foto-Fenton e fotocatalise são detalhados nas subseções a seguir.

3.3.1 Processo de Fenton e Foto-Fenton

Entre esses mecanismos oxidantes, o processo Fenton vem sendo muito utilizado por conta da sua eficiência em degradar poluentes orgânicos muito complexos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Esse método consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio pela ação catalítica do ferro, formando radicais hidroxila (USMAN; HANNA; HADERLEIN, 2016). O processo Fenton pode ser utilizado junto com outras técnicas acopladas ao sistema que aprimoram esse mecanismo. A Figura 4 traz os derivados do processo Fenton e os métodos adicionados ao sistema. Esses métodos normalmente são o sono-Fenton, quando utiliza ultrassom, o eletro-Fenton quando utiliza eletrodos, e o foto-Fenton, quando utiliza radiação.

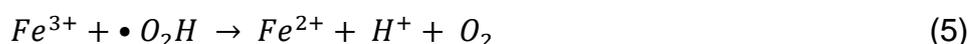
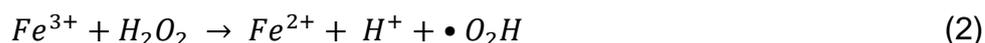
Figura 4 – Derivados do Processo Fenton e suas técnicas.



Fonte: Adaptado de (GUIDOLIN; CECHINEL; ARCARO, 2022).

O processo Fenton consiste em um conjunto de reações onde se utiliza geralmente o peróxido de hidrogênio com íons de ferro, gerando espécies de oxigênio ativas que oxidam compostos orgânicos e inorgânicos. A reação de Fenton foi descrita por Henry J. Fenton, em 1894, mostrando que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) poderia ser ativado por sais ferrosos (Fe^{2+}), oxidando o ácido tartárico (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Em 1934, Haber *et al.* descreveram que os radicais hidroxila

(•OH) são os componentes oxidantes presentes nas reações de Fenton. De acordo com Zhang *et al.* (2019), o mecanismo de oxidação para o processo Fenton foi estudado por quase 90 anos. Pesquisas mostram que o processo de Fenton inclui mais de 20 reações químicas, destacando-se as Equações 1 a 10:



Na reação principal (Eq. 1), conhecida como Reação de Fenton, o peróxido de hidrogênio é ativado pelos íons ferrosos (Fe^{2+}), gerando íons férricos (Fe^{3+}) e os radicais hidroxila. Os íons férricos podem ser reduzidos pela sua reação com o excesso de peróxido de hidrogênio para formar novamente íons ferrosos e mais radicais (Eq. 2). São produzidos radicais hidroperoxila ($\bullet O_2H$), que podem oxidar componentes orgânicos, porém, de forma menos eficaz (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

As equações 3, 4 e 5 são reações presentes no processo de Fenton e representam, juntamente com a equação 2, as etapas de limitantes de reação de Fenton, pois há o consumo das espécies oxidativas. Os radicais da mesma forma que são produzidos também podem ser eliminados pela ação dos íons ferrosos (Eq. 3), pela reação com o peróxido (Eq. 7), pelos radicais hidroperoxila (Eq. 9) e até ser eliminado por si só (Eq. 6 e Eq. 8) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). A decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio molecular e água ocorre de acordo com a Eq. (10). As equações apresentadas comprovam o mecanismo complexo associado às reações de Fenton. Da mesma forma que o peróxido de

hidrogênio atua como gerador de radicais, como apresentado na Equação 1, também pode atuar como eliminador dos mesmos.

Como apresentado na Tabela 2, os radicais hidroxila gerados pela reação catalítica dos íons de ferro com o peróxido são compostos com alto potencial de oxirredução (2,8 V). Nota-se que o potencial redox do radical hidroxila só é inferior ao flúor (3,03 V), comprovando o seu alto desempenho. O radical hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$), outro radical presente nas equações de Fenton, possui potencial redox muito baixo, o que confirma a sua menor capacidade de oxidação de espécies orgânicas.

A reação de Fenton tradicional, também conhecida como Fenton homogêneo, apresenta algumas desvantagens operacionais que dificultam a sua operação em larga escala ou em alguns processos específicos de tratamento. Dentre as desvantagens, podemos listar o elevado consumo de peróxido, a faixa restrita de pH para operação efetiva (pH ~ 3) e a geração excessiva de hidróxido férrico e consequente formação de lama. Com isso, para melhorar o processo Fenton e eliminar esses inconvenientes, os pesquisadores começaram a verificar a possibilidade de trabalhar com catálise heterogênea de Fenton (LU *et al.*, 2021b). Nesse processo, o ferro se encontra de maneira estável dentro de uma estrutura sólida, podendo decompor o H_2O_2 em $\bullet\text{OH}$ sem lixiviar íons de ferro para a solução, evitando a sua precipitação. A condição estável desses catalisadores da reação de Fenton heterogêneo também garante uma ampla gama de valores de pH para trabalho e possibilita a fácil recuperação e o reuso desses catalisadores (ZHU *et al.*, 2019).

Os catalisadores heterogêneos utilizados para a degradação de poluentes orgânicos via oxidação de Fenton podem ser materiais de diversos tipos, sendo divididos comumente em ferro zero valente, alguns tipos de solos ricos em ferro, óxidos de ferro e materiais residuais carregados com ferro. Dentre os óxidos de ferro pode-se citar a ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (ZHU *et al.*, 2018), a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (PRADHAN; SAHU; PARIDA, 2013), a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (XU *et al.*, 2016), a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) (HE *et al.*, 2017), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (MA *et al.*, 2018) e a pirita (FeS_2) (CECHINEL *et al.*, 2022). Entre os solos encontram-se os hidróxidos (LDHs) (BAI *et al.*, 2017) e as argilas pilarizadas (XU *et al.*, 2016). Dentre os resíduos utilizados como catalisadores pode-se citar a cinza volante, a cinza de pirita e o pó de alto forno. Esses catalisadores, muitas vezes, são suportados por outros materiais para manter a imobilização do ferro. Esses materiais normalmente são porosos, onde

se destaca a argila, o carvão ativado, a alumina, a sílica, as zeólitas, fibras em geral, biossorventes e hidrogéis, dentre outros materiais (NIDHEESH, 2015).

O uso de nanomateriais a base de ferro como catalisadores traz novas perspectivas de aplicação para as reações de Fenton. Os nanomateriais possuem um melhor desempenho catalítico quando comparados aos mesmos materiais na escala micro. Este fato se deve principalmente a grande área superficial que confere uma maior reatividade química (LEONEL; MANSUR; MANSUR, 2021). Segundo Zeidman *et al.* (2020), o uso de nanomateriais imobilizados para promover processos de oxidação avançados (POAs) foram relatados como sendo altamente eficientes na degradação de compostos orgânicos emergentes, tais como os antibióticos.

Como apresentado anteriormente, o processo foto-Fenton é uma ramificação do processo Fenton homogêneo onde há a combinação de peróxido de hidrogênio com radiação e íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} . No geral, o sistema foto-Fenton produz mais radicais hidroxila que o processo Fenton por si só, aumentando a taxa de degradação dos poluentes orgânicos (MATAVOS-ARAMYAN *et al.*, 2017a). O efeito da radiação no sistema é atribuído a foto-redução dos cátions Fe^{3+} para Fe^{2+} em paralelo com a fotólise do H_2O_2 (UV/ H_2O_2). Com isso, reações adicionais ocorrem no sistema e estão representadas nas Equações 11 e 12.



A regeneração de Fe^{2+} pela foto-redução do Fe^{3+} é acelerada nesse processo (Eq. 11), onde a formação de radicais hidroxila aumenta. Além disso, a reação de fotólise do H_2O_2 (Eq. 12), também produz $\bullet OH$, contribuindo para a eficiência do sistema.

No sistema foto-Fenton, o tipo da fonte de luz utilizada interfere no desempenho da degradação dos poluentes. No caso das lâmpadas, comumente utilizadas nesse processo, o modelo da lâmpada e a sua potência podem interferir na eficiência da técnica. As lâmpadas artificiais comumente usadas são aquelas que emitem UVA com $\lambda = 315\text{--}400$ nm, UVB com $\lambda = 280\text{--}315$ nm ou UVC com $\lambda = 100\text{--}280$ nm (BRILLAS, 2020).

Quanto menor o comprimento de onda, maior o rendimento da foto-redução. Neste caso, a radiação ultravioleta (UV) ganha destaque na aplicação para as reações de foto-Fenton, uma vez que o comprimento de onda pode influenciar na formação de $\bullet\text{OH}$ e na foto-redução dos íons Fe^{3+} para íons Fe^{2+} . O H_2O_2 não reage com comprimentos de onda acima de 320 nm, dessa forma, a radiação UVA (320 nm a 400 nm) não ativa a decomposição do H_2O_2 , somente participa da foto-redução do ferro. O aumento da energia de radiação influencia positivamente a atividade catalítica do sistema, ou seja, ao trocar uma lâmpada de 8 W por uma de 16 W, por exemplo, há um acréscimo na taxa de foto-redução do ferro e assim, uma maior formação de radicais hidroxila, potencializando a degradação foto-Fenton (ZHANG *et al.*, 2019).

No entanto, a aplicação do processo foto-Fenton heterogêneo utilizando luz ultravioleta é restrita, por ser um processo que demanda muita energia e conseqüentemente, ocasiona um custo elevado na aplicação. Como se sabe, em comparação com o processo foto-Fenton usando radiação ultravioleta artificial, o processo foto-Fenton usando luz visível como fonte de luz é mais econômico e, portanto, para a aplicação prática na degradação de poluentes orgânicos, se torna mais viável (YANG *et al.*, 2022b).

Radiações de ondas no comprimento na zona do visível e próximo do ultravioleta (400 a 700 nm, aproximadamente) apresentaram eficiência na degradação de alguns poluentes orgânicos, dentre eles cita-se poluentes como 4-clorofenol, nitrobenzeno, anisol, herbicidas e etileno glicol, são alguns exemplos (MATAVOS-ARAMYAN *et al.*, 2017b).

Em geral, o processo foto-Fenton acontece com o pH próximo a 3, com razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ entre 2 e 150 e razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ entre 1 e 3,5. Dessa forma, uma desvantagem desse processo é o baixo pH, o que dificulta a sua aplicação em larga escala. Para que a reação foto-Fenton ocorra em soluções com pH próximo do neutro (6,5 - 7,5) seria necessário adicionar agentes quelantes ao sistema, formando assim, complexos orgânicos de ferro dissolvido. Uma vantagem desse processo é a utilização de uma baixa concentração de ferro para a reação. Como o ferro é facilmente regenerado pelos fótons, não há a necessidade de utilizar uma alta concentração, além disso, a remoção de ferro da solução após o processo pode ser dispensável caso a concentração esteja abaixo do limite imposto para descarte

(RUEDA-MÁRQUEZ *et al.*, 2020). A Tabela 3 apresenta estudos utilizando as derivações do processo Fenton na degradação de compostos orgânicos.

Tabela 3 – Estudos utilizando derivados do processo Fenton na degradação de compostos orgânicos.

Processo	Catalisador	Poluente	Referência
Foto-Fenton	FeOOH/Bi ₂ WO ₆	Cloridrato de Tetraciclina	Jia <i>et al.</i> (2023a)
Fenton e Foto-Fenton	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ /argila	Triclosan	Cardona <i>et al.</i> (2023)
Foto-Fenton	BiFeO ₃ -Bi ₂ Fe ₄ O ₉ /bentonita	Etil Xantato	Yang <i>et al.</i> (2022b)
Eletro-Fenton	FeSO ₄ .7H ₂ O	Corante Naftol Azul Preto	Meddah <i>et al.</i> (2022)
Fenton e foto-Fenton	Fe ₃ O ₄	Azul de Metileno	Guidolin <i>et al.</i> (2021b)
Fenton e Foto-Fenton	FeSO ₄ .7H ₂ O	Corante Verde Malaquita	Li; Cheng (2021)
Eletro-Fenton	C ₄ H ₆ CoO ₄	Herbicida Diuron	Qi; Sun; Sun (2021)
Sono-Fenton	NiO	Cefalexina	Mohammadi <i>et al.</i> (2020)
Sono-Fenton	Fe ₃ O ₄	Metronidazol	Hu <i>et al.</i> (2017)

3.3.2 Fotocatálise

A remoção fotocatalítica de corantes possui algumas vantagens quando se trata de degradação de poluentes. Dentre elas, tem-se a possível utilização de um recurso renovável (luz solar), o fato de possuir um esquema operacional simples, proporcionar a remoção eficiente e a mineralização completa do corante. Além disso, a fotocatálise amplia seu espaço de aplicação com a implementação do uso da nanotecnologia e dos nanomateriais (DIN *et al.*, 2021).

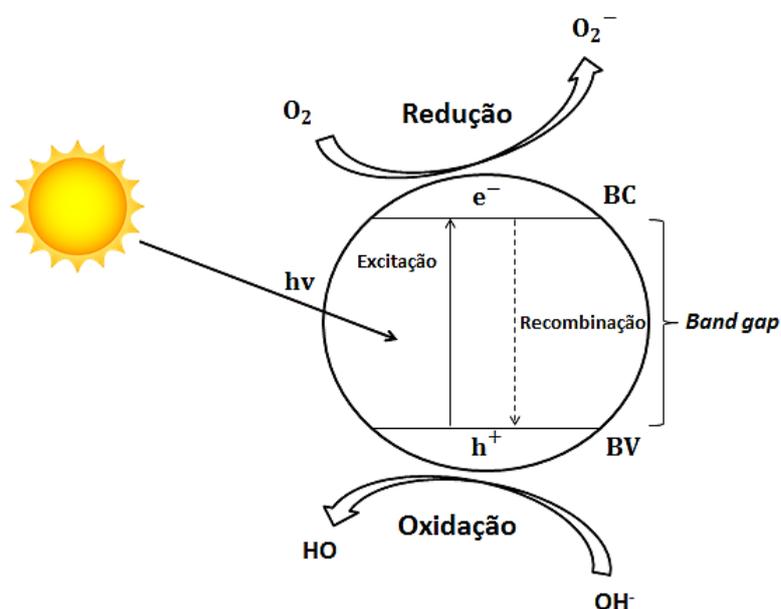
A fotocatálise consiste em uma técnica que utiliza luz (solar/visível ou ultravioleta) e um semicondutor inorgânico que absorve energia do fóton maior ou igual à energia do band gap. Este material precisa possuir alta estabilidade de reação,

não toxicidade, resistência à corrosão e não gera poluição secundária (PEDANEKAR; SHAIKH; RAJPURE, 2020).

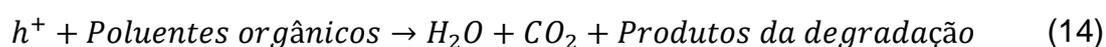
O processo de degradação fotocatalítica consiste, em geral, em cinco etapas: (i) etapa onde ocorre a transferência de massa dos poluentes orgânicos na fase líquida para a superfície do fotocatalisador; (ii) nessa etapa ocorre a ativação dos fótons, onde ocorre a adsorção dos poluentes orgânicos na superfície do fotocatalisador; (iii) ocorre a reação de fotocatalise propriamente dita na superfície do fotocatalisador; (iv) nesse momento acontece a dessorção dos produtos orgânicos degradados (produtos intermediários/mineralizados); (v) na última etapa ocorre a transferência de massa dos poluentes degradados da região de interface para o fluido (AL-MAMUN *et al.*, 2019).

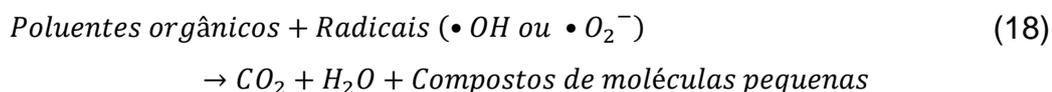
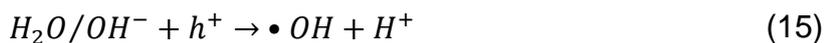
A Figura 5 ilustra o processo fotocatalítico. Os mecanismos das reações de fotocatalise podem ser resumidos em absorção de fótons, excitação e reação, estando descritos nas Equações de 13 a 18.

Figura 5 – Esquema ilustrativo da fotocatalise.



Fonte: Adaptado de (AL-MAMUN *et al.*, 2019).





Quando o fotocatalisador absorve f\u00f3tons com energia maior que o seu *gap*, ocorre a excita\u00e7\u00e3o dos el\u00e9trons da banda de val\u00eancia e, assim, eles pulam para a banda de condu\u00e7\u00e3o (Eq. 13). A seguir, os el\u00e9trons e os buracos fotoinduzidos (h^+) s\u00e3o separados e se deslocam para a superf\u00edcie do fotocatalisador, onde os orif\u00edcios fotogerados atacam os poluentes org\u00e2nicos que se degradam de forma significativa (Eq. 14). Seguindo o mecanismo, a oxida\u00e7\u00e3o inicia quando os orif\u00edcios migraram para a superf\u00edcie do fotocatalisador, juntamente com a forma\u00e7\u00e3o do radical hidroxila ($\bullet OH$) pela oxida\u00e7\u00e3o H_2O/OH^- (Eq. 15). Caso o potencial de banda de condu\u00e7\u00e3o do semicondutor for negativo, pode haver a redu\u00e7\u00e3o do O_2 (Eq. 16). Ap\u00f3s a excita\u00e7\u00e3o, os \u00edons de hidrog\u00e9nio podem se recombinar com os el\u00e9trons e produzir energia t\u00e9rmica (Eq. 17), ocasionando a diminui\u00e7\u00e3o da efici\u00eancia da fotodegrada\u00e7\u00e3o. Por \u00faltimo, os poluentes org\u00e2nicos, atrav\u00e9s da oxida\u00e7\u00e3o das esp\u00e9cies de oxig\u00e9nio, s\u00e3o convertidos em pequenas mol\u00e9culas, como CO_2 e H_2O (Eq. 18) (QIN *et al.*, 2021).

Para garantir total efici\u00eancia do processo fotocatal\u00edtico \u00e9 necess\u00e1rio definir alguns par\u00e2metros operacionais \u00f3timos, garantindo a otimiza\u00e7\u00e3o do processo de tratamento. V\u00e1rios estudos relataram os par\u00e2metros a serem ajustados, como o tipo de poluente e sua concentra\u00e7\u00e3o (BORA; MEWADA, 2017); o pH (SARASIDIS *et al.*, 2014), a intensidade da luz e o tipo (ultravioleta ou vis\u00edvel) (ISMAEL, 2021), a quantidade e o tipo de dopante (ZHAO *et al.*, 2018), e, sobretudo, as propriedades do fotocatalisador, como a morfologia e a \u00e1rea superficial (PRIYA *et al.*, 2021) devem ser levadas em considera\u00e7\u00e3o. A Tabela 4 apresenta estudos utilizando o mecanismo de fotocatal\u00edse na degrada\u00e7\u00e3o de compostos org\u00e2nicos. Observa-se que diversos materiais fotocatalisadores podem ser usados, desde ferritas, perovskitas, terras raras e \u00f3xidos. Dependendo do \u00f3xido utilizado e seu *band-gap*, radia\u00e7\u00e3o vis\u00edvel ou ultravioleta pode ser empregada. Observa-se tamb\u00e9m a infinidade de compostos org\u00e2nicos que podem ser degradados a partir de tais fotocatalisadores.

Tabela 4 – Estudos utilizando fotocatalise para degradar compostos orgânicos.

Fotocatalisador	Radiação	Poluente	Referência
(CQDs)/CeO ₂ /BaFe ₁₂ O ₁₉	Visível	Alaranjado de Metila	Wang <i>et al.</i> (2022b)
Zn/Co	Visível	Azul de Metileno	Zhu <i>et al.</i> (2022)
Fe ₃ O ₄	Visível	Azul de Metileno	Guidolin <i>et al.</i> (2021b)
Sb ₂ S ₃ @PCS	Visível	Rodamina B	Dashairya <i>et al.</i> (2021)
CeO ₂ /CCN	Visível	Tetraciclina e Cromo	Xu <i>et al.</i> (2021)
CoFe@NSC	Visível	Oxitetraciclina	Zhang <i>et al.</i> (2021)
Ag ₃ PO ₄ /ZnO	Visível	Ciprofloxacina	Yu <i>et al.</i> (2020)
Ag/ZnO	UV	Fenol	Vaiano <i>et al.</i> (2018)

3.4 MATERIAIS SEMICONDUTORES

Semicondutores são materiais que possuem a banda de valência (BV) totalmente preenchida e a banda de condução (BC) completamente vazia na temperatura absoluta de zero Kelvin (0 K), se comportando nessa condição como isolantes. Esses materiais possuem uma banda de energia proibida pequena (<4 eV), correspondendo a 1,1 eV para o silício e 0,72 eV para o germânio, por exemplo (RESNICK, 2009). Nesse caso, para que os elétrons excitados possam passar do topo da banda de valência ao fundo da banda de condução é necessário à aplicação de menor energia, devendo ser pelo menos igual ou maior ao valor da banda proibida. Com isso, os elétrons podem ocupar a banda de condução fazendo com que se tenha estados vagos, ou lacunas, na banda de valência (WERMUTH, 2019). Deste modo, cada excitação térmica que promove um elétron para a banda de condução forma dois portadores de carga, o elétron e a lacuna, que representam uma espécie de partícula livre portadora de carga elétrica (RESNICK, 2009). Essas lacunas ou orifícios fotogerados são capazes de degradar diferentes compostos (QIN *et al.*, 2021). Os semicondutores mais utilizados em aplicações fotocatalíticas são o dióxido de titânio (JOE; REINOUT, 2019), trióxido de tungstênio (ANIS *et al.*, 2017), bismuto (HAO *et al.*, [s.d.]), vanádio (SUN *et al.*, 2008), entre outros.

De forma geral, os elementos semicondutores são os mais utilizados como fotocatalisadores, por conta de suas propriedades, como energias de *band gap* adequadas para o processo de fotocatalise, e configurações eletrônicas bem definidas, com as bandas de valência e de condução desocupadas. Um sistema fotocatalisador combina a alta atividade com a alta eficiência de conversão de energia, em relação ao processo de interesse. Além disso, os materiais fotocatalíticos devem ser atóxicos, inertes (biologicamente e quimicamente), ser de fácil disposição e processamento (MOHD ADNAN; BAO; MUHD JULKAPLI, 2020). Estudos apontam que os semicondutores dos grupos II e VI da tabela periódica são os candidatos mais promissores para a utilização como fotocatalisadores ativados por luz visível (PIRHASHEMI; HABIBI-YANGJEH; RAHIM, 2018). De acordo com Ameta *et al.* (2018), semicondutores são capazes de conduzir eletricidade mesmo em temperatura ambiente na presença de luz e, portanto, funcionam como fotocatalisadores.

Alguns semicondutores têm a capacidade de fotocatalisar a mineralização completa de muitos poluentes emergentes, como os compostos aromáticos, hidrocarbonetos halo, inseticidas, pesticidas, corantes e surfactantes. Os materiais fotocatalíticos possuem diversas aplicabilidades, tais como em materiais anti-incrustação, anti-embaçamento, conservação e armazenamento de energia, desodorização, esterilização, autolimpeza, purificação do ar, tratamento de águas residuais, etc (AMETA *et al.*, 2018b).

Os semicondutores de óxidos metálicos recebem grande atenção na aplicação fotocatalítica, devido ao fato de que a sua superfície possui ânions O^{2-} , com o tamanho muito maior que o tamanho de cátions M^{n+} . Dessa forma, a insaturação da superfície é compensada pela reação com o vapor de água, que dá origem a formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$) (MOHD ADNAN; BAO; MUHD JULKAPLI, 2020).

Há vários estudos com diferentes fotocatalisadores e grande parte desses estudos utiliza o TiO_2 devido a sua boa estabilidade química e disponibilidade. Entretanto, o TiO_2 não é capaz de absorver luz visível, devido ao seu largo *band gap* (3,2 eV), o que limita o seu uso (BASAVARAJAPPA *et al.*, 2019). O ZrO_2 é muito utilizado como isolante por possuir um *band gap* ainda mais largo (5 eV) e também é aplicado com o TiO_2 para melhorar as suas propriedades e o efeito sinérgico (ROKHSAT; AKHAVAN, 2016). Esse efeito sinérgico é apresentado em outros trabalhos. Naeimi *et al.* (2022) desenvolveram um estudo com o óxido de tungstênio

(WO_3) dopado com metais de transição (Ni, Fe e Zn). A síntese foi feita pelo método de combustão em solução assistida por micro-ondas. O desempenho fotocatalítico dos materiais dopados com Ni e Fe foram melhorados, por outro lado, o material dopado com Zn ocasionou uma menor eficiência na degradação do corante azul 194 (NAEIMI *et al.*, 2022b). Outro estudo desenvolveu um fotocatalisador de BiVO_4 co-dopado com Gd e Y e, nesse caso, o material degradou 94% do corante azul de metileno em 90 min do tempo de irradiação (UV), 4 vezes mais do que o fotocatalisador BiVO_4 puro (NOOR *et al.*, 2021). Em seu trabalho (FAZLI *et al.*, 2021) desenvolveram nanocatalisadores cúbicos de Co e Zn dopados com Fe_3O_4 . Os materiais foram utilizados para a ativação de peróxido de hidrogênio e persulfato sob irradiação UVA para degradar sulfaleno, um contaminante farmacêutico. Essa integração melhorou a ativação do peróxido e do persulfato, gerando uma degradação de 67% do poluente em águas residuais reais.

Os óxidos de ferro mais utilizados como fotocatalisadores são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a goethita (FeOOH). Por conta das suas estruturas de banda estreita (2,2 eV), esses fotocatalisadores absorvem radiação no espectro solar, ou seja, são ativados pela luz solar e pela luz visível também, tornando-se materiais muito funcionais (KIWI; RTIMI, 2021).

A literatura apresenta que a atividade dos fotocatalisadores nanoestruturados, quando comparados com os materiais particulados, é maior, devido à grande área superficial dos nanomateriais e suas propriedades como maior resistência elétrica, magnetização, solubilidade, maior transferência de massa, entre outras. Essas características possibilitam uma absorção de luz superior, além da alta separação de carga e fotoestabilidade (YOU *et al.*, 2019).

Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) são utilizadas em diversas aplicações que buscam melhor resistência à corrosão e atividade fotocatalítica. Isso ocorre devido as suas características físico-químicas, como absorção de luz ultravioleta (UV), além de suas propriedades óticas, térmicas, elétricas e magnéticas. Além disso, essas nanopartículas são amplamente utilizadas como pigmento em plásticos, tintas, papel, corante em alimentos, aditivos alimentares e cosméticos.

Nanopartículas de óxido de ferro também possuem alta aplicabilidade, podendo ser utilizadas como pigmentos, material magnético, sensores,

fotocatalisadores e nas áreas de biodiagnóstico, biomedicação e aplicações tecnológicas (DEB; CHANDRA; SANKAR, 2021).

3.4.1 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é um óxido de ferro que possui valência mista e pertence ao grupo espinélio, possuindo propriedades redox únicas e sendo utilizada na ativação de processos de oxidação. Dentre os minérios encontrados na natureza, a magnetita é a mais magnética e é amplamente utilizada em processo de Fenton por conta de seus íons ferrosos estruturais (RADÓN *et al.*, 2019). O desempenho magnético da Fe_3O_4 é dependente do método escolhido para a sua síntese, sendo que o tamanho e morfologia dos cristais são diretamente relacionados às propriedades magnéticas.

Quando o diâmetro da partícula é menor que o diâmetro crítico ($D_P < D_C$), ocorre a formação de um monodomínio, e o material apresenta comportamento superparamagnético. Por conta disso, as nanopartículas superparamagnéticas são mais suscetíveis ao campo aplicado e, portanto, a curva de magnetização apresenta magnetização remanente e campo coercivo nulos, não apresentando histerese magnética (SOARES *et al.*, 2021). Dessa forma, as nanopartículas de Fe_3O_4 exibem o comportamento superparamagnético, ao atingir diâmetro de partículas abaixo de 15 nm (YEW *et al.*, 2020).

Os métodos mais utilizados para a síntese de nanopartículas de magnetita são: síntese sol-gel (VENTURINI *et al.*, 2022), co-precipitação (KRISTIANSEN; CHURCH; UCAR, 2023), decomposição térmica (MARCELO *et al.*, 2020), hidrotermal (ZARGAR *et al.*, 2018), microemulsão (GU *et al.*, 2019), entre outras. O método sol-gel é uma técnica bem estabelecida e permite o desenvolvimento de materiais cristalinos, homogêneos e de alta pureza. Além disso, alguns parâmetros podem ser modificados nesse método, proporcionando a obtenção de partículas com tamanhos e formas diversas, porém, de forma controlada. As propriedades magnéticas também podem ser modificadas, mediante diferentes temperaturas de tratamento térmico (VENTURINI *et al.*, 2019). Venturini *et al.* (2022) estudaram a influência do tratamento térmico e da razão de equivalência citrato-nitrato na síntese sol-gel de baixa temperatura de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, desse modo,

obteve nanopartículas com excelente potencial para aplicações biomédicas e ambientais.

A literatura apresenta resultados eficientes para o uso da magnetita como catalisador da reação de Fenton heterogêneo em processos de degradação de poluentes orgânicos. Em estudo conduzido por Sun *et al.* (2013) a degradação da amoxicilina atingiu a eficiência máxima de remoção de 98,2% usando eletro-Fenton heterogêneo sem aeração externa com nano-Fe₃O₄ sintetizado pelo método de co-precipitação química. Outro estudo conduzido por Vieira *et al.* (2020b) usou a irradiação de microondas na ativação heterogênea de nano-Fe₃O₄ para obtenção de radicais •OH a partir da decomposição do H₂O₂. Além da notável reutilização em até sete ciclos, sendo completamente removida pela aplicação de um simples campo magnético, a degradação do corante rodamina B atingiu 97,55%. A notável possibilidade de recuperação, aplicando um campo magnético, também foi verificada no uso de nano-Fe₃O₄ sintetizadas pelo método *sol-gel* em estudo desenvolvido por Guidolin *et al.* (2021a). A degradação do corante azul de metileno atingiu 95%, após 48 h de reação, utilizando foto-Fenton

Estudos também comprovam a eficácia da magnetita em aplicações fotocatalíticas. Talukdar *et al.* (2020) sintetizaram Fe₃O₄ dopada com Ag₃PO₄ e suportada em biocarvão ativado pelo método de co-precipitação. O material foi usado como fotocatalisador magneticamente recuperável, para ativar peroxidisulfato sob luz visível. O material proporcionou 95,6% de degradação do poluente bisfenol-A, em 60 min. Nanocompósitos de grafeno/quitosana/magnetita (Gr/CS/Fe₃O₄) foram sintetizados por Maruthupandy *et al.* (2020) utilizando o método hidrotérmico e apresentaram 100% de eficiência fotocatalítica de degradação para os corantes rodamina B (40 min), azul de bromotimol (60 min), azul de metileno (80 min) e laranja de metila (100 min), utilizando luz visível.

3.5 MATERIAIS SUPORTE

O uso de catalisadores semicondutores em processos catalíticos, no geral, tem como desvantagem, muitas vezes, o alto custo de metais nobres, a falta de estabilidade do metal, a agregação das partículas, a dificuldade de recuperação do material e um curto ciclo catalítico (DAS *et al.*, 2023). Dessa forma, o uso de

semicondutores suportados em materiais porosos, buscando melhorar as propriedades catalíticas e de adsorção desses materiais (KAKAVANDI *et al.*, 2019). Isso engloba a dopagem com outros elementos e o uso de suportes ou materiais de apoio. Os princípios essenciais para um bom suporte é proporcionar boa estabilidade química e térmica, aumentar a área de superfície e a capacidade de adsorção, assim como possibilitar a produção em larga escala e o baixo custo (HITAM; JALIL, 2020).

Além disso, a aplicação dessas técnicas resulta na diminuição de aglomerados nas soluções e em alguns casos, tornam os fotocatalisadores magneticamente recuperáveis. Existem diversos tipos de materiais de apoio para fotocatalisadores, sendo os materiais carbonosos como o carvão ativado, o nitreto de carbono, os nanotubos de carbono, o grafeno, entre outros, materiais ambientalmente amigáveis (SHARMA *et al.*, 2019).

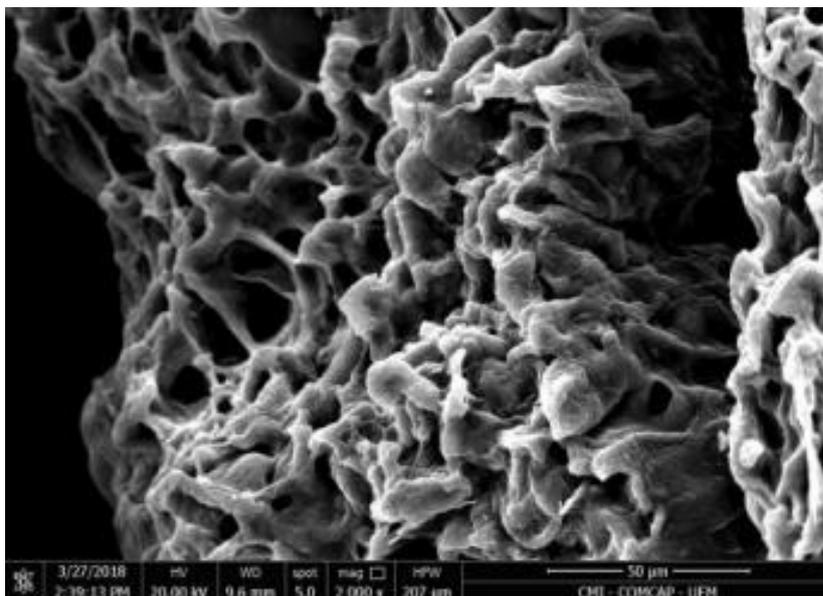
Os materiais a base de carbono promovem vantagens únicas, como inércia química, estabilidade física, propriedades estruturais e elétricas controláveis, grande área de superfície (em torno de 500 a 1500 m²/g) e mobilidade dos portadores de carga (KHALID *et al.*, 2017; TETZLAFF, 2021).

3.5.1 Carvão ativado (CA)

O carvão ativado (CA) é um material poroso, com grande área superficial específica e que possui estruturas microcristalinas em sua composição. Segundo (KLEIN; KAST, 1985), o carvão ativado é normalmente produzido por decomposição térmica de material carbonáceo, seguido de ativação com vapor ou dióxido de carbono em altas temperaturas (700-1100 °C). O processo de ativação envolve essencialmente a remoção dos produtos carbonizados formados durante a pirólise.

O carvão ativado pode ser classificado de acordo com os diferentes tamanhos de poros existentes em sua estrutura, como microporos (diâmetro menor que 2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (diâmetro maior que 50 nm) (GUTIÉRREZ *et al.*, 2021). A Figura 6 apresenta uma microfotografia obtida por imagens de elétrons retroespalhados com aumento de 2000 vezes do carvão ativado vegetal, proveniente do caroço de açaí, onde é possível observar de forma detalhada a alta porosidade desse material.

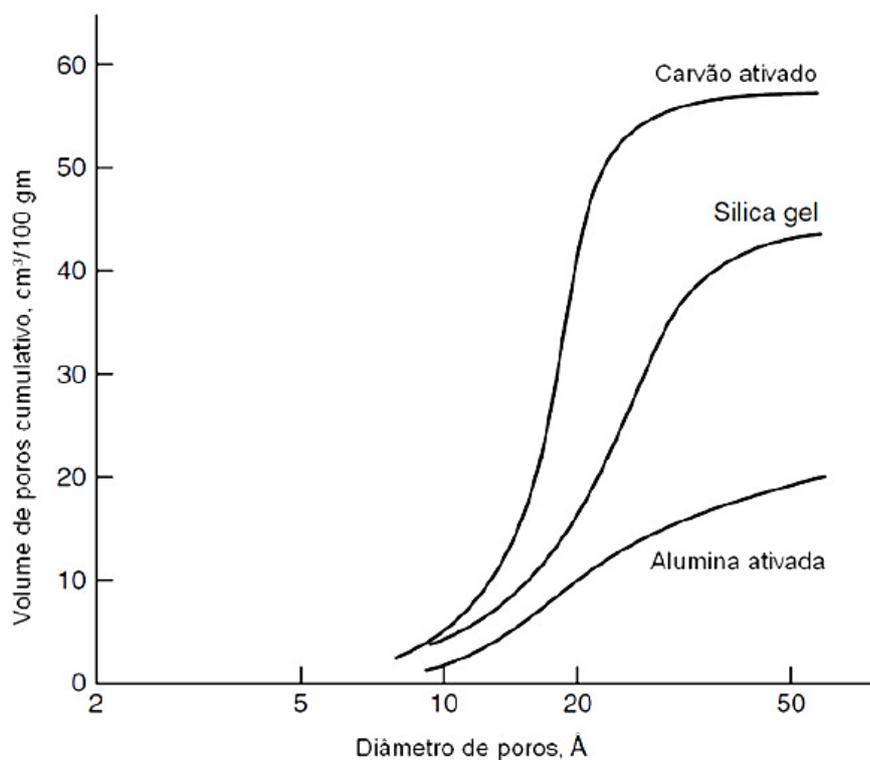
Figura 6 – Micrografia do carvão ativado vegetal.



Fonte: (VIEIRA *et al.*, 2018).

O carvão ativado é muito utilizado como adsorvente para finalidades variadas devido ao seu grande volume de poros superficial (GUTIÉRREZ *et al.*, 2021). A distribuição de tamanho de poro de um carvão ativado típico é dada na Figura 7, em comparação com outros adsorventes.

Figura 7 – Distribuição de tamanho de poros do carvão ativado, da sílica gel e da alumina ativada.



Fonte: Adaptado de (YANG, 2003) *apud* (ALICE; CECHINEL, 2013).

O carvão ativado é utilizado em processos de limpeza, desgaseificação e purificação da água (MUKHERJEE *et al.*, 2007) e vinhos (LÓPEZ *et al.*, 2001), também é aplicado na medicina e na produção de sulfeto e tetracloreto de carbono (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019), na agricultura para melhoria da qualidade do solo e do ar (LAIRD, 2008), na captura de íons de metais pesados e corantes (YANG *et al.*, 2020), em processos catalíticos (KASTNER *et al.*, 2012) e na indústria eletroquímica (WANG; KASKEL, 2012). Além disso, o carvão ativado é amplamente utilizado como suporte para diferentes estruturas. Zhang *et al.* (2023) desenvolveram um carvão ativado altamente ativo a base de Fe e Cu (Fe-Cu/CA), com alta eficiência na degradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes no solo. Chen *et al.* (2022a) prepararam três catalisadores suportados em CA utilizando Ce, Fe e Ni (Ce/CA, Fe/CA, Ni/CA). Os efeitos dos catalisadores foram investigados no processo de co-pirólise por micro-ondas de *Chlorella vulgaris*. O CA serviu de suporte para nanopartículas bimetálicas de Pd e Co (PdCo/CA). O material foi avaliado quanto as suas propriedades antibacterianas, utilizando as bactérias *Escherichia coli* e

Staphylococcus aureus (AMEEN *et al.*, 2023). O Ce foi dopado em nanopartículas de TiO₂ e foi carregada em carvão ativado (Ce-TiO₂-NPs-AC). O compósito formado foi utilizado para a adsorção assistida por ultrassom de corante Basic Red 46 (ALIPANAHPOUR *et al.*, 2019).

Qualquer material carbonoso pode ser ativado, contanto que possua uma alta concentração de carbono fixo. A composição química comumente encontrada nos carvões ativados é de 88% de carbono, 0,5% de hidrogênio, 0,5% de nitrogênio, 1% de enxofre e entre 6 e 7% de oxigênio. Essas concentrações variam conforme a matéria-prima utilizada e a forma de obtenção do material. Os materiais mais utilizados na produção de carvão ativado são madeiras (KWADJO *et al.*, 2021), pó de pinho (KHANDAKER *et al.*, 2021), cascas de frutas (NAYAK *et al.*, 2021), caroços de frutas (YANAN *et al.*, 2023), resíduos de petróleo (JACOBS *et al.*, 2023), ossos de animais (PARVIN *et al.*, 2022), entre outros.

Tanto a matéria-prima quanto a temperatura de pirólise do carvão ativado influenciam nas propriedades do material. Zhao *et al.* (2013) fizeram um estudo amplo sobre os fatores que determinam as heterogeneidades dos carvões ativados e concluiu que o teor de cinzas, o conteúdo de carbono fixo e a concentração de minerais está diretamente ligada ao tipo de matéria-prima selecionada. Por outro lado, as propriedades estruturais do carvão, como a área superficial específica, são relacionadas com a matéria-prima tanto quanto com a temperatura de tratamento (ZHAO *et al.*, 2013).

O carvão ativado de origem animal é obtido pela queima de resíduos de ossos de animais distintos como suínos (AUNNOP WONGRUENG, PHARKPHUM RAKRUAM, 2019), ovelhas (DAWLET; TALIP; MI, 2013), frangos (HERATH; KAWAKAMI; TAFU, 2018) e bovinos (DAI *et al.*, 2018), provenientes da indústria de alimentos. Para produzir carvão de ossos normalmente se utiliza ossos mais duros, como o fêmur. O processo produtivo compreende as etapas de coleta, secagem, limpeza, trituração e calcinação dos ossos. Em seguida, tem-se a ativação do carvão, onde ocorre o processo de oxidação mediante gaseificação parcial com CO₂ e/ou vapor de água a temperaturas acima de 800 °C. Dessa forma, a quantidade de gás e a temperatura utilizada no processo irão determinar o grau de porosidade e a resistência mecânica do carvão ativado de ossos (SANTOS, 2022).

Os carvões ativados convencionais, em geral, possuem mais de 80% de sua composição formada de carbono. Em contrapartida, os carvões ativados de ossos apresentam cerca de 10% de carbono, sendo formados majoritariamente por hidroxiapatita e quantidades menores de CaCO_3 . Essa composição confere característica alcalina para a superfície do material e com isso, se torna muito interessante à aplicação em tratamentos de efluentes ácidos e efluentes contendo metais pesados. Além disso, o carvão ativado de ossos é muito utilizado na remoção de cor nas indústrias de açúcar, mas também é relatado em diversas aplicações no tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos e inorgânicos (RIBEIRO, 2011; TETZLAFF, 2021).

O tamanho das partículas de carvão ativado influencia em diversas aplicações, gerando limitações à eficiência dos processos. Ainda que as partículas mais grossas facilitem a separação líquido-sólido, o tamanho dessas partículas limita a transferência de massa e impõe pequenas áreas de superfície específica, tornando o processo de adsorção pouco eficiente. Por outro lado, partículas pequenas aumentam a eficiência no processo de adsorção e proporcionam a obtenção do equilíbrio de forma mais rápida, porém, dificultam o processo de separação pelos métodos convencionais (COSTA *et al.*, 2021).

Uma alternativa muito eficaz para facilitar a separação das partículas de carvão do meio aquoso é proporcionar a sua magnetização (GILLINGHAM *et al.*, 2022).

3.5.2 Compósitos magnéticos a base de carvão ativado (CAM)

Estudos recentes mostram o grande interesse na inserção de óxidos metálicos ferrimagnéticos em matrizes carbonáceas, como o CA. Os compostos a base de carbono fornecem um suporte capaz de proteger as espécies de óxidos metálicos contra a formação de aglomerados, devido às fortes interações entre o catalizador e o suporte, além de evitar a sua lixiviação. Com isso, há um aumento na estabilidade e na durabilidade dos centros ativos dos metais durante as reações (LONG *et al.*, 2022).

Podem ser utilizados diversos precursores metálicos juntamente como o CA, como os compostos a base de ferro (Fe), níquel (Ni) e cobalto (Co). Por conta do custo

e da disponibilidade, os compostos a base de ferro são vantajosos, sendo que a Fe_3O_4 e a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são os compostos com maiores propriedades ferrimagnéticas, em temperatura ambiente. Dentre elas, a Fe_3O_4 se sobressai em termos magnéticos, apresentando em sua estrutura o ferro ferroso (Fe^{2+}) e o ferro férrico (Fe^{3+}), enquanto a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é composta por Fe^{3+} , principalmente (ROCHA *et al.*, 2020a).

A literatura apresenta diversos trabalhos envolvendo a preparação de carvões com propriedades magnéticas. Moussa *et al.* (2021) sintetizaram um novo compósito magnético de carvão ativado e NiFe_2O_4 (CA/NiF) pelo método de precipitação, onde foi aplicado na retenção de íons Cu(II) e Zn(II) de soluções aquosas. Os resultados mostraram que o compósito magnético teve capacidade de retenção para ambos os íons metálicos, sendo significativamente maior do que o carvão ativado. As capacidades máximas de sorção alcançadas para Cu(II) e Zn(II) foram 105,8 e 75,1 mg/g, respectivamente. Carvões ativados com propriedades magnéticas foram preparados por métodos hidrotérmicos de uma etapa (M1ACs) e duas etapas (M2ACs), combinados com $((\text{FeSO}_4)_{0,7} \text{H}_2\text{O})$ e $((\text{FeCl}_3)_{0,6} \text{H}_2\text{O})$, para a remoção de AM de efluentes de impressão e tingimento. Em especial, a capacidade máxima de adsorção do M2ACs foi de 540 mg/g e a taxa de adsorção alcançou 79,81% após 5 ciclos de adsorção, indicando a formação de um poderoso compósito magnético (ZHOU; QIU; ZHU, 2022). Ren *et al.* (2023) prepararam um novo adsorvente magnético Melamina-Fe-Zn-CA por impregnação e calcinação para a adsorção de corante Azul de metileno (AM) e Ácido azul 80 (AA80). As capacidades máximas de adsorção de AM e AA80 foram de 169,779 e 41,125 mg/g, respectivamente, confirmando as propriedades abrangentes do adsorvente magnético. De acordo com Rocha *et al.* (2020), a matriz de carbono oferece uma grande área de superfície e pode atuar como um suporte estável para ancorar as nanopartículas magnéticas em sua estrutura porosa. Por outro lado, as nanopartículas de óxido metálico fornecem propriedades magnéticas ao material compósito, o que simplifica a separação do adsorvente da fase aquosa tratada. A utilização apenas de um campo magnético, possibilita o fácil isolamento das partículas, lavagem e dispersão.

Estudos realizados utilizando a incorporação de carvão ativado com a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) (SAUCIER *et al.*, 2017) e com a ferrita de níquel (NiFe_2O_4) (FRÖHLICH; FOLETTO; DOTTO, 2019), resultaram na formação de adsorventes muito eficientes na remoção de compostos farmacêuticos de soluções aquosas. Ioffe,

Long e Radian (2021) compararam o uso do CA com o CAM/Fe₃O₄, utilizando o peróxido de hidrogênio e o persulfato de amônio como reagentes de Fenton, avaliando a degradação de três poluentes (bisfenol-A, atrazina e carbamazepina) em águas residuais. O bisfenol-A foi degradado completamente por todos os compostos em aproximadamente 10 min, a atrazina atingiu 46% de degradação com o CAM/Fe₃O₄ após 90 min e a carbamazepina apresentou 55% de degradação após 90 min. Outro estudo utilizando CA/Fe₃O₄ investigou a adsorção de carbamazepina (CBZ), sulfametoxazol (SMX) e ibuprofeno (IBU) de águas residuais. O compósito magnético foi obtido através da promoção de interações eletrostáticas entre partículas magnéticas e de carvão ativado, utilizando uma suspensão aquosa com pH controlado. Os resultados obtidos foram bem interessantes, atingindo uma adsorção máxima de 28% para CBZ, 78% para SMX e 62% para IBU, em 240 min, demonstrando aplicabilidade promissora do compósito magnético, que pode ser recuperado rapidamente (PEREIRA *et al.*, 2023). A funcionalidade do CA/Fe₃O₄ também foi explorada para sorção de óleos provenientes de derramamentos. As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método de co-precipitação e então revestidas com uma camada de carvão ativado, seguida de decoração de superfície com óleo de soja/ácido esteárico. O nanocompósito revelou capacidades de sorção superiores a 6,5 g/g para uma variedade de óleos. Além disso, o sorvente pode ser reutilizado pelo menos cinco vezes, apresentando características vantajosas para recuperação seletiva de óleo em águas superficiais, devido às suas intensas propriedades superparamagnéticas (CHEN *et al.*, 2022b).

A presença de um óxido de ferro magnético, como no caso da Fe₃O₄, no carvão ativado, ocasiona estabilidade química, baixa toxicidade e a possível reutilização do adsorvente. Além disso, proporciona a regeneração do compósito magnético, possibilitando a sua aplicação em escala industrial, nos tratamentos de águas residuais. Porém, a formação do compósito magnético pode ocasionar a diminuição da capacidade adsorvente do CA bruto usado como suporte, já que as nanopartículas de Fe₃O₄ podem bloquear alguns poros tornando o processo adsorativo menos eficiente (ROCHA *et al.*, 2020a).

Desse modo, é interessante explorar as propriedades catalíticas da Fe₃O₄, juntamente com o poder adsorativo do CA e, através da ativação fotocatalítica, pode-

se obter um material com excelentes propriedades de degradação de compostos orgânicos e inorgânicos (KWON; WILSON; SAMMYNAIKEN, 2015).

3.6 REUSO DE MATERIAIS CATALISADORES E ADSORVENTES

A sustentabilidade e uso da química verde são temas essenciais nos dias de hoje, fomentando a pesquisa para o desenvolvimento de catalisadores a partir de sínteses que usam menos poluentes prejudiciais ao meio ambiente. Além disso, outro fator importante considerado no processo de desenvolvimento de materiais catalíticos é a sua capacidade de recuperação e reutilização. A necessidade de reutilizar os catalisadores vai além das questões ambientais, mas também envolve o aumento da produtividade nas indústrias e a redução de custos, buscando viabilidade econômica (DE JESÚS; FLORES, 2008). De forma geral, pode-se afirmar que os catalisadores homogêneos são mais reativos, porém a sua recuperação ocorre em um teor muito pequeno, podendo até ser nula a depender do processo. Já os catalisadores heterogêneos são mais fáceis de serem separados da solução (YAMADA; ARISAWA, 2020).

A literatura apresenta estudos que relatam o reuso de materiais fotocatalisadores. Mecha *et al.* (2017) relataram que o TiO_2 dopado com Ag poderia ser reutilizado pelo menos três vezes sem declínio significativo na eficiência fotocatalítica no tratamento de águas residuais contendo fenol. Já Cechinel *et al.* (2022) utilizaram rejeito piritoso como catalisador da reação de Fenton, visando obter a degradação de corante Azul Reativo 21, alcançando mais de 90% de remoção de cor em três ciclos de reuso do material. Um fotocatalisador magnético composto de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Sn-TiO}_2$ foi sintetizado em *core shell* por Lu *et al.* (2021a) a partir dos métodos de Stöber e sol-gel. O material foi utilizado para degradar cloridrato de tetraciclina em água e apresentou uma excelente capacidade fotocatalítica, com uma taxa de degradação superior de 98,2% em 40 min e uma boa capacidade de reutilização, sem diminuir de forma significativa o seu desempenho após seis ciclos de reuso. Nanocompósitos de óxido de grafeno, reduzidos com pentóxido de vanádio (V_2O_5 -rGO) foram sintetizados por Chauhan *et al.* (2022) e utilizados na degradação do corante Rodamina-B por fotocatalise, sob radiação solar. A eficiência da degradação do corante foi verificada em 6 ciclos de reuso e obteve-se mais de 90%

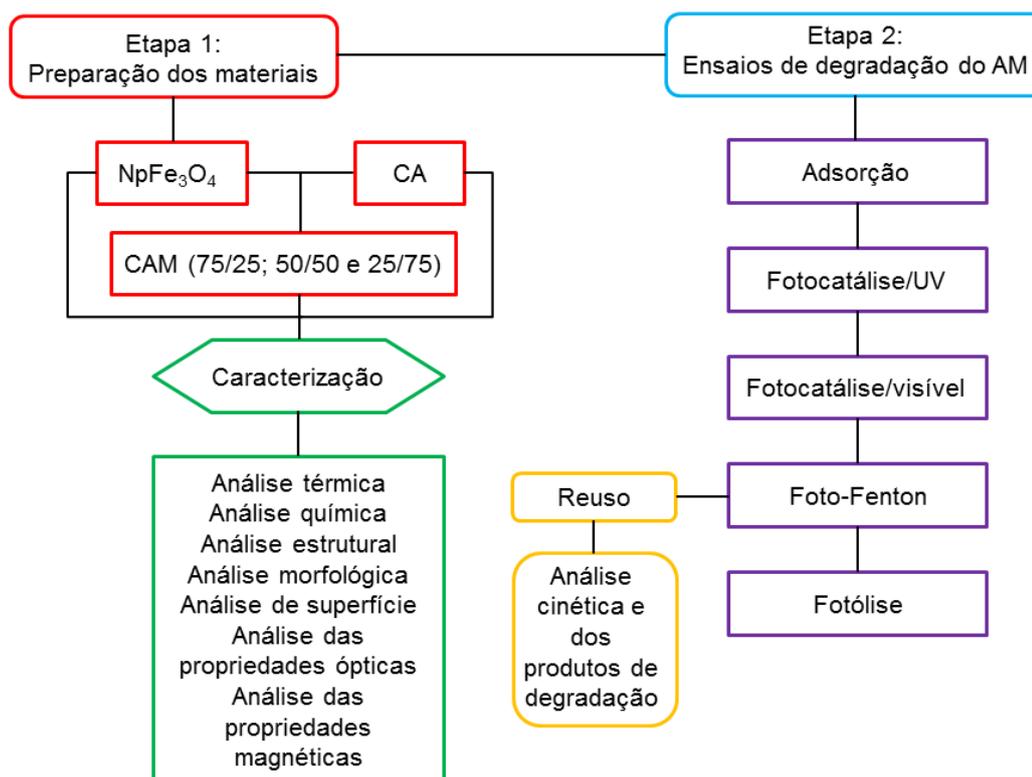
de degradação em 50 min (CHAUHAN *et al.*, 2022). Um fotocatalisador de ZnO foi preparado pelo método hidrotérmico por Sansenya *et al.* (2022) e usado para degradar os corantes vermelho reativo 141 (R141) e vermelho do Congo (VC), bem como o fármaco ofloxacina (OFL). A degradação completa do R141 ocorreu após 20 min, a do VC após 60 min e do OFL após 180 min sob radiação de luz solar. A reutilização do fotocatalisador se mostrou muito eficiente degradando 100, 96 e 77% de R141, VC e OFL, respectivamente, após três ciclos de uso (SANSENYA *et al.*, 2022).

Desse modo, o uso de catalisadores magnéticos é uma alternativa para prevenção de perdas de material, pois facilita a separação do catalisador da solução, possibilitando o seu reuso. A separação magnética é um método considerado mais eficaz e rápido, em comparação com outros métodos convencionais como a centrifugação e a filtração (BAGHERZADE *et al.*, 2019).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento desta pesquisa foi realizado em duas etapas. Primeiramente foi efetuada a síntese das nanopartículas de magnetita (NpFe_3O_4) e a síntese dos compósitos magnéticos (CAM), preparado a partir da reação de formação da magnetita em presença de carvão ativado comercial de ossos bovinos (CA). Na segunda etapa, as NpFe_3O_4 e o CAM foram utilizados como catalisadores na degradação do corante azul de metileno (AM) em água em diferentes condições de reação. A metodologia de cada processo está descrita na seção 4.2 e um fluxograma detalhando das etapas realizadas está apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: A autora (2023).

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Magnetita

As nanopartículas de magnetita (NpFe_3O_4) foram sintetizadas por uma rota de síntese sol-gel citrato-nitrato desenvolvida por Polla *et al.* (2022) utilizando nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Vetec, > 98,0%) e ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Dinâmica, > 99,5%). A água deionizada foi utilizada como meio reacional. Mais detalhes da síntese podem ser obtidos na seção 4.2.1.

4.1.2 Carvão ativado

O carvão ativado utilizado neste estudo foi fornecido pela empresa BONECHAR Carvão Ativado do Brasil, de Maringá – Paraná, com granulometria média de 30 mesh (595 μm). De acordo com as informações disponíveis no site da empresa Bonechar do Brasil (2021), a produção do carvão de ossos é feita exclusivamente com ossos bovinos. É realizada a coleta dos ossos nos frigoríficos e, posteriormente, o beneficiamento do material é realizado. Tal beneficiamento consiste em deixar os ossos secos e isentos das partes moles, para que adquira as propriedades necessárias ao carvão. A etapa seguinte do processamento compreende o processo de ativação do carvão, realizado sob elevadas temperaturas (entre 800 a 1000 °C). Esse mecanismo promove características importantes ao carvão, como alta área superficial, formada por micros, meso e macroporos, distribuídos uniformemente. Além disso, o carvão possui teor de carbono entre 9 e 11% e é composto majoritariamente por hidroxiapatita (70-75%) (BONECHAR, 2021). O carvão ativado comercial de ossos bovinos (CA) foi caracterizado quanto a sua morfologia e suas propriedades térmicas, estruturais, químicas, de superfície, ópticas e magnéticas. As caracterizações são descritas nos itens subsequentes.

4.2 PREPARAÇÃO DAS NpFe_3O_4 E DOS CAM

Nesta seção serão abordados os métodos utilizados na preparação das nanopartículas de magnetita e dos compósitos magnéticos utilizados na pesquisa.

4.2.1 Síntese das nanopartículas de magnetita (NpFe_3O_4)

O $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como precursor de ferro e o $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ como complexante, foram utilizados na razão molar 1:3. Cada reagente foi dissolvido separadamente em 25 mL de água deionizada. Em seguida, os reagentes foram homogeneizados em agitador magnético (Velp Científica, Are-F20500162) a 600 rpm e a solução foi aquecida até 80 °C em banho maria até a formação de um gel. O gel resultante foi seco em estufa (Cienlab, Ce-220/100) a 100 ± 2 °C por 24 h, formando o xerogel (denominação de um gel seco). Após a secagem, o xerogel foi transferido para um cadinho de alumina e tratado termicamente a 150 °C por 2 h em estufa a vácuo (SPLABOR, SP - 104/27).

4.2.2 Preparação dos compósitos magnéticos (CAM)

A preparação dos CAM foi realizada a partir da síntese das NpFe_3O_4 , seguindo o método descrito anteriormente na seção 4.2.1, onde após a mistura dos reagentes ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), o carvão ativado comercial de ossos bovinos foi adicionado à solução em diferentes proporções, descritas na Tabela 5, seguido pela obtenção de xerogel e do pó tratado termicamente nas mesmas condições já descritas.

Tabela 5 – Proporção de magnetita em relação ao carvão ativado.

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ (%)	75/25	50/50	25/75
Nomenclatura	CAM(75/25)	CAM(50/50)	CAM(25/75)

O CAM(75/25) representa que 75% em massa de magnetita foi preparada e adicionou-se 25% de CA. No CAM(50/50) e no CAM(25/75) a relação é a mesma, mas seguidas de concentrações diferentes, sendo 50% de magnetita e 50% de CA, e 25% de magnetita e 75% de CA, respectivamente.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

Nesta seção serão abordadas as caracterizações dos materiais utilizados na pesquisa.

4.3.1 Análise térmica

O comportamento térmico do CA, do xerogel das NpFe_3O_4 e do xerogel do CAM(25/75) foram avaliados por meio de análise termogravimétrica e de calorimetria exploratória diferencial (DSC/TG, SDT Analyzer, Q600, TA Instruments). Essa análise é necessária para identificar e confirmar a temperatura de reação citrato-nitrato para formação das nanopartículas de magnetita, bem como avaliar se pode ocorrer alguma reação com o CA durante o aquecimento. As análises foram realizadas com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em ar sintético com fluxo de $100\text{ mL}/\text{min}$ e em um intervalo de temperatura de 25 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Foi utilizado cadinho de alumina e cerca de 10 mg de amostra.

4.3.2 Análise química

Para a determinação da composição química elementar do carvão ativado comercial de ossos bovinos, uma amostra de 10 g do material foi queimada em forno mufla até uma temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, por 2 h. A amostra resultante da queima foi analisada utilizando a técnica de PIXE (Particle-Induced X-ray Emission). Desse modo, um acelerador Tandetron de 3 MV fornecendo feixes de prótons de 2 MeV foi empregado na análise. Os raios X induzidos pelo feixe de prótons no alvo foram detectados por um detector de Si (Li) posicionado a -135° em relação ao feixe de prótons.

4.3.2 Análise estrutural

A estrutura cristalina do CA, das NpFe_3O_4 e dos CAM preparados foi caracterizada utilizando um difratômetro de raios X (DRX, Philips, X'pert MPD),

equipado com uma fonte de Cu-K α . As amostras foram analisadas na forma de pó usando um tamanho de passo de 0,05°, tempo de permanência de 4 s por passo e uma faixa de 2 θ de 5 a 75°. Os bancos de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) foram utilizados para a identificação das fases cristalinas resultantes. Para a magnetita, os parâmetros de rede foram determinados pelo método de *Rietveld*. O refinamento *Rietveld* foi realizado utilizando software *X'Pert HighScore Plus*® (Philips, The Netherlands). O tamanho médio do cristalito foi calculado utilizando a Equação de *Scherrer* (Eq. 20).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (19)$$

em que λ , θ e β são o comprimento de onda dos raios-x (0,15418 nm para Cu-K α), ângulo de difração de *Bragg* e largura na meia altura do maior pico de difração, respectivamente.

Os grupos funcionais presentes na estrutura das amostras dos CAM, do CA e das NpFe₃O₄ foram avaliados pela espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR) (espectrofotômetro Tensor II - BRUKER) e os dados foram registrados entre os comprimentos de onda de 400 a 4000 cm⁻¹. As amostras foram avaliadas antes do contato com a solução de AM e após o último ciclo de reuso.

Para avaliar os polimorfos de carbono presentes no CA, foi realizada espectroscopia de Raman, utilizando o equipamento (Invia Spectrometer System, RENISHAW) com um laser de comprimento de onda de 532 nm. A exposição foi de 20 s e foi utilizada 5 % da potência do laser.

4.3.3 Análise de superfície

A área superficial específica, o volume total de poros e o tamanho médio dos poros das NpFe₃O₄, dos CAM e do CA, foram determinados por meio dos métodos de BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) e BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*), técnicas que compreendem a caracterização do material em pó a partir da isoterma de adsorção e dessorção de N₂. O ensaio foi realizado utilizando um analisador de área superficial e

tamanho de poros Quantachrome Instruments version 11.03 por adsorção de N_2 a 77,3 K. As amostras foram desgaseificadas a 100 °C com vácuo antes da medição.

As cargas superficiais das $NpFe_3O_4$ e do CA foram avaliadas para controlar a estabilidade e evitar a agregação das nanopartículas durante a aplicação como fotocatalizador. Foi determinado o potencial Zeta utilizando o equipamento Zetasizer nano ZS90, por meio da técnica de velocimetria laser *Doppler* à temperatura de 25 °C (Anton Paar). As medidas foram realizadas diluindo 0,5 g de cada composição em 1000 mL de água destilada, usando HCl e NaOH (1 M) para alterar o pH. O potencial Zeta foi avaliado em pH de 2 a 12, e a partir da curva obtida no ensaio foi possível determinar o ponto de carga zero, ou seja, o pH em que as cargas se anulam e há floculação.

4.3.4 Análise morfológica

As características morfológicas das $NpFe_3O_4$, dos CAM e do CA foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), utilizando um equipamento Jeol, JSM - 6610LV. Para a análise elementar da superfície das amostras foi utilizada espectroscopia por energia dispersiva (EDS), acoplada ao mesmo equipamento.

O tamanho e forma das $NpFe_3O_4$ foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando o equipamento JEM 2-100, destinado a análises de materiais semicondutores, metais e cerâmicos, com voltagem de aceleração máxima de 100 kV.

4.3.5 Análise das propriedades Ópticas: Determinação do *band gap*

Para a determinação do *band gap* das $NpFe_3O_4$, dos CAM e do CA, curvas de absorção de luz das nanopartículas de magnetita suportadas em carvão ativado foram obtidas por meio da técnica de espectrofotometria de refletância difusa (UV-Vis), utilizando equipamento Cary 5000 (Agilent), equipado com uma esfera integradora DRA – 1800. A energia do *band gap* foi determinada utilizando a função de *Kubelka – Munk*.

4.3.6 Análise das propriedades magnéticas

Os parâmetros magnéticos dos CAM obtidos, do CA e das NpFe_3O_4 , foram analisados a partir do ciclo de histerese magnética, usando um magnetômetro de amostra vibratória (Modelo EZ9, Microsense). Foram determinados os valores do campo coercitivo (H_c), magnetização remanescente (M_R) e magnetização de saturação (M_S). Com essa análise foi possível identificar o quão magnéticas são as amostras obtidas, além de determinar se possuem comportamento ferrimagnético ou superparamagnético.

4.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Nesta seção serão apresentadas as análises realizadas para avaliar o desempenho dos CAM, das NpFe_3O_4 e do CA nos processos de adsorção e/ou degradação do corante azul de metileno.

Os ensaios de degradação do corante azul de metileno (AM) foram realizados em reator do tipo batelada, com volume total de 300 mL. A agitação da solução ocorreu por meio de um borbulhador para aquários e foram utilizados dois sistemas diferentes de iluminação. O primeiro sistema de iluminação era composto por um conjunto de 4 interruptores conectados a 12 lâmpadas de luz ultravioleta UVC (OSRAM Germinicida, PURITEC HNS 4P SE, RG3 16W), sendo possível acionar 3 lâmpadas independentes. O reator possui um sistema de resfriamento composto por um compressor de ar comprimido. O segundo sistema de iluminação era composto por um conjunto de 3 interruptores conectados a 12 lâmpadas de luz branca ou visível (TASCHIBRA, TUBO LED 20 6500K 540185, 100-240V 50/60 Hz, luz fria, 9,9 W), sendo possível acionar 4 lâmpadas de forma independente. Esse sistema não possui um sistema de resfriamento, já que a luz branca não gera calor excessivo. A maior e menor intensidade luminosa de cada conjunto foi mensurada utilizando um luxímetro digital (MINIPA, MLM-1001). Para o reator formado por lâmpadas UVC obteve-se a maior intensidade luminosa para 12 lâmpadas referente a 5630 Lux e a menor intensidade luminosa para 3 lâmpadas foi de 2400 Lux. No reator de luz visível, as 12 lâmpadas equivalem a uma intensidade luminosa de 4880 Lux, 8 lâmpadas correspondem a 3870 Lux e 4 lâmpadas refletem a 2918 Lux. O esquema

representativo do reator de luz UVC está apresentado na Figura 9a e o de luz visível está apresentado na Figura 9b. Os dois reatores encontram-se no Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC).

Nesse estudo, os materiais magnéticos foram testados como catalisadores sob diferentes condições de reação, apresentadas na Tabela 6, e que serão mais detalhadas nas seções posteriores.

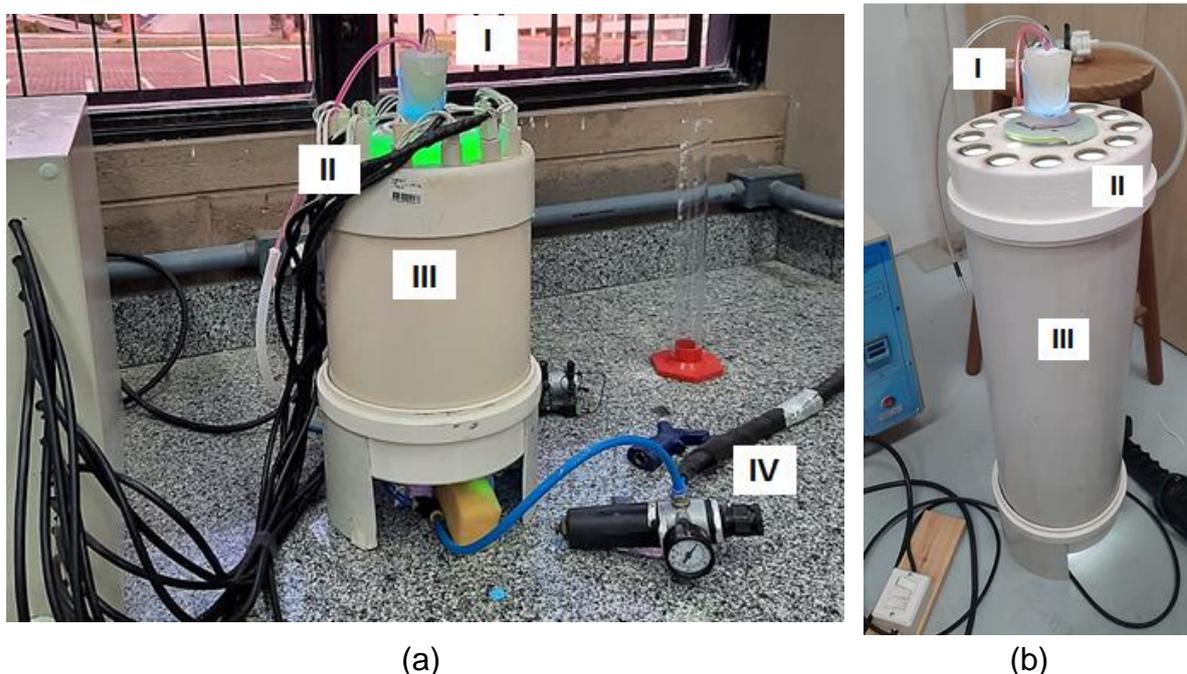
Todos os ensaios foram realizados com 250 mL de solução de AM (83,3% do volume total do reator), com concentração fixa de 10 mg/L \pm 0,8 e concentração fixa de material magnético de 1 g/L. Alíquotas de 4 mL (1,6% do volume total de reação) foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados (15 min) e a concentração residual de AM foi mensurada por espectroscopia de UV-Vis utilizando o espectrofotômetro (PRÓ-ANÁLISE, V1200). Todos os ensaios de degradação de AM foram realizados em um tempo total de 3 h.

Tabela 6 – Condições experimentais dos ensaios de degradação e remoção do AM.

Processo	Tipo de lâmpada	Número de lâmpadas	Potência total (W)	Intensidade luminosa (Lux)
Adsorção	-	-	-	-
Fotocatálise	UVC	12	192	5630
Fotocatálise	Branca	8	72,9	3870
Fotocatálise	Branca	4	39,6	2918
Foto-Fenton	Branca	4	39,6	2918

A curva de calibração de AM foi preparada usando diferentes soluções com concentrações variando entre 0,25 e 10 mg/L, obtidas por diluição de uma solução de 10 mg/L preparada com Azul de Metileno e água deionizada. As soluções foram padronizadas em balões volumétricos de 10 mL e a absorvância foi mensurada por espectro UV/VIS no comprimento de onda de 665 nm (GHOSH *et al.*, 2021). A curva de calibração obtida apresentou R² referente a 0,9901.

Figura 9 – Esquema representativo do reator de luz UV (a) e do reator de luz visível (b), composto por: (I) Borbulhador (II) Conjunto de lâmpadas UVC/brancas (III) Tubo de quartzo (IV) Sistema de resfriamento com ar comprimido.



O pH inicial e final da solução foram mensurados usando pHmetro de bancada (AZ, 86505). A concentração de Fe_{total} , Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução ao final do processo, foram mensurados de forma colorimétrica, seguindo o Método 3500-FeB – método 1,10 fenantrolina (APHA, 2012), analisado também por espectroscopia UV/VIS. A curva de calibração para a análise de ferro foi preparada utilizando soluções de diferentes concentrações, entre 0,5 e 6 mg/L preparadas a partir da diluição de uma solução padrão de Ferro de 1000 mg/L (grau analítico AA – Dinâmica). As amostras a serem analisadas por espectroscopia foram preparadas em tubos de ensaio adicionando 4 mL de solução de ferro, 1 mL de uma solução tampão, 1 mL de solução de 1,10 fenantrolina (1 g/L) e duas espátulas pequenas de ácido ascórbico. A solução tampão foi preparada misturando 62,5 g de acetato de amônia juntamente com 175 mL de ácido acético e completando com água destilada em um balão de 250 mL, sob agitação magnética. Após a homogeneização completa das amostras é possível observar a coloração alaranjada obtida na solução, indicativa dos íons de ferro dissolvidos, assim, a análise é feita no espectrofotômetro em comprimento de onda de 510 nm (APHA, 2012).

A seguir serão detalhados os diferentes processos de degradação estudados.

4.4.1 Fotólise

A fotólise consiste na degradação de compostos orgânicos por meio apenas da radiação luminosa, sem adição de catalisador, ou seja, somente a solução de corante AM foi inserida no reator. Nessa etapa foram realizados 3 experimentos. No primeiro ensaio, a solução foi exposta à radiação emitida por 12 lâmpadas do tipo UVC por 3 h. Após esse tempo, a concentração de corante foi mensurada por espectroscopia de UV-Vis. No segundo ensaio, uma nova solução de corante foi submetida à radiação emitida por 4 lâmpadas brancas. No terceiro ensaio, a solução de corante foi submetida à radiação emitida por 8 lâmpadas brancas. O teor de remoção/degradação de cor foi mensurado a partir da Equação 20, onde C_0 representa a concentração inicial de AM e C_f a concentração final, após o tratamento da solução.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (20)$$

4.4.2 Adsorção

A adsorção ocorre por meio da transferência do adsorbato (moléculas de corante) para a superfície dos materiais adsorventes. Desse modo, investigou-se a capacidade adsorvente das NpFe_3O_4 , do CA, do CAM(75/25), do CAM(50/50) e do CAM(25/75). Primeiramente, a solução de AM foi adicionada no reator. Em seguida, os adsorventes foram inseridos separadamente e a solução permaneceu sob agitação sem a presença de luz por 3 h. Após o tempo de contato, a solução foi avaliada quanto ao teor de remoção de cor e a concentração de Fe_{total} .

4.4.3 Fotocatálise

A fotocatálise consiste na utilização de um material semicondutor que atua com a luz UV ou visível, a fim de oxidar substâncias orgânicas. As propriedades de fotodegradação das NpFe_3O_4 , do CA, do CAM(75/25), do CAM(50/50) e do

CAM(25/75) foram avaliadas. O ensaio de fotocatalise também ocorreu no tempo total de 3 h, onde nos primeiros 30 min de reação a solução permaneceu no escuro, para a adsorção do AM e só depois o fotocatalisador foi adicionado. As características da luz utilizada no processo também foram investigadas. Desse modo, avaliou-se a incidência de luz ultravioleta, utilizando um conjunto de 12 lâmpadas UVC. Posteriormente, o mesmo ensaio foi realizado utilizando o reator com luz branca (visível), onde se utilizaram o conjunto de 8 lâmpadas e, em seguida, 4 lâmpadas. Após o processo fotocatalítico, a solução foi avaliada quanto ao teor de degradação de cor e a concentração de Fe_{total} .

4.4.4 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton se baseia na utilização de íons de ferro, juntamente com radiação, para decompor H_2O_2 em radicais oxidantes. As $NpFe_3O_4$, o CA, o CAM(75/25), o CAM(50/50) e o CAM(25/75) são catalisadores da reação de Fenton, pois possuem Fe em sua composição. Desse modo, a eficiência dos catalisadores foi investigada na degradação do AM. A solução de corante, juntamente com o catalisador, foi inserida no reator sob agitação. Após os 30 min no escuro, foi adicionado H_2O_2 (11,11 g/L) (DE OLIVEIRA GUIDOLIN *et al.*, 2021b) e a luz foi acionada. Nesse caso, somente a luz visível foi utilizada com o conjunto de 4 lâmpadas. Após as 3 h de reação, foram avaliadas a degradação de cor do AM e a concentração de Fe_{total} . Essa análise foi realizada em duplicata para verificar a reprodutibilidade dos ensaios e estimar o erro puro.

4.5 ENSAIO DE REUSO DO MATERIAL MAGNÉTICO

A fim de avaliar o potencial de reuso dos materiais estudados, 10 ciclos de degradação de AM consecutivos foram realizados utilizando cada um dos 5 materiais estudados (CA, $NpFe_3O_4$, e os CAM 25/75, 50/50 e 75/25) como catalisadores do processo foto-Fenton. Cada ciclo foi realizado seguindo a metodologia descrita anteriormente no item 4.4 (Pág. 54). Após cada ensaio, as amostras magnéticas de catalisador foram separadas da solução utilizando-se um ímã (Ferro-Boro-Neodímio, com 42 mm de diâmetro). No caso do CA puro, que não é magnético, a separação foi

realizada por decantação. As amostras sólidas foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 100 °C por 24 h. A concentração residual de AM na fase líquida, o pH final e a concentração de ferro total em solução após cada ciclo foram mensurados conforme descrito na seção 4.4. Após processo de secagem, os materiais em estudo foram novamente colocados em contato com a solução de AM, repetindo o processo de degradação. Ao final dos 10 ciclos de reuso, o material sólido foi novamente separado, seco e pesado para avaliar a perda mássica.

4.6 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE AM

Para avaliar o mecanismo de degradação do corante azul de metileno ao longo do tempo de reação, realizou-se uma análise cinética utilizando o material magnético que apresentou os melhores resultados de degradação considerando o seu desempenho como catalisador, a sua capacidade de reuso e as suas propriedades magnéticas. A fotodegradação do AM foi realizada pelo processo foto-Fenton e foi executado em triplicata para verificar a reprodutibilidade dos ensaios e estimar o erro puro. O ensaio seguiu a metodologia descrita na seção 4.4.4 e para cada intervalo de tempo pré-determinado uma alíquota de amostra foi retirada do reator para mensurar a concentração de ferro dissolvido (Fe_{total} , Fe^{2+} e Fe^{3+}), a concentração de AM e o pH da amostra.

A via de degradação do AM foi analisada usando um sistema de cromatografia líquida Shimadzu Prominence (Shimadzu, Kyoto, Japão) acoplado a um espectrômetro de massa microOTOF-Q III (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). Os espectros de massa de alta resolução foram obtidos nas seguintes condições: tensão capilar, 5.500 V; gás nebulizador, 3 bar; gás de secagem, 5 L/min; temperatura de secagem, 200 °C; funil 1 e 2 RF, 200 Vpp; RF hexapolar, 100 Vpp; energia iônica quadrupolo, 10 eV; e faixa de massa, m/z 50-500 adquirido a 5 Hz. O sistema foi calibrado no modo positivo usando uma solução de formato de sódio 10 mM. A degradação do MB catiônico foi monitorada pela análise dependente do tempo de m/z 284,1204 ± 0,0500, enquanto a formação de produtos de degradação foi indicada qualitativamente pela ocorrência de m/z 270,1061, m/z 256,0883 e m/z 242,0740. A separação cromatográfica foi realizada usando uma coluna Shim-pack XR-ODS II (75 × 2,0 mm, 2,2 µm; Shimadzu, Kyoto, Japão) e eluída com um gradiente de 0,1% de

ácido fórmico em água (A) e acetonitrila (B) a fluxo de 400 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 45 $^{\circ}\text{C}$, com o seguinte gradiente: 0-4 min, 5-100% B; 4-5 min, 100% B; 5-5,1 min, 100-5% B; 5,1-8 min, 5% B. Essas condições foram previamente estabelecidas em estudo com a mesma molécula (DE OLIVEIRA GUIDOLIN *et al.*, 2021b). Essa análise foi realizada na Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

5.1.1 Análises térmica e química

Os xerogéis para obtenção das NpFe_3O_4 e do CAM(25/75), além do CA foram submetidos a análises térmicas para avaliar a temperatura de reação citrato-nitrato e da autoignição característica na formação da fase Fe_3O_4 . Além disso, a partir da análise térmica, verificou-se também se há ocorrência de qualquer reação entre Fe_3O_4 e carvão ativado. A Figura 10 apresenta as curvas DSC/TGA das amostras obtidas.

Observa-se pela curva DSC para as NpFe_3O_4 (Figura 10a) o principal evento exotérmico intenso a uma temperatura de $\approx 145^\circ\text{C}$, que é acompanhado por um único evento de perda repentina de massa, equivalente a 68%, representando a combustão violenta do gel. Essa acentuada liberação de calor ocorre por conta da forte reação de combustão do nitrato com o ácido cítrico. Durante a combustão, ocorre o processo de decomposição de grupos orgânicos, com consequente liberação de gases, incluindo CO , CH_4 e H_2 , que possuem capacidade de redução muito forte. Esses três gases são liberados simultaneamente e precisamente na temperatura de auto-ignição, dado o excesso de agente redutor na mistura reacional. Desse modo, durante o processo de tratamento térmico esses gases reagem com os íons Fe^{3+} , reduzindo-os a Fe^{2+} e formando assim a fase Fe_3O_4 (VENTURINI *et al.*, 2022).

Por sua vez, a curva DSC do CA (Figura 10c) apresenta um único evento exotérmico a 575°C , correspondendo a 56% de perda de massa. A temperatura em que ocorre a máxima liberação de voláteis é característica de cada tipo de carbono. Analisando a curva TG do CA, verifica-se a presença de algumas substâncias não voláteis em sua composição, uma vez que, restaram 45% em massa. Com isso, o CA utilizado nesse estudo, foi caracterizado quanto a sua composição química elementar. A Tabela 7 apresenta os elementos constituintes após queima para decomposição do carbono (1000°C) do CA e o teor de cada componente.

Os elementos presentes no carvão ativado de ossos bovinos em maior concentração são o Ca e o P, representando 18,95 e 8,40%, respectivamente. Como se sabe, os ossos, de uma forma geral, são formados majoritariamente por

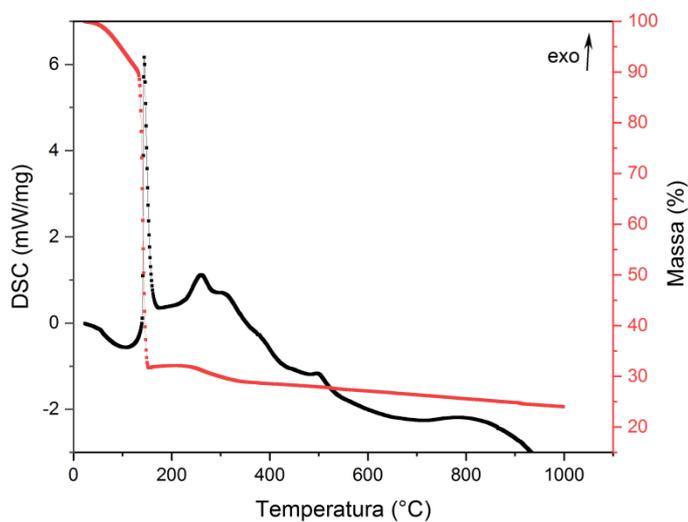
hidroxipatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e menores quantidades de carbonatos, além de baixos teores de material orgânico (RIBEIRO, 2011). Desse modo, com a decomposição do carvão se obteve um material residual rico em Ca e P. Outros elementos também constituem a matriz óssea em concentrações menores, como o Al, Mg, K, Na, Si e o Ti, referentes a 3,60, 2,95, 2,54, 2,44, 2,01 e 1,08%, respectivamente. Da mesma forma, alguns metais são encontrados na composição do carvão ativado, com teor igual ou menor que 1%, como o Fe, Mn, Zr, Cu, Zn, Sr e Ni. Além do teor em percentual dos elementos constituintes do CA, a análise química determinou 55% de perda ao fogo. Esse valor é referente à decomposição do carbono orgânico e a liberação dos compostos voláteis presentes na amostra de carvão.

A curva DSC-TG do CAM(25/75), apresentado na Figura 10b, não apresentou nenhum pico exotérmico intenso entre 100 e 300 °C, característico da formação da fase magnetita. O primeiro evento foi observado a 355 °C e pode estar relacionado com a decomposição residual do ácido cítrico. O segundo pico exotérmico se encontra a ≈ 553 °C, onde se tem a maior perda de massa (73%), referente à temperatura onde ocorre a dissipação dos compostos voláteis do CA.

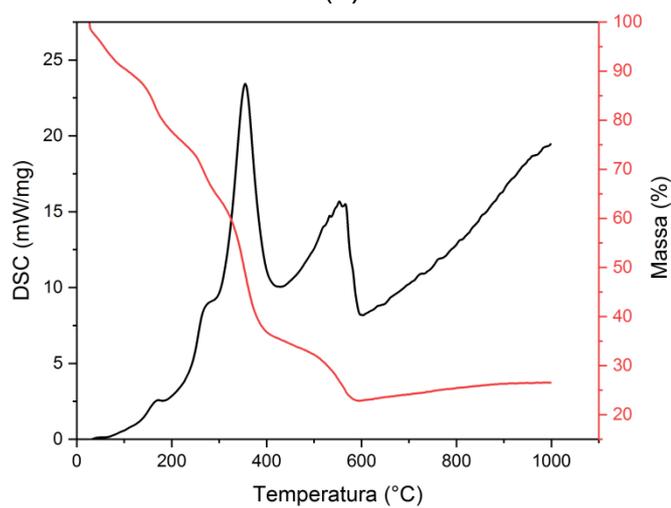
Tabela 7 – Análise química elementar do CA.

Elementos	Teor (%)	Elementos	Teor (%)
Na	2,44	Mn	0,85
Mg	2,95	Fe	1,00
Al	3,60	Ni	0,04
Si	2,01	Cu	0,21
P	8,40	Zn	0,17
K	2,54	Sr	0,13
Ca	18,95	Zr	0,41
Ti	1,08	Perda ao fogo	55,0
Cr	0,20	Total	100

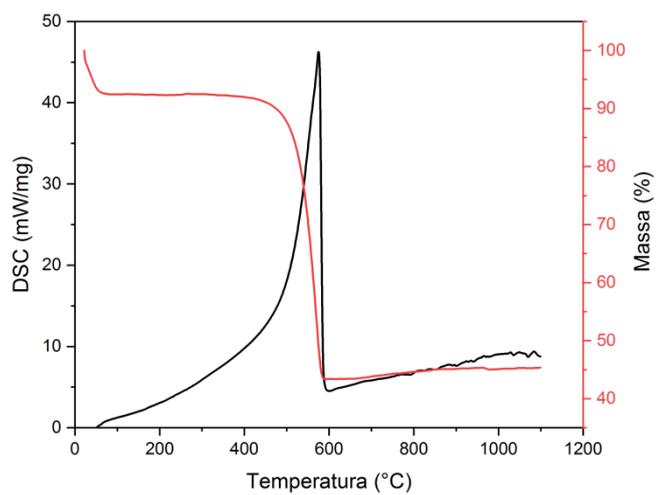
Figura 10 – Curvas de DSC-TG dos xerogéis das NpFe_3O_4 (a), do CAM(25/75) (b) e do CA (c).



(a)



(b)

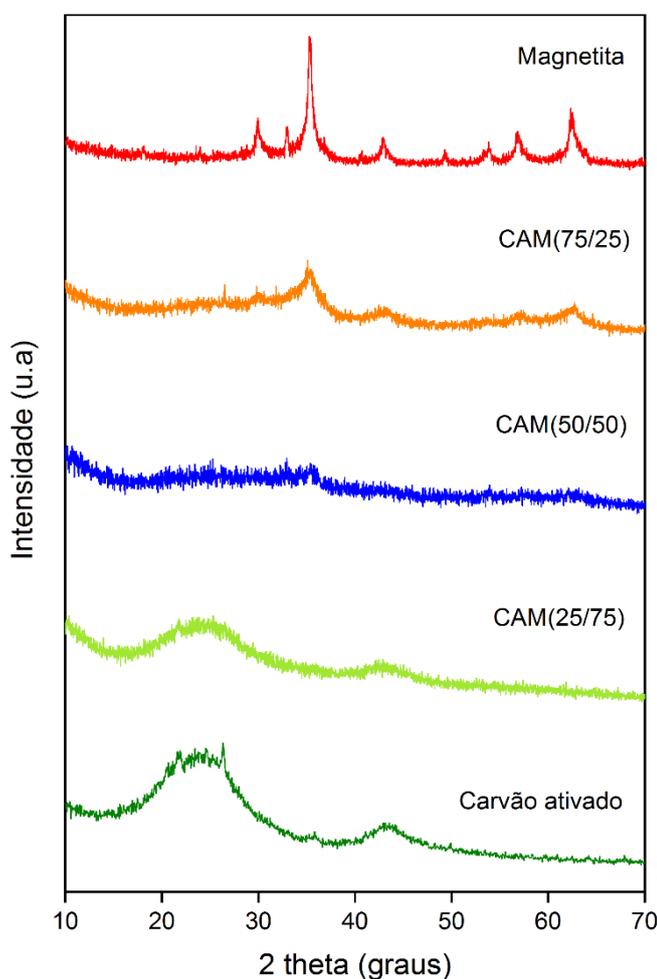


(c)

5.1.2 Análise estrutural

A análise de DRX distingue e quantifica as fases cristalinas presentes em uma amostra, a partir das reflexões mais intensas dos difratogramas. Desse modo, é possível identificar as fases presentes com o auxílio do banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). A Figura 11 apresenta os difratogramas das NpFe_3O_4 , do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA.

Figura 11 – Espectros de Difração de Raios X (DRX) das NpFe_3O_4 , do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA.



Observando a Figura 11 percebe-se que de fato houve a formação da fase pura da magnetita, representada pelas reflexões em 29,9, 35,3, 43, 57 e 62° (Fe_3O_4 , ICSD 50567). O carvão ativado não possui reflexão cristalina, por conta da estrutura

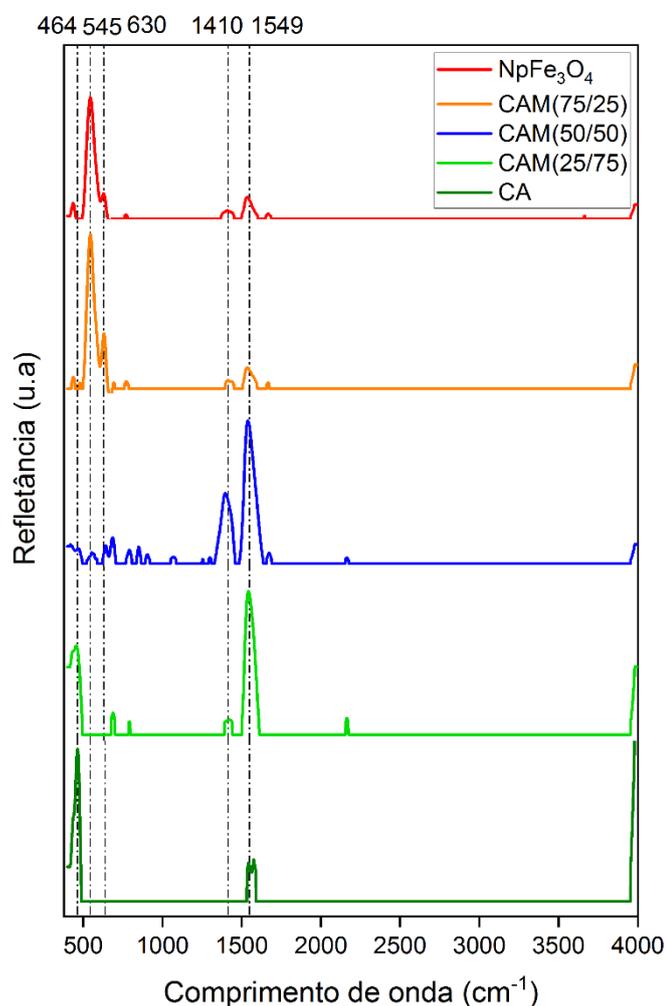
amorfa do carbono, representado pelos halos (ou reflexões alargadas) presentes. Mais especificamente entre 15 e 30° que pode ser atribuído a estruturas carbonosas (SHAHRASHOUB; BAKHTIARI, 2021) e entre 40 e 43°, pode ser atribuída a estrutura do grafite (MAHADEVAN *et al.*, 2019). As amostras que contém as misturas entre CA e Fe₃O₄ apresentam claramente um comportamento intermediário, dependente da quantidade de cada componente. No caso do CAM(75/25) é possível observar as reflexões características da magnetita, porém, de forma menos intensa. O CAM(50/50) apresentou estrutura totalmente amorfa. O CAM(25/75) apresentou a reflexão típica do carvão entre 15 e 30°, porém, também de forma menos intensa.

Embora a fase magnetita não tenha sido identificada nos difratogramas obtidos para as amostras CAM(50/50) e CAM(25/75), outras análises de caracterização permitem confirmar a sua presença nas amostras. É possível, portanto, que a alta concentração de carvão ativado na amostra, que apresenta estrutura amorfa, tenha mascarado a presença da magnetita na amostra, uma vez que, o carvão ativado apresenta reflexões mais intensas em comparação com as reflexões da magnetita.

O difratograma da magnetita contém picos consideravelmente alargados devido ao tamanho nanométrico dos cristalitos. Desse modo, o tamanho médio do cristalito da magnetita foi calculado a partir da largura à meia altura das três reflexões mais intensas do difratograma, utilizando a equação de *Scherrer* (Eq. 19). A partir disso, obteve-se tamanho médio de cristalito de 6 nm (Tabela 7). Por outro lado, o difratograma do CA não apresenta picos alargados por ser um material amorfo e com isso, não é possível calcular o seu tamanho de cristalito. Os difratogramas dos CAM também apresentaram essa característica do carvão, desse modo, não foi possível calcular o tamanho de cristalito das amostras, mas considera-se que a magnetita possui o mesmo tamanho em todas as amostras.

Para avaliar os grupos funcionais presentes na estrutura das amostras de CAM, CA e NpFe₃O₄ foi realizada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), apresentada na Figura 12.

Figura 12 – Padrões FTIR das NpFe_3O_4 , do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA.

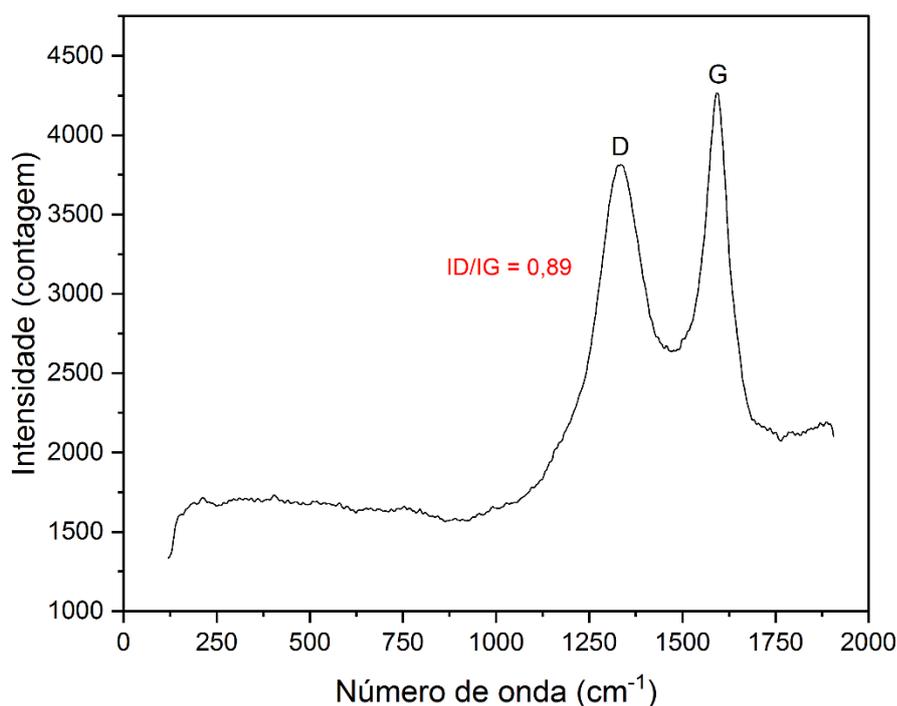


A banda em 464 cm^{-1} , encontrada no CA e no CAM(25/75), é característica da associação do grupo hidroxila com o fosfato, o que confirma a presença de hidroxiapatita como fase majoritária no carvão de ossos bovinos (RIBEIRO, 2011). As bandas em 545 e 630 cm^{-1} correspondem à vibração de estiramento da ligação Fe–O da Fe_3O_4 (CRUZ *et al.*, 2020). Elas estão presentes de forma mais intensa nas amostras das NpFe_3O_4 e do CAM(75/25) e de forma menos intensa na amostra do CAM(50/50), indicando a presença de óxido de ferro nas amostras. As bandas em 1410 e 1549 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento dentro da fase do CO_2 (VISHNU; KUMAR; NARAYANASAMY, 2022). Essas bandas são encontradas de forma mais intensa no CAM(50/50) e no CAM(25/75) e de forma menos intensa nas

amostras de NpFe_3O_4 , no CAM(75/25) e no CA. A banda em 1410 cm^{-1} não é observada no CA.

Para confirmar a presença de carbono e definir o tipo de estrutura carbonosa no CA, foi utilizada a espectroscopia de Raman. A Figura 13 apresenta o espectro Raman do CA.

Figura 13 – Espectro Raman do CA.



Analisando o CA, verifica-se pelo espectro Raman a presença da banda D em $\approx 1340\text{ cm}^{-1}$, correspondente a ativação de alguns modos vibracionais que ocorrem quando se introduz uma desordem na estrutura cristalina das redes de carbono, relacionado ao carbono de correlação sp^3 defeituoso/desordenado. A banda G encontrada em 1595 cm^{-1} refere-se ao alongamento da ligação de átomos de carbono hibridizados sp^2 ordenado, encontrada nos materiais gráfiticos (JIA *et al.*, 2023b). A razão de intensidade da banda D (ID) para a banda G (IG) representa o grau de grafitação em vários materiais de carbono e é usada como uma medida da quantidade de desordem do sistema carbonáceo (BOSE; SAHA; KALARIKKAL, 2022). Segundo Sujiono *et al.* (2020) amostras de boa qualidade gráfitica devem apresentar

o valor da relação intensidade ID/IG inferior a 2. Desse modo, essa relação corresponde a 0,89 para o CA puro.

5.1.3 Análise de Superfície: Área superficial (BET e BJH) e Potencial Zeta

Na Tabela 8 são apresentados os resultados do ensaio de BET e BJH das amostras, onde se tem a área superficial específica (A_{BET}), o volume total de poros (VP), o raio médio de poros (RP) e do tamanho médio de cristalito (TC) das $NpFe_3O_4$, do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA.

Tabela 8 – Área superficial específica (A_{BET}), volume total de poros (VP), raio médio de poros (RP) e tamanho de cristalito (TC) dos materiais estudados.

Amostras	A_{BET} (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	RP (nm)	TC (nm)
NpFe₃O₄	25,17	0,01	2,13	6,00
CAM(75/25)	26,18	0,01	2,12	-
CAM(50/50)	234,71	0,01	2,10	-
CAM(25/75)	324,21	0,02	2,10	-
CA	489,47	0,03	2,12	-

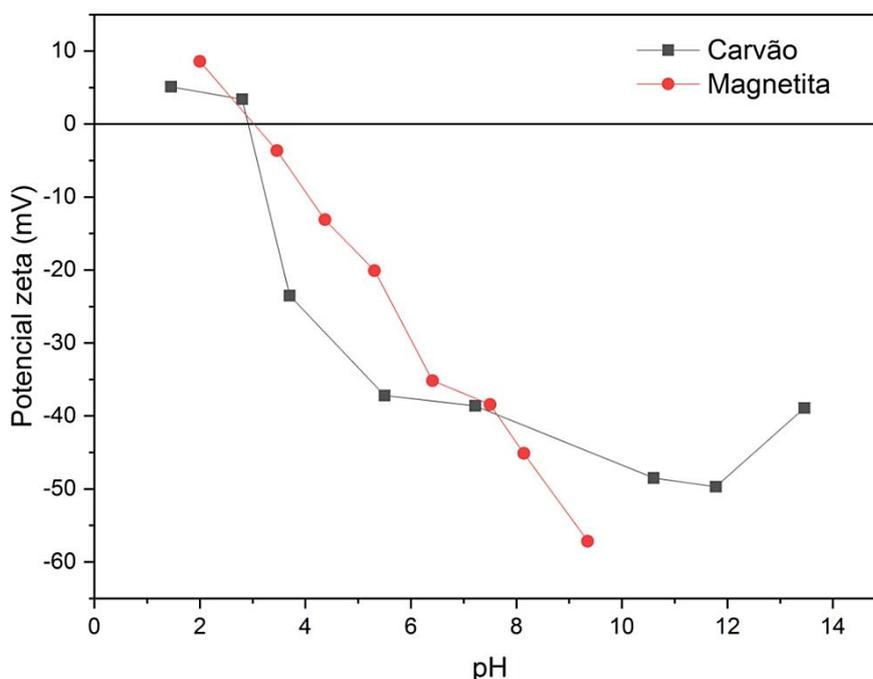
Como esperado, o carvão ativado comercial de ossos bovinos (CA) apresentou elevada área superficial específica (489,47 m²/g). Essa grande área superficial é característica da matéria-prima utilizada (ossos bovinos) e do processo de ativação do carvão ativado. Assim, ao se utilizar como matéria-prima ossos bovinos, adquire-se um carvão com elevado grau de porosidade e conseqüentemente, área superficial (BONECHAR, 2023). O volume de poros do CA foi 0,03 cm³/g e o raio de poros igual a 2,12 nm, sendo classificado como mesoporoso (2 < RP < 50 nm). O desenvolvimento de mesoporosidade é mais desejável para aplicações em fase líquida, por conta do tamanho de muitos adsorbatos dissolvidos. Uma vez que, a difusão líquida ocorre de forma mais lenta, para a mesma molécula, em comparação com a difusão gasosa, por exemplo (YANG, 2003). Os mesoporos possuem paredes formadas por um grande número de átomos ou moléculas adsorventes, condição que favorece o processo adsorativo desses materiais (DA, 2001).

As NpFe_3O_4 apresentaram área superficial quase 20 x menor que o CA (25,17 m^2/g), VP referente a 0,01 cm^3/g e o RP foi de 2,13 nm, se classificando também como uma estrutura mesoposora. Os CAM, por sua vez, apresentaram um aumento da área superficial BET em relação ao aumento da proporção de carvão nos compósitos. O CAM(75/25) apresentou o valor de área superficial bem próximo ao da magnetita (26,18 m^2/g), VP igual a 0,02 cm^3/g e raio de poros relativo a 2,12 nm. O CAM(50/50) apresentou um valor de área superficial intermediário (234,71 m^2/g) e o CAM(25/75) ficou mais próximo do CA (324,21 m^2/g). O VP para o CAM(50/50) e o CAM(25/75) foram 0,02 e 0,03 cm^3/g , respectivamente e o RP ficou igual para os dois (2,10 nm), sendo assim, todos os CAM classificados como estruturas mesoposoras.

A diminuição da área superficial em relação a maior quantidade de magnetita nos CAM pode estar associada à difusão dessas nanopartículas para dentro dos microporos, dessa forma, se observa uma pequena diminuição no volume de poros, em relação ao CA (WONG *et al.*, 2016).

A carga da superfície das partículas de Fe_3O_4 e de CA é mostrada na Figura 14 que apresenta o potencial Zeta com pH variando de 0 a 15.

Figura 14 – Potencial zeta das NpFe_3O_4 e do CA.



O potencial Zeta (ζ) indica o gradiente do potencial elétrico quando o potencial de superfície é constante. É necessário conhecer o ponto de carga zero (PCZ) das partículas, que é o ponto que equivale à neutralização das cargas positivas e negativas. Além disso, para que ocorra a dispersão do material preparado em meio líquido, é necessário que as forças de repulsão entre as partículas superem as forças de atração. Além disso, para que ambas estejam dispersas em meio líquido é necessário que tenham a o mesmo sinal de carga para um mesmo pH.

Analisando a Figura 14 é possível verificar que o ponto de carga zero tanto da Fe_3O_4 , quanto do CA ficou em torno de pH 3. De acordo com a literatura, suspensões podem ser consideradas estáveis quando o PCZ está acima de 30 mV (positivo ou negativo). O alto valor de potencial zeta (> -30 mV) acima de pH 4,55 para CA e 6 para Fe_3O_4 indica elevada estabilidade das partículas quando em suspensão. Para estes valores de pH, as partículas carregadas se repelem e essa força supera a tendência natural à agregação. Ou seja, o pH ideal, aquele no qual as partículas se encontram estáveis, corresponde a pH entre 6 e 9,37 para a Fe_3O_4 e entre 4,55 e 13 para o CA.

Os altos valores negativos de potencial zeta para as NpFe_3O_4 em pHs alcalinos, ocorrem devido a presença de grupos carboxilato e citrato, carregados negativamente na sua superfície. Tais grupos são resultantes do tipo de síntese utilizada (QUREASHI *et al.*, 2021).

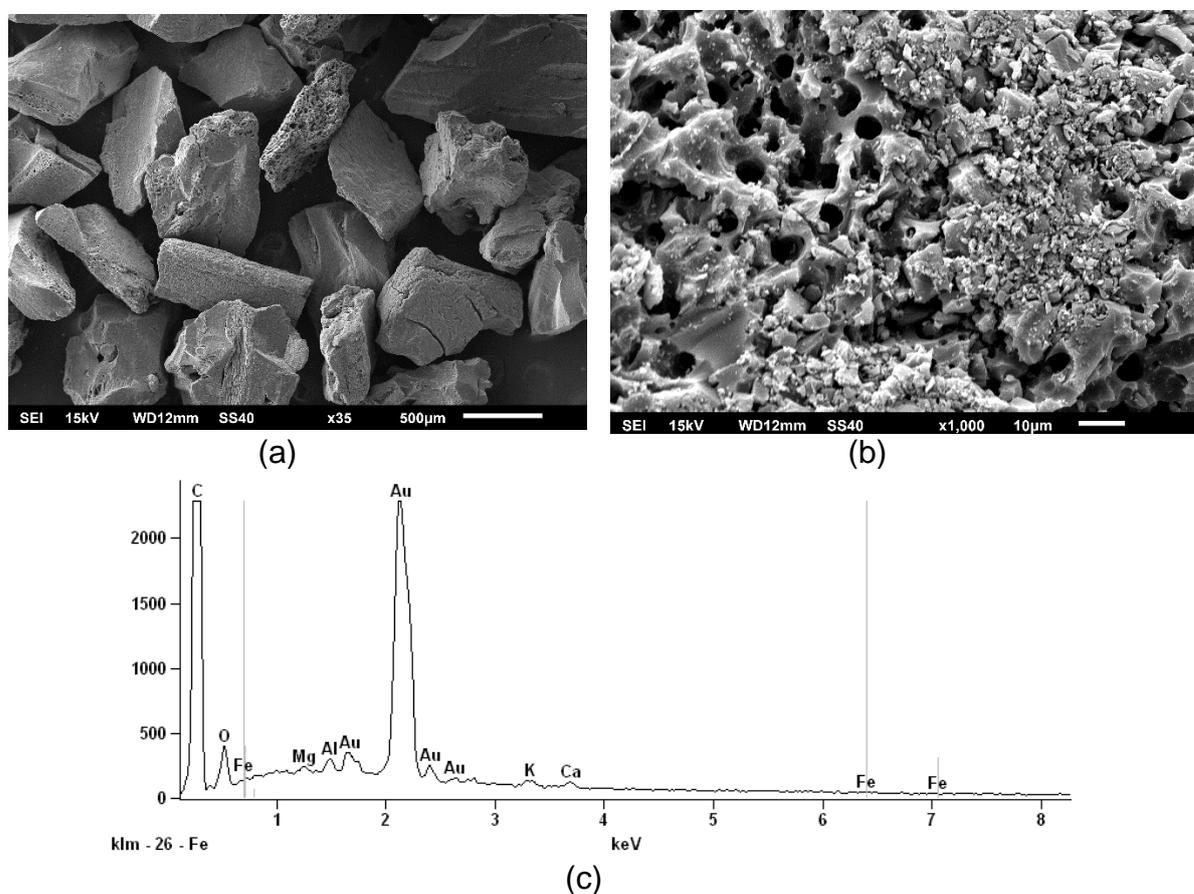
Desse modo, utilizando essa faixa de pH onde as partículas estão dispersas, trabalha-se com a capacidade máxima de adsorção dos materiais, confirmando que a atração eletrostática é a força responsável pela adsorção do corante (SALEM *et al.*, 2022a).

5.1.4 Análise morfológica

A morfologia dos materiais foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectrometria dispersiva em comprimento de onda (EDS), para análise química elementar das amostras.

A Figura 15 apresenta as imagens obtidas a partir do MEV com ampliação de 35 vezes (a) 1000 vezes (b) e a análise elementar por espectrometria dispersiva (c) da amostra de CA.

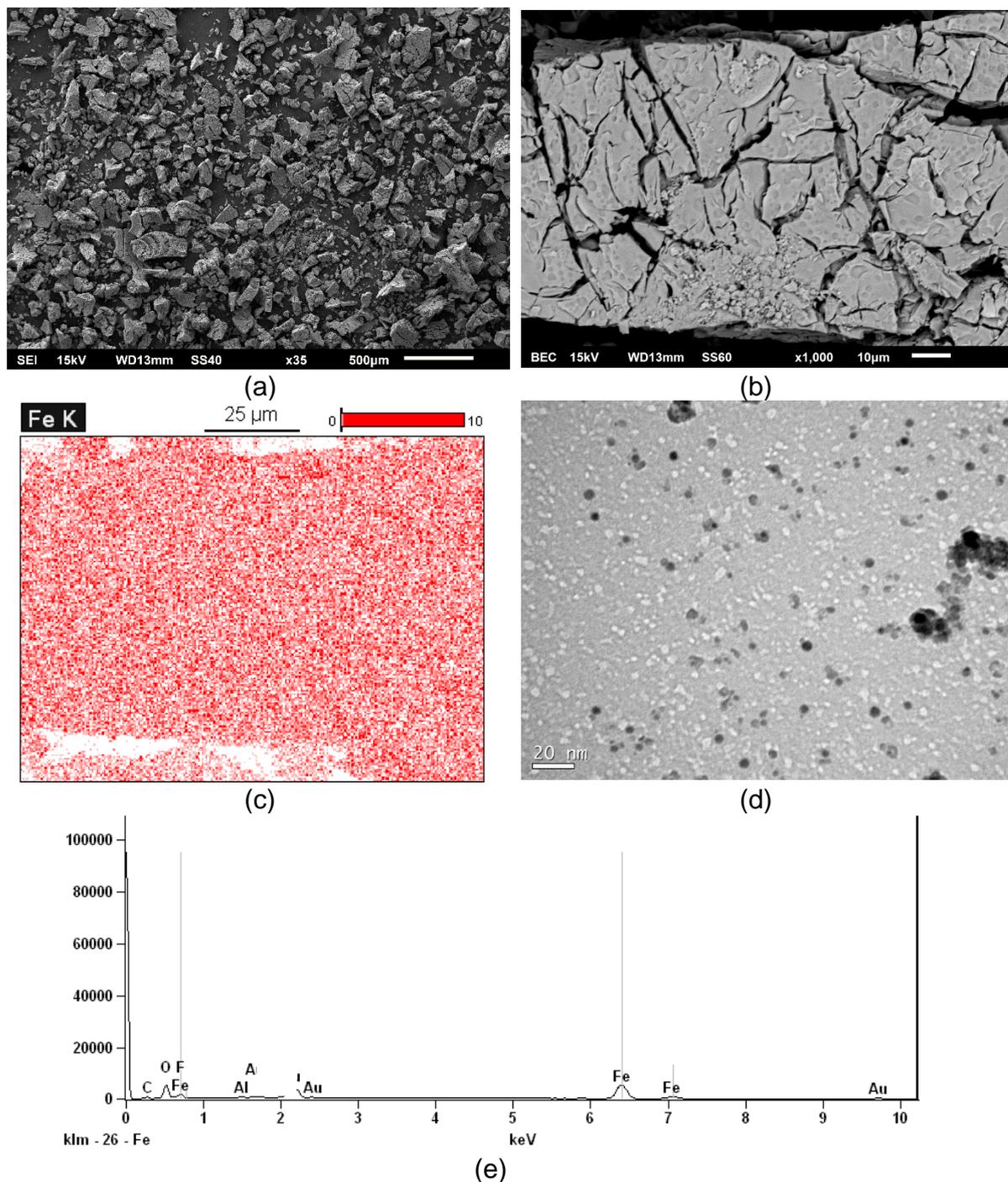
Figura 15 – Imagens das partículas de CA utilizando MEV com ampliação de 35 vezes (a), 1000 vezes (b), e da análise de EDS (c).



Observando a Figura 15 é possível verificar o formato irregular e os diferentes tamanhos das partículas de CA, além da alta porosidade do material. A identificação das espécies químicas sobre a superfície do carvão por EDS (Figura 16c) evidenciou o elevado teor de carbono presente na amostra, além de concentrações menores de Ca, K, Al, Mg, O e Fe. Os picos de Au foram identificados devido ao recobrimento da amostra realizado para viabilizar a aquisição da imagem. Os resultados observados estão de acordo com a matéria-prima do carvão ativado de ossos (RIBEIRO, 2011).

Para observação direta da morfologia das $NpFe_3O_4$ e a comprovação do tamanho nanométrico, foi utilizado o MEV com EDS e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), respectivamente. A Figura 16 mostra a imagem do MEV com ampliação de 35 vezes (a), 1000 vezes (b) o mapeamento do Fe na amostra (c), a imagem do MET (d) e a análise de EDS (e) para a amostra de magnetita sintetizada pelo método sol-gel.

Figura 16 – Imagem das nanopartículas de magnetita utilizando MEV com ampliação de 35 vezes (a), 1000 vezes (b) o mapeamento do Fe na amostra (c), a análise de MET ampliado 500.000 vezes (d) e a análise de EDS (e).



A análise morfológica das partículas de magnetita revelou uma superfície heterogênea e sem a presença de poros visíveis, por conta do tamanho nanométrico

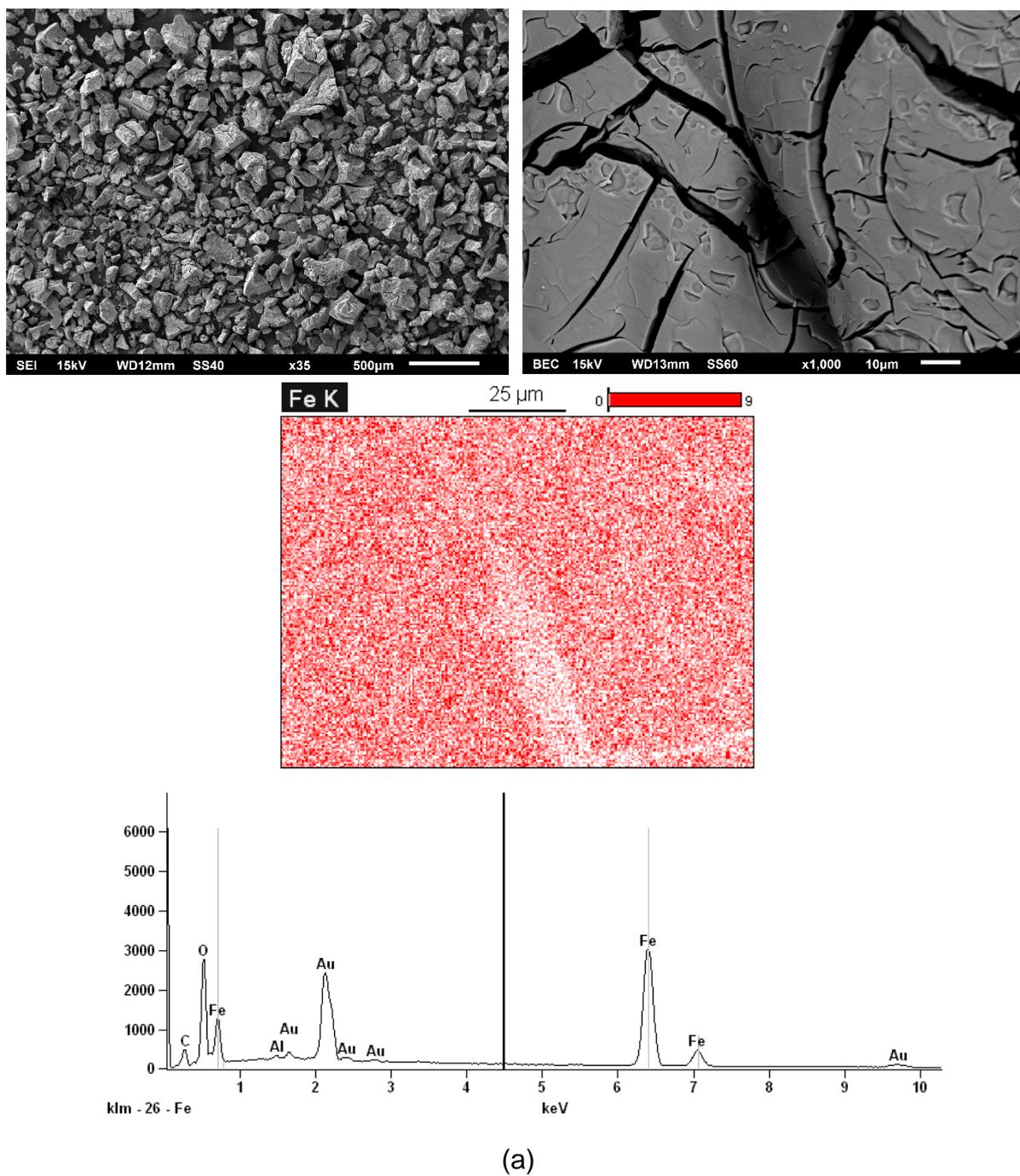
dessas partículas. O mapeamento do Fe presente na amostra (Fig. 16c) evidencia a disposição do elemento em toda a superfície das NpFe_3O_4 e de forma bem intensa.

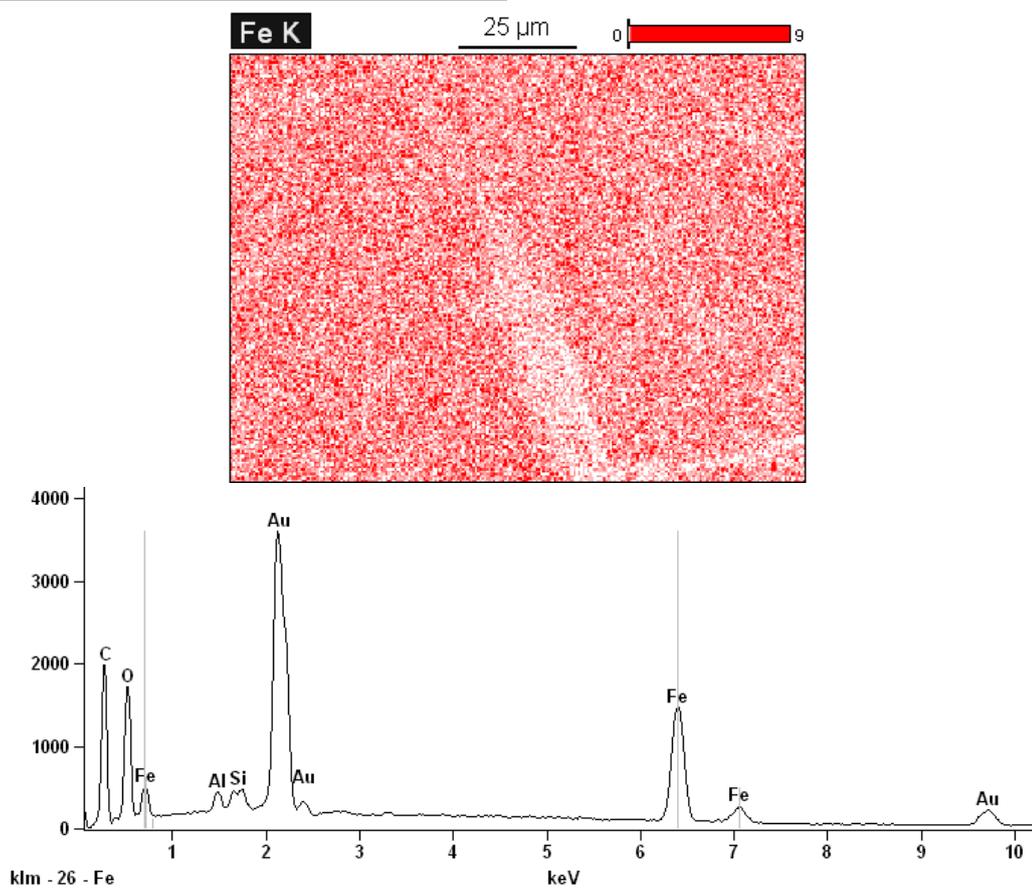
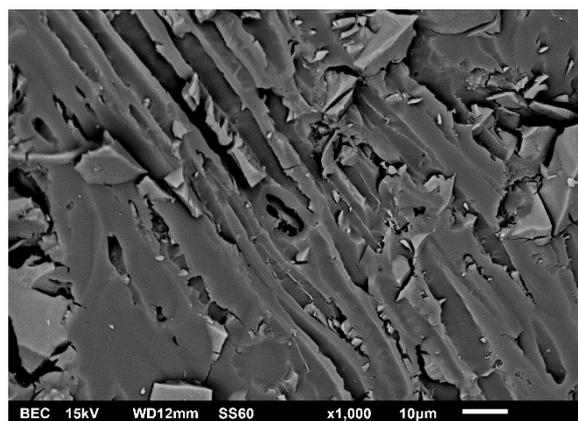
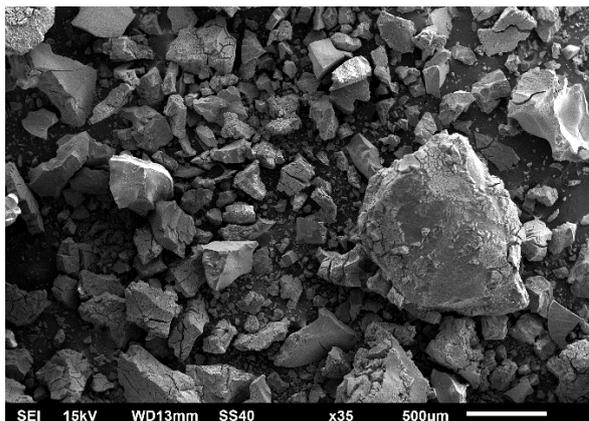
Na imagem MET (Figura 16d), vê-se claramente a forma esférica das partículas e a boa dispersão. O tamanho médio medido está abaixo de 5 nm, o que corresponde ao resultado de DRX para o tamanho de cristalito, conforme mostrado na Tabela 7. As imagens também indicaram uma distribuição de tamanho estreita. A uniformidade em tamanho, forma e distribuição sugere que a síntese sol-gel é um método consistente e eficaz para produzir magnetita com cristalitos homogêneos e esféricos.

A Figura 16e apresenta o espectro da amostra da magnetita obtido via EDS, onde se observa os picos do ferro e do oxigênio de forma mais acentuada. Esses picos são referentes à fase magnetita do óxido de ferro e estão de acordo com resultados reportados na literatura (HOLLAND, 2014). Os picos do ouro estão relacionados com o recobrimento da amostra, já identificados anteriormente.

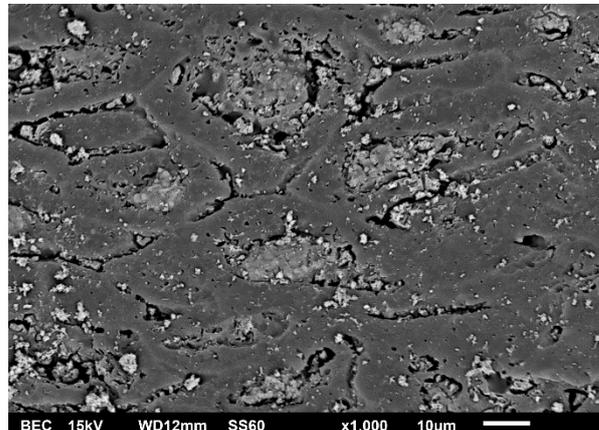
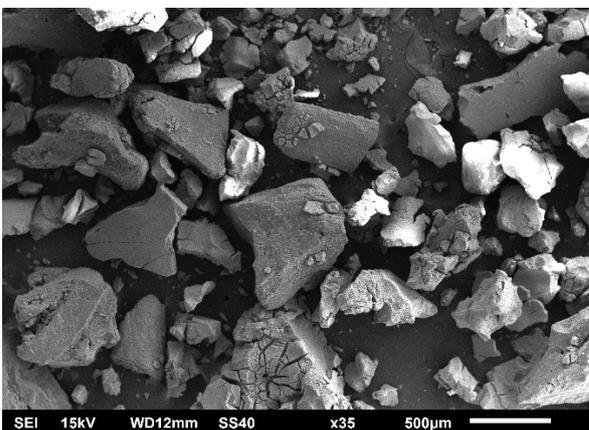
Os resultados do MEV com ampliação de 35 vezes e 1000 vezes, do mapeamento de Fe nas amostras e da análise de EDS, respectivamente, do CAM(75/25) (a), do CAM(50/50) (b) e do CAM(25/75) (c), são apresentados na Figura 17.

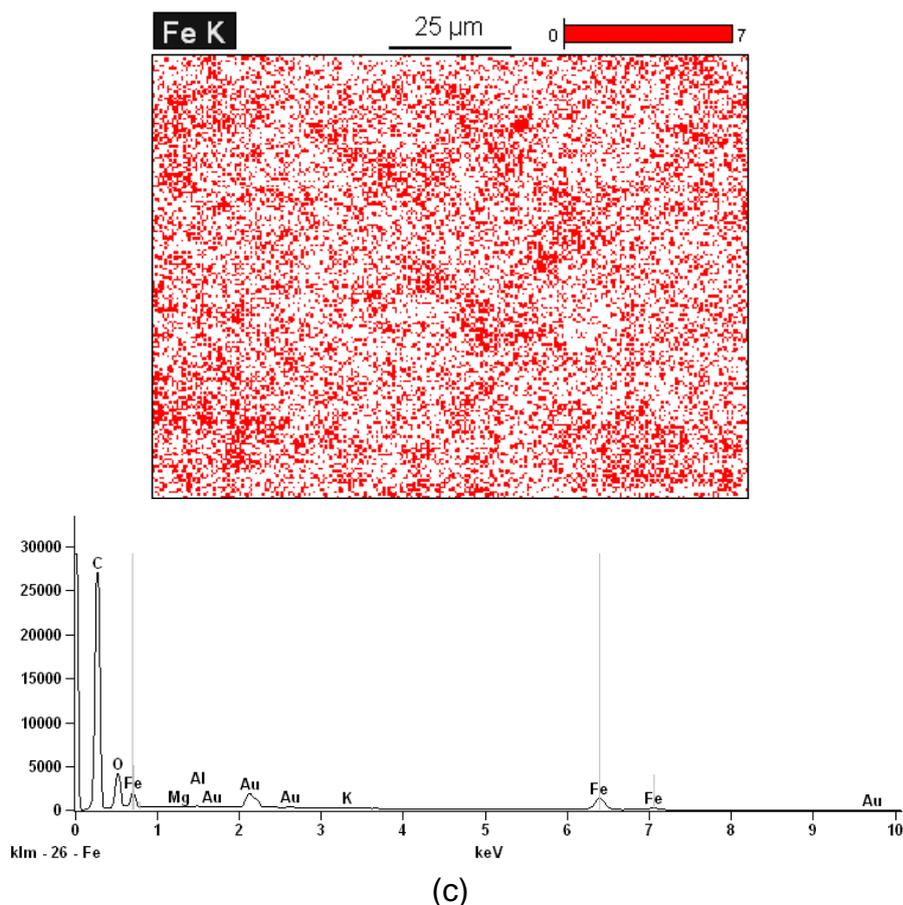
Figura 17 – Imagens utilizando MEV e análise por EDS do CAM(75/25) (a), do CAM(50/50) (b) e do CAM(25/75) (c).





(b)





(c)

Analisando as imagens da Figura 17a fica evidente a semelhança da morfologia das partículas do CAM(75/25) com a das NpFe_3O_4 , onde se observa partículas heterogêneas e sem porosidade, mesmo contendo partículas maiores oriundas do CA. A partir do mapeamento do Fe é possível observar o elemento difundido por toda superfície da amostra. A análise elemental do CAM(75/25) confirma o maior teor de Fe e O na amostra, referente à magnetita e pequenos teores de C e Al, provenientes do CA.

A morfologia do CAM(50/50) (Fig. 17b) também se assemelha com a das NpFe_3O_4 , porém, observa-se uma maior quantidade de partículas maiores e irregulares, relacionadas com a maior quantidade de CA na amostra. O Fe também se encontra distribuído na superfície da amostra, mas de forma menos intensa. Na análise de EDS é verificada a presença de Fe e O, entretanto, o carbono se encontra de forma mais acentuada nesse caso, juntamente com o Al e a Si, derivados do CA.

As micrografias do CAM(25/75) (Figura 17c) apresentaram características semelhantes com as do CA, onde é possível observar partículas maiores e irregulares, além do aparecimento de alguns poros. O mapeamento do Fe mostra a

presença do elemento na superfície da amostra, mas de forma bem menos intensa. A análise de EDS identificou o maior teor de C e dos elementos constituintes do CA, como o Al, Mg e K presentes na amostra. O teor de Fe e O, relacionados com a presença da magnetita foi muito inferior em comparação com as outras amostras de CAM. Os picos de Au identificados nas amostras dos CAM também estão relacionados com recobrimento da amostra para a análise do MEV.

Considerando os resultados apresentados é possível confirmar a efetiva ancoragem das NpFe_3O_4 na estrutura do CA, onde foram preparados CAM com diferentes proporções de magnetita/carvão.

5.1.5 Análise das propriedades Ópticas: Determinação do *band gap*

As energias do *band gap* (largura da banda proibida, E_g) das NpFe_3O_4 , do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA são ilustradas na Figura 18.

As bandas de energia são formadas por níveis de energia que os elétrons podem ocupar. Cada banda representa um elevado número de estados quânticos permitidos e entre elas existem níveis de energia não permitidos, onde não é possível encontrar elétrons. Essa região onde não existem estados permitidos fica entre a banda de valência e a banda de condução, sendo conhecida como “banda proibida” ou gap de energia (WERMUTH, 2019).

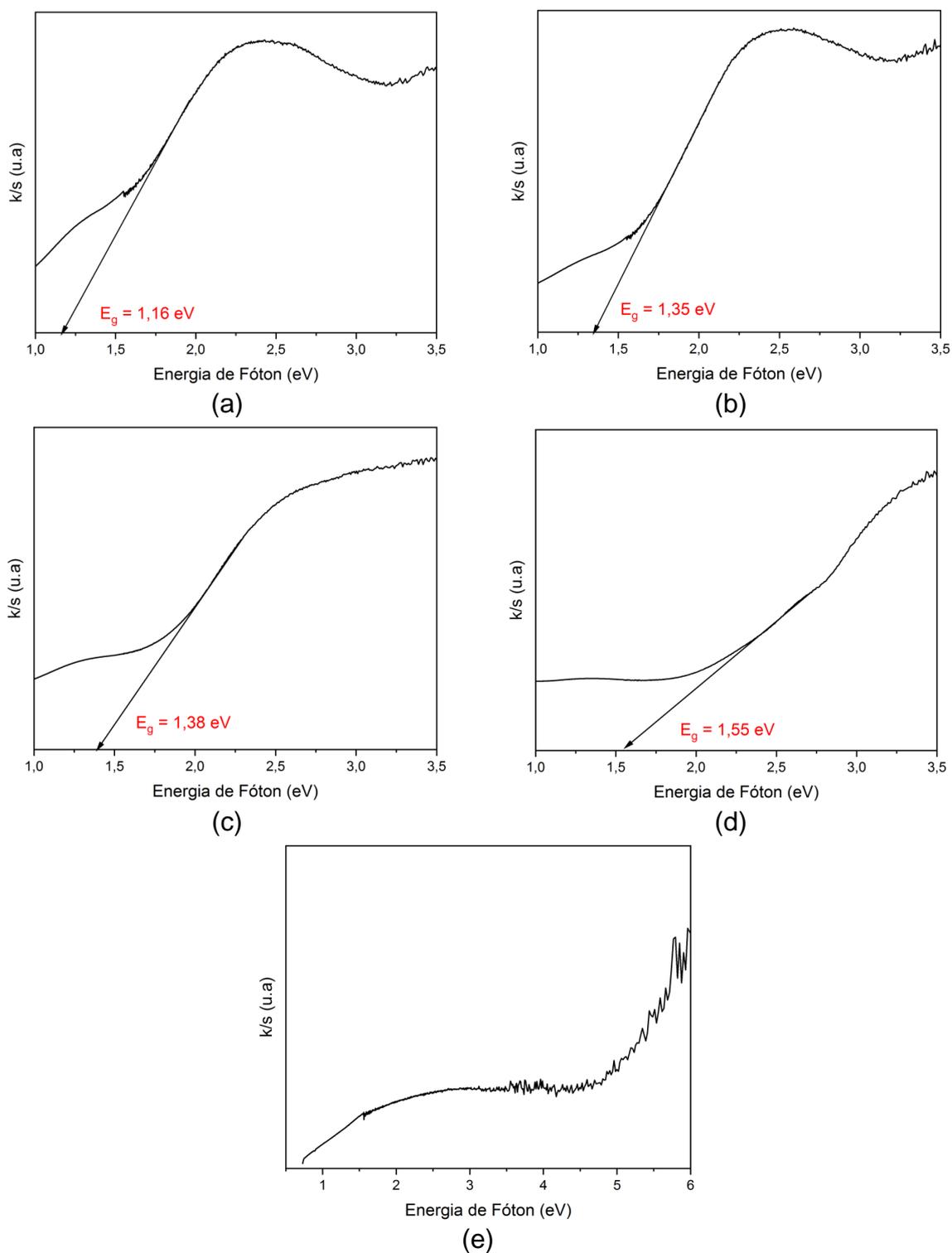
O intervalo de bandas - energia de gap (E_g) - das amostras foi estimado por meio de métodos estabelecidos para semicondutores tradicionais (KUBELKA, 1931), correspondendo à transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. As transições ópticas calculadas foram consideradas indiretas, levando em consideração o mecanismo de acoplamento com fônons da estrutura cristalina à temperatura ambiente e desconsiderando outros efeitos devidos à natureza da transição.

Assim, os resultados obtidos pelo método Kubelka-Munk indicaram um valor de *band gap* de 1,16 eV para as NpFe_3O_4 (Figura 17a), sendo relativamente pequeno quando comparado a catalisadores ativados por UV-Vis como o TiO_2 (3,2 eV), por exemplo. Para magnetita, valores de *band gap* menores que 3 eV são aceitáveis e variam de acordo com o tamanho dos cristalitos obtidos. Considerando um tamanho de cristalito de 6 nm, o valor do *band gap* obtido é adequado (VIEIRA *et al.*, 2020a).

Em outro estudo Guidolin *et al.* (2021b) prepararam nanopartículas de magnetita utilizando o mesmo método de síntese sol-gel e obtiveram valor de *band gap* de 1,26 eV, muito próximo ao valor encontrado nesse trabalho, confirmando a constância da técnica empregada. Nnadozie; Ajibade (2020) obtiveram nanopartículas de magnetita com *band gap* de 1,97 eV, utilizando o método de coprecipitação. Sinha (2021) preparou nanopartículas de ferrita de bismuto pelo método sol-gel com energia de *band gap* de 2,07 eV.

Para os CAM, observou-se o aumento do valor de *band gap* em relação ao maior acréscimo de CA em suas composições. Desse modo, o CAM(75/25), o CAM(50/50) e o CAM(25/75) apresentaram os valores de gap correspondentes a 1,35, 1,38 e 1,55 eV, respectivamente (Figura 18b, c, d e e). Como esperado, o CA não apresentou *band gap*, visto que, o carvão e a hidroxiapatita não são materiais semicondutores. Esse fato também justifica o aumento do *band gap* atrelado ao aumento da quantidade de CA na amostra.

Figura 18 – Espectros de refletância difusa para determinação da energia de *band gap* das NpFe_3O_4 (a), do CAM(75/25) (b), do CAM(50/50) (c), do CAM(25/75) (d) e do CA (e).



Existem alguns parâmetros que afetam o gap de energia dos materiais, como a eletronegatividade dos íons de metais de transição, a conectividade dos poliedros, defeitos, grau de cristalinidade, estrutura, tamanho dos cristalitos, impurezas, morfologias dos materiais, entre outros (RESNICK, 2009).

A Tabela 9 apresenta as energias de *band gap* de diferentes ferritas obtidas por técnicas distintas de síntese. Os óxidos de ferro, como as ferritas em geral, apresentam estruturas de banda estreita, o que faz com que esses fotocatalisadores absorvam radiação no espectro solar. Desse modo, eles são ativados pela luz solar e pela luz visível também, tornando-se um material muito funcional, tanto na forma pura, quanto na incorporação com outros materiais (KIWI; RTIMI, 2021).

Tabela 9 – Estudos analisando o *band gap* das ferritas preparadas por diferentes métodos.

Amostras	Método de síntese	Band gap (eV)	Referência
CoYLaFe ₂ O ₄	Sol-gel	1,53	Khatun <i>et al.</i> (2023)
MnCoFe ₂ O ₄	Coprecipitação	1,27	Elbaky <i>et al.</i> (2022)
ZnCoFe ₂ O ₄	Coprecipitação	1,33	Elbaky <i>et al.</i> (2022)
CuFe ₂ O ₄	Sol-gel	1,57	Ati <i>et al.</i> (2022)
CoFe ₂ O ₄ WO ₃	Hidrotermal	2,1	Chatterjee; Chakraborty (2021)
SnFe ₃ O ₄	Coprecipitação	3,9	Rathi; Deepa (2020)
Fe ₂ O ₃	Pechini modificado	2,3	Silva <i>et al.</i> (2020)
CuOFe ₂ O ₃	Pechini modificado	2,23	Silva <i>et al.</i> (2020)

5.1.6 Análise das propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas das NpFe₃O₄, do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA foram analisadas a partir do ciclo de histerese magnética. As curvas de magnetização em função do campo aplicado estão apresentadas na Figura 19 e os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_R) e campo coercitivo (H_c) estão presentes na Tabela 10.

Observa-se pela Figura 19 que o campo máximo disponível (MAF - Maximum Available Field) não é suficiente para saturar as amostras. Neste caso, o parâmetro “magnetização de saturação M_s ” será substituído pela definição de uma magnetização no campo máximo disponível ($M_{MAF}=M(H_{max})$) obtidas aqui para $H_{max} = 20$ KOe. Os valores do campo coercitivo (H_c) e magnetização remanente relativa $S^*=M_R/M_{MAF}$ estão presentes na Tabela 10. Evidencia-se que as amostras de $NpFe_3O_4$, CAM(75/25) e CAM(50/50) apresentaram comportamento predominantemente superparamagnético, uma vez que, pela diminuição do tamanho dessas partículas, a coercitividade fica muito reduzida e é necessário um campo bem maior que o campo necessário para saturar uma amostra massiva. Uma provável redução em M_s também pode ocorrer pelo efeito de interfaces. Ainda se observa que ao aproximar um ímã, as partículas se magnetizam, mas não retem a magnetização ao afastar-se o ímã, e, portanto, se desmagnetizam com muita facilidade. Desse modo, esse comportamento em ferritas geralmente surge com partículas que possuem tamanhos na ordem de algumas dezenas de nanômetros (ARCARO; VENTURINI, 2021).

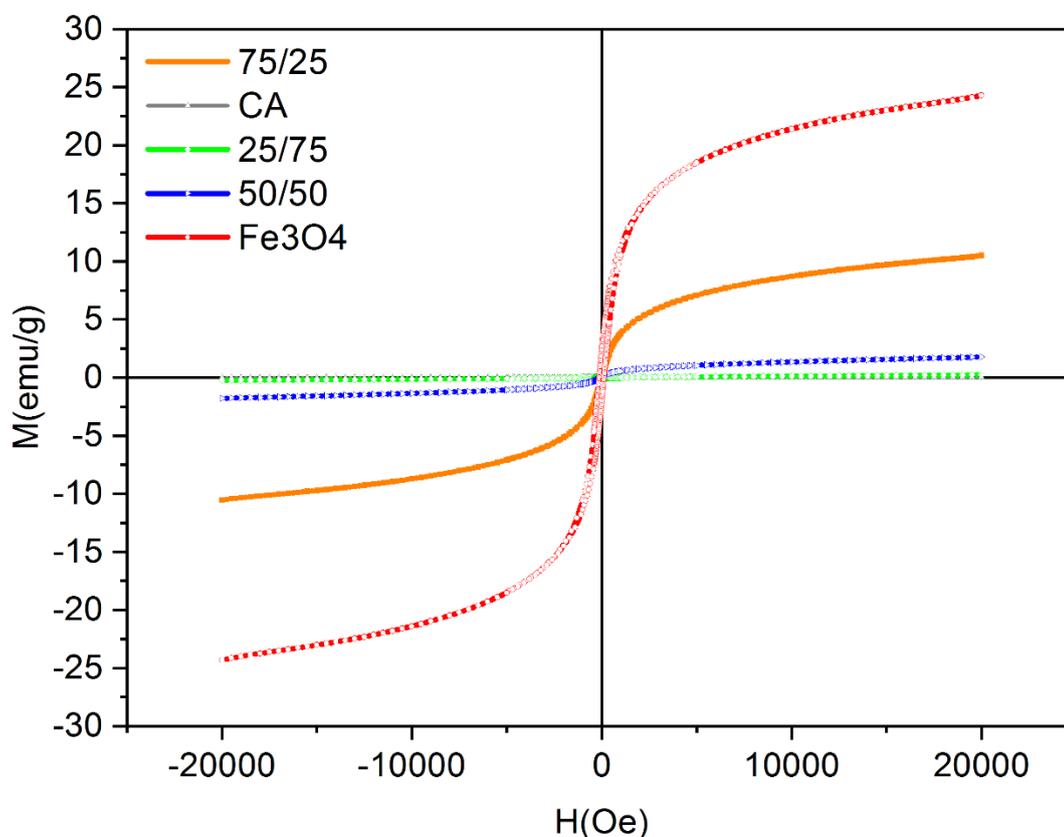
O CA (75% hidroxiapatita) apresentou comportamento diamagnético, como já era esperado. Tal como observado para o *band gap*, à medida que se aumenta a proporção de CA no compósito, observou-se ainda importantes modificações nas propriedades magnéticas do material, em particular a amostra CAM(25/75) exibiu comportamento predominantemente paramagnético. Isto é coerente com o que é conhecido sobre a resposta magnética da hidroxiapatita pura que tem um caráter diamagnético e se o ferro é incorporado na sua estrutura em substituição ao cálcio adquire uma resposta paramagnética (KRAMER *et al.*, 2013). Os materiais paramagnéticos são fracamente atraídos pelos ímãs e perdem o poder magnético sem a presença do campo magnético externo (DAS; COLOMBO; PROSPERI, 2019).

Tabela 10 – Propriedades magnéticas das NpFe_3O_4 , do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA.

Amostras	M_{MAF} (emu/g)	M_{R} (emu/g)	S^* ($M_{\text{R}}/M_{\text{MAF}}$)	H_c (Oe)
NpFe_3O_4	24,30	2,13	0,09	118,71
CAM(75/25)	10,53	0,26	0,02	33,40
CAM(50/50)	1,08	0,02	0,02	14,16
CAM(25/75)	0,23	0,01	0,03	232,71
CA	0,02	0,01	0,47	466,70

* valores estimados a partir da massa na proporção de material magnético da amostra.

Figura 19 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado das NpFe_3O_4 , do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA. Obs.: A unidade de magnetização está definida para a massa total da amostra.



A magnetização $M(H_{\text{Max}}) = 24,3$ emu/g das NpFe_3O_4 é naturalmente inferior ao valor do material em macroescala ($M_s = 90$ emu/g) pois o campo disponível não foi

suficiente para sua saturação, e ainda porque ao reduzir o tamanho das partículas para a escala nano, os valores de M_s das $NpFe_3O_4$ diminuem (MORALES *et al.*, 2019). Ainda assim, esses valores estão próximos aos obtidos experimentalmente em outro estudo (30–50 emu/g) (GUPTA; GUPTA, 2005). Os valores de magnetização remanescente relativa S^* , e do campo coercivo das $NpFe_3O_4$ foram $S^* = 0,09$ e $H_c = 119$ Oe, respectivamente. A persistência de um pequeno S^* detectável e valor de campo coercivo relativamente elevado sugere que há uma pequena fração de material com diâmetro acima do limite superparamagnético na amostra. De qualquer modo, o reduzido valor de S^* e a não saturação da amostra até 20 kOe confirmam que as nanopartículas de Fe_3O_4 são predominantemente superparamagnéticas.

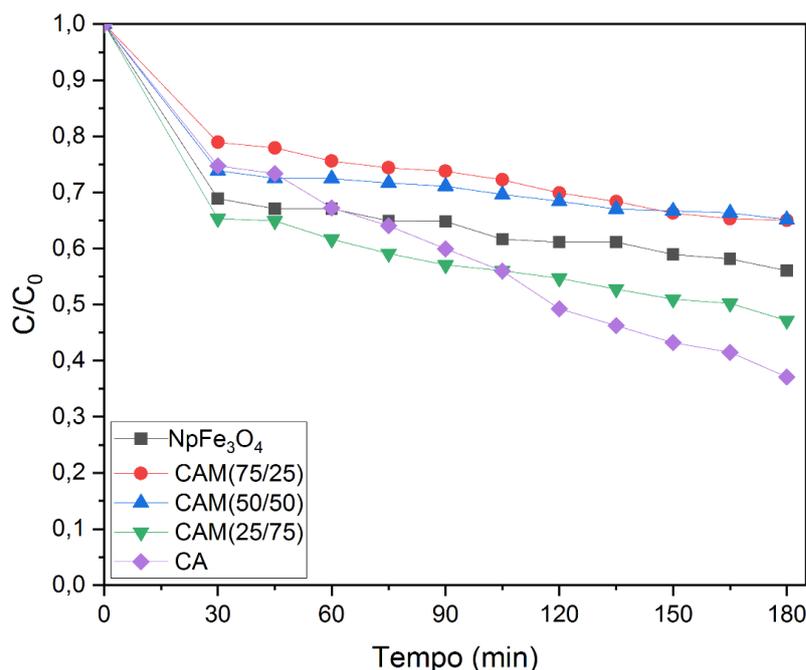
5.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO AM

5.2.1 Adsorção

A Figura 20 apresenta o resultado da remoção do corante AM pelas amostras de $NpFe_3O_4$, CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA ao longo de 3 h em ausência de peróxido de hidrogênio e luz.

Uma vez que os materiais foram colocados em contato com a solução de AM sem a presença de fontes de radiação ou H_2O_2 , pode-se assumir que o fenômeno de adsorção é o responsável pela diminuição da concentração de AM da solução. Os valores de pH inicial e final da solução, da concentração de ferro total, do teor de remoção de cor e da relação entre a concentração final (C) e inicial (C_0) de corante em solução são apresentados na Tabela 11.

Figura 20 – Capacidade de adsorção de AM pelos materiais estudados.

Tabela 11 – Dados de remoção de AM usando amostras NpFe₃O₄, CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA.

Amostra	C/C ₀	% Remoção	C Fe _{total} (mg/L)	pH inicial	pH final
NpFe ₃ O ₄	0,56	43,94	> LD	8,59	8,54
CAM(75/25)	0,65	34,97	0,19	7,80	7,68
CAM(50/50)	0,65	34,83	0,29	7,70	7,68
CAM(25/75)	0,46	52,82	0,36	8,59	8,51
CA	0,37	62,90	0,18	8,56	8,44

LD: limite de detecção (abs = 0,010)

Analisando as curvas obtidas na Figura 20, é perceptível a inclinação acentuada da curva de remoção de cor para todos os materiais nos primeiros 30 min do processo de adsorção. Isso acontece porque há a maior disponibilidade de sítios ativos no adsorvente no início do contato e a solução dispõe de maior concentração de adsorbato, nesse caso o AM, potencializando a transferência de massa do corante em solução (região de maior concentração) para o carvão (inicialmente isento de corante).

O CA de ossos bovinos apresentou a maior capacidade adsortiva, atingindo 62,9% de remoção de cor. Essa alta eficiência na adsorção do AM está relacionada com a elevada área superficial específica do CA e o tamanho médio dos poros, correspondendo a 489,47 m²/g e 2,12 nm, respectivamente. Um adsorvente com maior área superficial possui maior capacidade de adsorção, devido ao maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente. O tamanho dos poros também é muito importante para caracterizar a capacidade adsortiva do material, de modo que, eles determinam o acesso das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente (SAMARTINI, 2017). De modo que, a molécula de AM apresenta um diâmetro cinético de cerca de 0,8 a 0,9 nm (LI *et al.*, 2011) é possível afirmar que os poros presentes nos materiais estudados possuem tamanho adequado para que as moléculas de AM sejam facilmente aderidas.

Diversos tipos de carvão ativado são utilizados para remover diferentes poluentes através do processo de adsorção. Yanan *et al.* (2023) utilizaram carvão ativado preparado a partir do resíduo do fruto butiá capitata para adsorver paracetamol e cetoprofeno em água. O desempenho do adsorvente em termos de capacidade máxima foi de 134,52 mg/g para as moléculas de cetoprofeno e 98,19 mg/g para as moléculas de paracetamol. Nayak *et al.* (2021) desenvolveram carvão ativado a partir da casca do fruto da planta *Hydnocarpus pentandra* e utilizaram para a adsorção do corante Azul de Metileno. O CA apresentou excelente capacidade adsortiva, chegando a 100% de remoção do corante. Carvão ativado foi preparado a partir de madeiras de teca (*Tectona grandis*) e de karité (*Vitellaria paradoxa*). A capacidade máxima de adsorção alcançou 92,5 e 100% de remoção de Fe e Mn, respectivamente (KWADJO *et al.*, 2021). Shen *et al.* (2018) investigaram a adsorção de Tetrabromobisfenol A em carvão ativado derivado de pinha. O CA atingiu a remoção máxima de 90,5%, comprovando a sua alta eficiência na remoção de diversos poluentes.

As NpFe₃O₄ removeram 43,94% de AM da solução. Esse resultado indica uma alta afinidade entre a superfície das nanopartículas e as moléculas de corante, uma vez que, a área superficial específica das NpFe₃O₄ é relativamente baixa, correspondendo a 25,17 m²/g.

Outros estudos também abordaram a capacidade adsortiva da magnetita. Rahmayanti *et al.* (2022) realizaram síntese verde de nanopartículas de magnetita

usando extrato de casca de jengkol (*Archidendron pauciflorum*) pelo método de co-precipitação reversa e aplicaram o material para adsorção de AM em meio aquoso. A Fe_3O_4 atingiu a remoção máxima do corante de 92%, utilizando 0,4 g/L de adsorvente, pH 8 e tempo de contato de 1h. Partículas de magnetita foram sintetizadas pelo método de co-precipitação para a remoção por adsorção de arsênio (V) de água contaminada, utilizando reatores de coluna. A capacidade máxima de adsorção de arsênio para magnetita foi avaliada em 9,34 mg/g (KASHIF; PHEAROM; CHOI, 2019). Ozbey *et al.* (2019) utilizaram o método de co-precipitação para sintetizar magnetita, sendo um dos objetivos do estudo investigar a capacidade adsortiva do vermelho básico 18 (BR18) e do vermelho ácido 8 (AR88). A magnetita apresentou resultados interessantes, atingindo remoção máxima de 44% do BR18, utilizando 0,1 mM de corante, pH 9 e 2 g/L de magnetita; e 81% do AR88 utilizando as mesmas concentrações de corante e magnetita, mas em pH 3,5.

O CAM(25/75) apresentou capacidade de adsorção significativa, atingindo 52,82% de remoção de cor. Já os CAM(75/25) e (50/50) apresentaram remoção de cor muito próximas, correspondendo a 34,97 e 34,83%, respectivamente. Apesar do CAM(75/25) e o (50/50) possuírem maior quantidade de magnetita em suas composições, eles apresentaram capacidade de adsorção inferior a Fe_3O_4 pura. Por outro lado, o CAM(25/75) foi o carvão magnético que apresentou a melhor capacidade adsortiva, se aproximando da eficiência do CA puro.

Analisando as áreas superficiais específicas dos materiais, tem-se a seguinte ordem, da maior área para a menor: CA > 25/75 > 50/50 > 75/25 > Fe_3O_4 . Em geral, quanto maior a área de superfície do adsorvente, maior a quantidade de sítios ativos e, com isso, mais eficiente é a adsorção das moléculas de corante (EBADOLLAHZADEH; ZABIHI, 2020). Desse modo, visto que as condições de operação (pH, temperatura e concentração de adsorvente) foram as mesmas em todos os ensaios, é possível aferir que a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato também influenciou na capacidade adsortiva dos materiais, explicando assim a disparidade nos resultados.

O pH final da solução para todos os materiais não alterou de forma significativa em comparação com o pH inicial. O valor de pH variou de 7,7 a 8,59, mantendo-se na faixa de pH ideal para que as partículas permaneçam estáveis e dispersas, de acordo com a análise de potencial zeta (pH entre 6 e 9,37 para a Fe_3O_4

e entre 4,55 e 13 para o CA). Quando se trabalha em meio fortemente ácido, há a presença de uma grande quantidade de íons H^+ na solução. Com isso, esses íons acabam competindo com as moléculas de corante AM carregadas positivamente pelos sítios ativos da magnetita e do carvão ativado, resultando em uma menor adsorção (SALEM *et al.*, 2022; DURIMEL *et al.*, 2013). Desse modo, é importante conhecer a faixa de pH ideal de trabalho e as cargas superficiais dos adsorventes e do adsorbato, para atingir a capacidade máxima de adsorção dos materiais.

A concentração de ferro total dissolvido em solução não apresentou valores relevantes, variando de 0,18 a 0,36 mg/L. Essa baixa concentração de íons de Fe em solução pode estar associada a um pequeno teor de ferro, proveniente da magnetita que não aderiu ao carvão ativado durante a síntese ou da própria composição do CA, visto que o carvão ativado possui um teor de 1,0% de Fe em sua composição. Essas baixas concentrações de ferro em solução corroboram com a hipótese de estar ocorrendo adsorção física do AM nos materiais, uma vez que não ocorreu troca iônica. A resolução CONAMA 430 de 2011 (CONAMA, 2011) determina que a concentração de ferro total em solução para descarte de efluentes deve ser de, no máximo, 15 mg/L. Os valores encontrados estão abaixo do permitido pela legislação, sendo possível realizar o descarte correto da solução após tratamento

Analisando os resultados obtidos, fica evidente o aumento da capacidade adsorptiva do CAM(25/75) em relação a $NpFe_3O_4$, chegando a 20% a mais de remoção do AM em solução. Em virtude disso, é possível afirmar que a presença do carvão na composição do material sintetizado é positiva. A adsorção é uma etapa do processo de catálise heterogênea e é um fenômeno que ocorre na superfície do catalisador. A catálise heterogênea é descrita resumidamente por 5 etapas: (i) difusão externa das moléculas de soluto da solução até a superfície externa do catalisador; (ii) difusão interna das moléculas de soluto para a superfície interna dos poros presentes no catalisador; (iii) adsorção das moléculas de soluto nos sítios ativos localizados na superfície interna do catalisador; (iv) reação química que ocorre nos sítios ativos da superfície do catalisador, convertendo as moléculas adsorvidas do soluto em intermediários e produtos adsorvidos e (v) dessorção dos produtos dos sítios ativos da superfície do catalisador (DUMESIC; HUBER; BOUDART, 2008). Como a etapa de adsorção é fundamental para que ocorra o processo de catálise heterogênea,

potencializá-la possibilitará uma resposta mais efetiva para o processo de degradação do corante por processos oxidativos.

Em processos catalíticos utilizando materiais porosos, como no caso o CA, a difusão do soluto até o sítio ativo é a etapa limitante da reação química, na maioria dos casos (GUTHRIE; TORABI; KARIMI, 2019). Desse modo, se a ativação da luz no processo de fotocatalise heterogênea ocorrer antes que o material chegue ao sítio, o método pode não ser eficiente. A partir disso, antes de todos os ensaios com radiação, a solução de AM permaneceu em contato com as amostras no escuro por 30 min para que o corante fosse adsorvido. A literatura aponta que o tempo mínimo de contato para que ocorra a adsorção é de 30 min (LIU *et al.*, 2023).

A partir dos resultados apresentados, avaliou-se a capacidade fotocatalítica dos materiais estudados utilizando radiação UV. A análise completa encontra-se na próxima seção.

5.2.2 Fotocatálise com luz UV

A Figura 21 apresenta o resultado da degradação do corante AM usando amostra de NpFe_3O_4 , CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA ao longo de 3 h com a presença de luz ultravioleta. Os valores de pH inicial e final da solução, da concentração de ferro total, do teor de degradação de cor e da relação entre a concentração final (C) e inicial (C_0) de corante em solução são apresentados na Tabela 12.

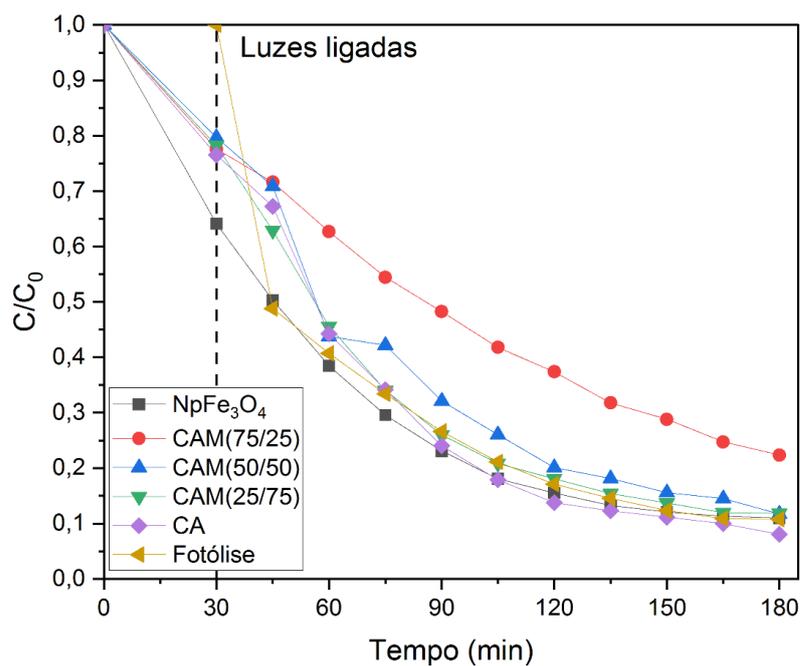
Ao avaliar os resultados, observa-se que apenas a radiação UVC (fotólise) degradou 89,21% do AM em 3 h. Esse tipo de radiação é muito eficiente na degradação de poluentes orgânicos, ocasionando a quebra das ligações orgânicas com base na criação de radicais livres, a partir da sua interação com a água, sem a necessidade de um catalisador (GUETTARI; GHARBI; HAMZA, 2021). Como a concentração inicial de AM utilizada no ensaio é relativamente baixa (10 mg/L), é possível que a intensidade luminosa emitida pela lâmpada UV gerou radicais oxidantes suficientes para realizar essas quebras de ligações.

Tabela 12 – Dados de degradação de AM usando amostras de NpFe_3O_4 , do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA, por processo fotocatalítico com luz UV.

Amostra	C/C ₀	% Remoção	C Fe _{total} (mg/L)	pH inicial	pH final
NpFe_3O_4	0,11	89,03	0,29	8,59	8,56
CAM(75/25)	0,22	77,65	0,79	8,71	8,70
CAM(50/50)	0,12	88,02	0,96	8,72	8,70
CAM(25/75)	0,12	88,14	2,00	8,59	8,51
CA	0,08	91,94	0,26	8,79	8,79
Fotólise	0,11	89,21	>LD	8,59	8,51

LD: limite de detecção (abs = 0,010)

Figura 21 – Capacidade de fotocatalise/UV de AM pelos materiais estudados.



O processo de fotocatalise utilizando as NpFe_3O_4 obteve degradação do AM de 89,03%. O processo utilizando a amostra de CA atingiu a degradação de 91,94%, contribuindo com 2,73% de adsorção do corante. Uma vez que o CA não possui *gap* de energia, como foi observado na análise de *band gap*, não pode ser fotoativado e o resultado é apenas relacionado ao fenômeno de adsorção. Os ensaios com os

CAM(75/25), CAM(50/50) e CAM(25/75) apresentaram teores de degradação de 77,65, 88,02 e 88,14%, respectivamente.

Com isso, fica evidente que os fotocatalisadores não contribuíram para a degradação do AM para sistemas utilizando radiação UV, uma vez que a sua presença reduziu a fotodegradação em comparação aos ensaios sem material em suspensão. É possível que, ao adicionar o fotocatalisador ao sistema, as partículas causaram o efeito de blindagem contra a luz e, dessa forma, a penetração dos fótons diminuiu e as partículas de catalisador não puderam ser fotoativadas. Conseqüentemente, a produção de radicais hidroxila foi afetada, reduzindo a degradação do AM pelos fotocatalisadores. Esse efeito prejudicial da presença de partículas também foi observado no trabalho de Alfredo *et al.* (2020).

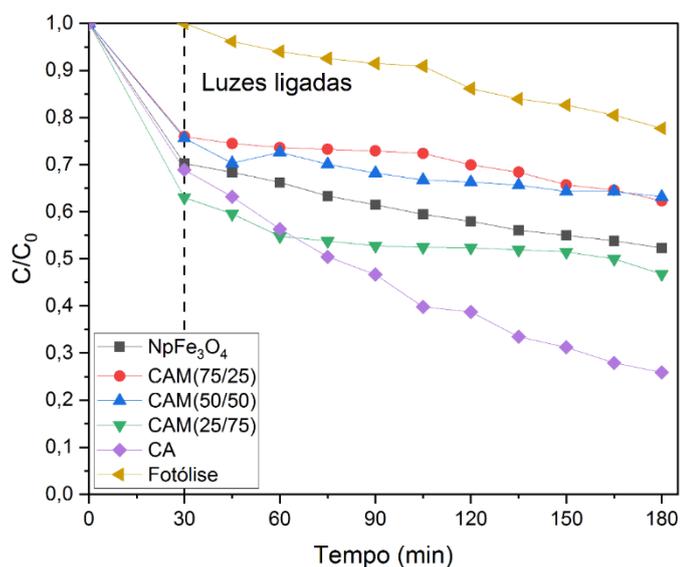
O pH final da solução, em relação ao inicial, não apresentou alterações, uma vez que, o processo de fotocatalise não modifica o pH das soluções após tratamento. A concentração de ferro total dissolvido em solução variou de 0,29 a 2 mg/L e está associada a um pequeno teor de Fe que não aderiu ao carvão durante a síntese, ainda assim, os valores não ultrapassam o permitido pela legislação.

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que não é possível avaliar o efeito fotocatalítico dos carvões magnéticos sintetizados para o sistema proposto com radiação UV, uma vez que a fotólise foi o principal mecanismo de degradação identificado no sistema.

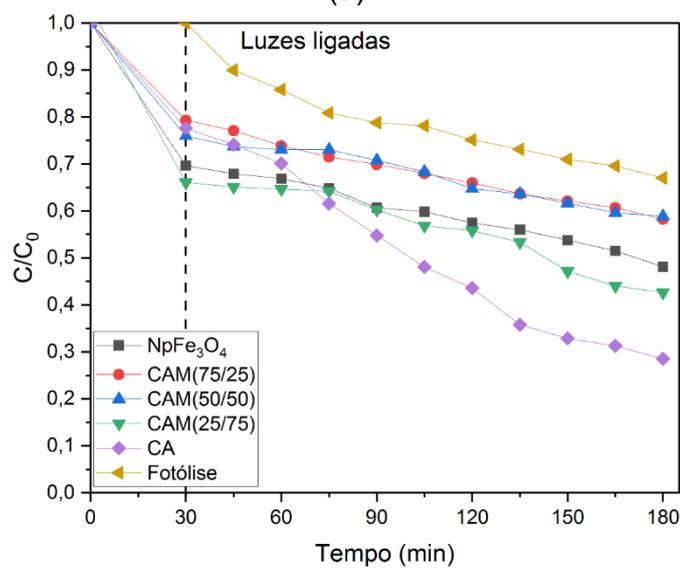
5.2.3 Fotocatálise com luz visível

A Figura 22a apresenta o resultado da degradação do corante AM utilizando as amostra NpFe_3O_4 , CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA ao longo de 3 h na presença de radiação visível, utilizando 4 lâmpadas brancas e com intensidade luminosa de 2918 Lux.

Figura 22 – Capacidade de fotocatalise/Vis de AM pelos materiais estudados com as intensidades luminosas de 2918 Lux (a) e 3870 Lux (b).



(a)



(b)

Os valores de pH inicial e final da solução, da concentração de ferro total, do teor de degradação de cor e da relação entre a concentração final (C) e inicial (C_0) de corante em solução são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Dados de remoção de AM usando amostras NpFe_3O_4 , CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA por processo fotocatalítico com luz visível (2918 Lux).

Amostra	C/C ₀	% Remoção	C Fe _{total} (mg/L)	pH inicial	pH final
NpFe_3O_4	0,52	47,71	0,28	8,50	8,28
CAM(75/25)	0,62	37,70	0,33	7,84	7,70
CAM(50/50)	0,63	36,80	0,56	8,60	8,51
CAM(25/75)	0,47	53,26	0,96	8,60	8,57
CA	0,26	74,15	0,26	8,56	8,29
Fotólise	0,78	22,29	>LD	8,71	8,68

LD: limite de detecção (abs = 0,010)

Verificou-se que a fotólise, utilizando 2918 Lux de intensidade luminosa, representou 22,29% da diminuição da concentração de AM em 3 h. Desse modo, é perceptível que a radiação com comprimento de onda no visível também contribui na degradação do corante, a partir da interação com a água, formando radicais hidroxila, porém em uma intensidade muito menor da observada para luz UV. Outro comportamento interessante observado é que há um ligeiro aumento na remoção de cor pela fotólise após 100 min. É provável que após esse tempo haja a formação de radicais orgânicos intermediários provenientes das reações de degradação que auxiliam de forma sutil a degradação do corante remanescente (WAYNE, 1997).

A amostra NpFe_3O_4 alcançou 47,71% de degradação do corante e, nesse ensaio, é possível conferir um efeito fotoativo do material. A amostra possui um *gap* de energia de 1,16 eV, sendo possível a sua fotoativação de forma eficiente pela luz visível. Walujkar *et al.* (2019) prepararam nanopartículas de magnetita por síntese biogênica a partir de bactérias tolerantes ao ferro, encontradas em efluentes industriais poluídos. A atividade fotocatalítica da Fe_3O_4 sob radiação UV e luz visível foi investigada através da degradação eficiente de violeta de metila (VM), azul de metileno (AM) e rodamina-B (Rho). A condição ótima obtida foi com a radiação por luz visível, pH 7, concentração de AM de 0,02 g/L e concentração de catalisador de 0,5-0,6 g/L, alcançando a degradação máxima de 80% do VM e 72% do AM e da Rho.

O CA foi o material mais eficiente na remoção do AM, atingindo 74,15%. Este alto desempenho está associado a sua elevada área superficial, 95% a mais em

relação à magnetita, e conseqüentemente, maior quantidade de sítios ativos, onde ocorre a adsorção do corante.

Os CAM foram eficientes na fotodegradação do AM, uma vez que, todos apresentaram *gap* de energia entre 1,35 e 1,55 eV e, portanto, podem ser ativados pela luz visível. O CAM(25/75) foi o carvão magnético com melhor desempenho fotocatalítico, atingindo 53,26% de degradação do corante. Já os CAM(75/25) e (50/50) apresentaram teor de degradação de cor muito próximos, correspondendo a 37,70 e 36,80%, respectivamente. Apesar do CAM(75/25) e o (50/50) possuírem maior quantidade de magnetita em suas composições, eles apresentaram capacidade fotocatalítica inferior as NpFe_3O_4 seguindo a mesma tendência vista na análise da capacidade adsortiva. Desse modo, a hipótese de que as NpFe_3O_4 se difundiram para dentro dos microporos do CA é validada, assim, a fotoativação dessas partículas fica comprometida pela maior dificuldade de penetrar esses poros (WONG *et al.*, 2016).

O pH final da solução não foi alterado em comparação com o pH inicial e permaneceu o ideal para que as partículas se encontrem de forma estável (pH entre 7,70-8,28). A concentração de ferro total dissolvido em solução variou de 0,26 a 0,96 mg/L e ficou bem abaixo do valor máximo permitido pela legislação. Esses resultados comprovam a efetividade do processo de fotocatalise heterogênea, visto que se obteve a degradação eficiente do corante e ao mesmo tempo não se fez necessário a realização de nenhuma etapa adicional à solução após o tratamento, sendo possível fazer o descarte imediato.

A Figura 22b apresenta o resultado da degradação do corante AM pelas amostras ao longo de 3 h com a presença de luz visível, utilizando 8 lâmpadas brancas e com intensidade luminosa de 3870 Lux. Os valores de pH inicial e final da solução, da concentração de ferro total, do teor de degradação de cor e da relação entre a concentração final (C) e inicial (C_0) de corante em solução são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados de remoção de AM usando amostras de NpFe_3O_4 , do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA, por processo fotocatalítico com luz visível (3870 Lux).

Amostra	C/C ₀	% Remoção	C Fe _{total} (mg/L)	pH inicial	pH final
NpFe_3O_4	0,48	51,90	0,23	8,41	8,28
CAM(75/25)	0,58	41,78	0,42	7,70	7,48
CAM(50/50)	0,59	41,15	0,42	8,61	8,53
CAM(25/75)	0,43	58,71	1,57	8,62	8,53
CA	0,28	71,44	0,20	8,49	8,28
Fotólise	0,67	32,98	>LD	8,89	8,85

LD: limite de detecção (abs = 0,010)

Ao analisar a Figura 22b verifica-se que a fotólise, utilizando 3870 Lux de intensidade luminosa, foi 32,98% da degradação do AM em 3 h, representando um pequeno aumento em relação ao ensaio realizado com 4 lâmpadas. A amostra NpFe_3O_4 obteve 51,90% de degradação do corante e a amostra CA atingiu 71,44% de remoção do AM. O CAM(25/75) foi o carvão magnético com melhor desempenho fotocatalítico, atingindo 58,71% de degradação do corante. Já os CAM(75/25) e (50/50) apresentaram teor de degradação de cor muito próximos, correspondendo a 41,78 e 41,15%, respectivamente.

O desempenho fotocatalítico dos materiais melhorou ao se utilizar 8 lâmpadas de luz visível, por conta da maior contribuição do processo de fotólise. Segundo (ZHANG *et al.*, 2019), o aumento da energia de radiação influencia positivamente a atividade catalítica do sistema, onde há um acréscimo na taxa de foto-redução e assim, uma maior formação de radicais hidroxila, potencializando a degradação fotocatalítica. Para o CAM(75/25) e o CAM(50/50) houve um aumento de 5% na degradação de cor, as NpFe_3O_4 obtiveram 4% e o CAM(25/75) alcançou 6%. Por outro lado, o CA obteve uma remoção de cor 2,71% menor. Esse resultado está relacionado com a heterogeneidade das partículas de carvão, variando de forma pouco significativa a sua capacidade adsortiva.

Ao analisar todos os materiais estudados fica comprovado o aumento na eficiência do desempenho fotocatalítico dos CAM. Essa potencialização ocorre pelo fato de que materiais compósitos, principalmente os materiais a base de carbono,

nesse caso o CA, aumentam a eficiência de separação de pares elétron-buraco fotogerados. Desse modo, por conta da elevada área superficial específica, alta condutividade eletrônica, estabilidade química e térmica, eles são amplamente aplicados para melhorar a atividade fotocatalítica (YANG *et al.*, 2022a).

Visando um estudo amplo sobre a aplicação dos materiais estudados, investigou-se a utilização destes como fotocatalisadores do processo foto-Fenton. A análise completa encontra-se na próxima seção.

5.2.4 Foto-Fenton

A Figura 23 apresenta o resultado da degradação do corante AM pelas NpFe_3O_4 , pelo CAM(75/25), pelo CAM(50/50), pelo CAM(25/75) e pelo CA ao longo de 3 h na presença de peróxido de hidrogênio e luz visível. Uma vez que os ensaios com intensidade luminosa de 3870 Lux (8 lâmpadas) não apresentaram resultados muito superiores aos obtidos usando 2918 Lux (4 lâmpadas), optou-se por realizar os ensaios foto-Fenton com a menor intensidade luminosa estudada.

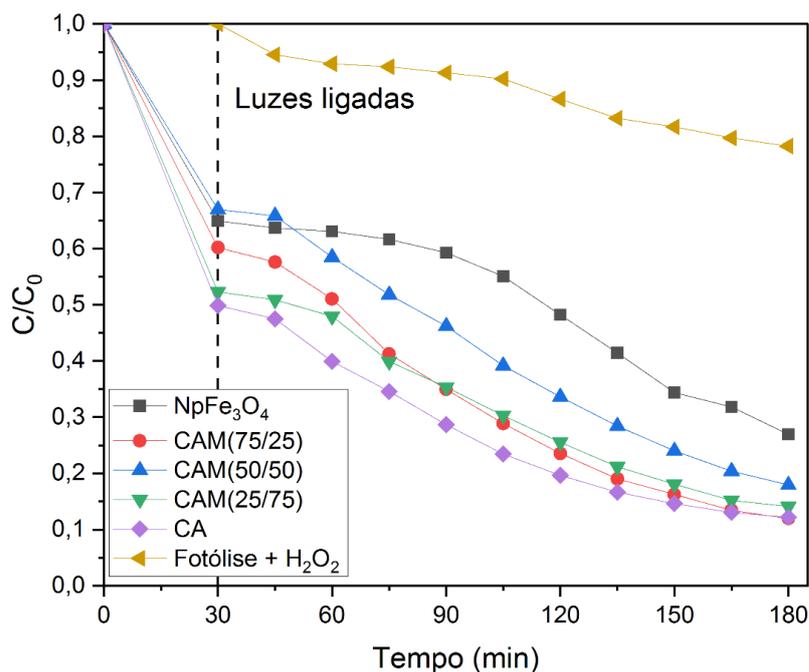
Os valores de pH inicial e final da solução, da concentração de ferro total, do teor de remoção de cor e da relação entre a concentração final (C) e inicial (C_0) de corante em solução são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Dados de remoção de AM usando amostras de NpFe_3O_4 , do CAM(75/25), do CAM(50/50), do CAM(25/75) e do CA, por processo foto-Fenton.

Amostra	C/C ₀	% Remoção	C Fe _{total} (mg/L)	pH inicial	pH final
NpFe_3O_4	0,27	73,02	0,27	8,27	7,73
CAM(75/25)	0,12	87,78	0,26	8,27	7,55
CAM(50/50)	0,18	82,04	1,60	8,27	7,56
CAM(25/75)	0,14	85,22	0,56	8,36	7,26
CA	0,12	87,81	0,36	8,27	7,76
Fotólise + H ₂ O ₂	0,78	21,75	>LD	8,36	7,26

LD: limite de detecção (abs = 0,010)

Figura 23 – Degradação do AM por processo foto-Fenton.



Analisando os resultados do processo foto-Fenton é possível verificar o alto desempenho da fotodegradação do AM em comparação com os processos de adsorção e fotocatalise. A utilização da fotólise com a adição do H_2O_2 proporcionaram 21,75% de degradação do corante. Esse teor ficou muito próximo da degradação obtida pela fotólise sem adição de H_2O_2 (22,29%), desse modo, afere-se que não ocorreu a fotoativação do peróxido somente pela luz.

As NpFe_3O_4 atingiram 73,02% de degradação do AM em 3 h. Por conta da escala nano, as NpFe_3O_4 possuem uma superfície altamente reativa, desse modo, a sua utilização como catalisador da reação de foto-Fenton pode ser muito eficiente. Zanchettin *et al.* (2021) relataram a utilização de magnetita na degradação do corante Laranja de Metila, utilizando 10 ppm de concentração inicial do poluente, 0,6 g/L de magnetita e 20 mmol/L de H_2O_2 . A degradação do corante foi de 100% em 5 min de reação. Outro estudo utilizou nanopartículas de Fe_3O_4 pura para degradar azul de metileno. A condição ótima foi definida utilizando 20 mmol/L de H_2O_2 , 200 mg/L de nanopartículas e 0,05 mM de corante, em pH 9. Com isso, foi obtida a degradação de 100% do AM em 75 min (CHAVAN *et al.*, 2023).

O CA apresentou efeito catalisador para a reação de foto-Fenton, atingindo degradação máxima de 87,81% do corante em 3h. Isso acontece porque o CA possui

cerca de 1,0% de Fe (Tabela 7) em sua composição, desse modo, ao reagir com o H_2O_2 (Eq. 1), formam radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que oxidam as moléculas de AM.

O CAM(75/25) apresentou resultado bem próximo do CA puro, atingindo 87,78% de degradação do corante. O CAM(50/50) obteve degradação máxima de cor referente a 82,04% e o CA(25/75) correspondeu a 85,22% de degradação do AM. Desse modo, todos os CAM e o CA puro obtiveram degradação do corante acima de 80%, exibindo desempenho superior em relação a Fe_3O_4 pura.

O pH inicial das soluções antes do tratamento correspondia a pH médio de 8,3, enquanto o pH final, após o processo foto-Fenton, variou de 7,26 a 7,76. Essa diminuição no valor do pH está relacionada com a reação de Fenton, onde o peróxido de hidrogênio é ativado pelos íons ferrosos (Fe^{2+}), gerando íons férricos (Fe^{3+}) e os radicais hidroxila (Eq. 1). Com isso, os íons férricos podem ser reduzidos pela sua reação com o excesso de peróxido de hidrogênio para formar novamente íons ferrosos e mais radicais, além de liberar íons H^+ em solução (Eq. 2).

A concentração de ferro total dissolvido em solução variou de 0,26 até 1,6 mg/L, o que sugere a contribuição do processo foto-Fenton heterogêneo na degradação do AM. No processo foto-Fenton heterogêneo, o ferro se encontra de maneira estável dentro de uma estrutura sólida e assim, decompõe o H_2O_2 em $\bullet\text{OH}$ sem lixiviar íons de Fe para a solução, ou nesse caso, lixiviando uma pequena quantidade. Nesse caso, a remoção de ferro da solução após o processo pode ser dispensável, já que as concentrações estão abaixo do limite imposto para descarte (15 mg/L) pela legislação vigente (CONAMA, 2011).

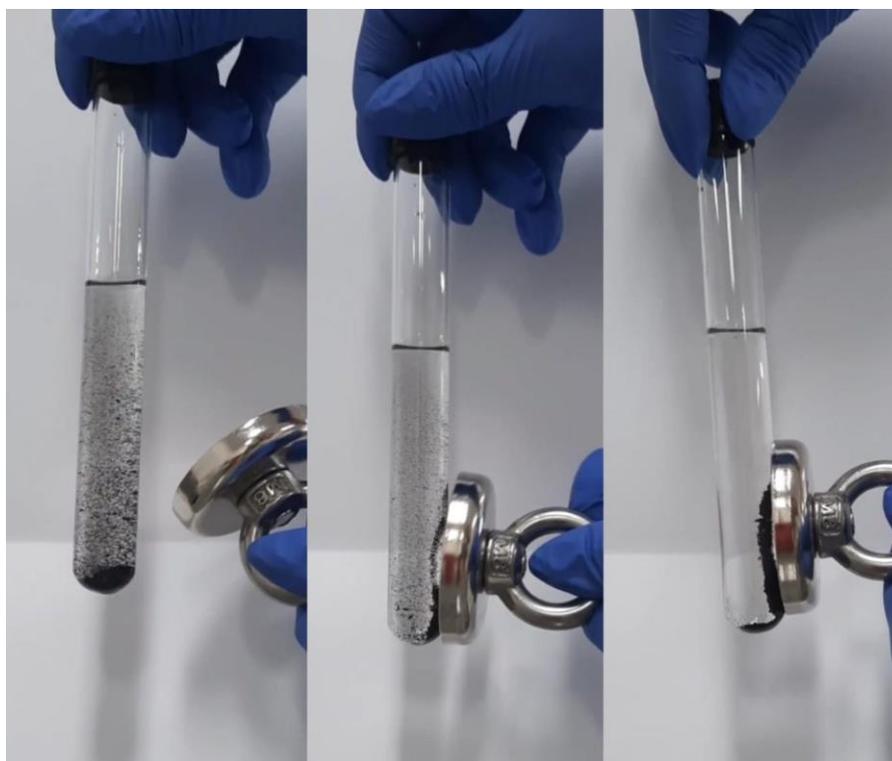
De modo geral, a reação de Fenton e foto-Fenton acontecem de forma eficiente em pH próximo a 3, no sistema homogêneo (RUEDA-MÁRQUEZ *et al.*, 2020). Porém, os resultados apresentados mostram que quando se utiliza um fotocatalisador estável e com grande número de sítios ativos, tem-se a possibilidade de utilizar o sistema heterogêneo e a partir disso, trabalhar com uma ampla faixa de pH, mantendo a eficiência da reação de Fenton. Além disso, essa estabilidade permite a fácil recuperação e o reuso desses catalisadores (ZHU *et al.*, 2019).

Com base nos excelentes resultados de degradação do AM utilizando o processo foto-Fenton, realizou-se uma ampla investigação sobre a capacidade de reutilização e de recuperação dos fotocatalisadores em meio aquoso. A análise detalhada encontra-se na próxima seção.

5.2.5 Reuso do fotocatalisador

A capacidade de reuso do catalisador e a sua facilidade de separação e recuperação após os ensaios de degradação de AM por processo foto-Fenton foram investigadas para todas as amostras (NpFe_3O_4 , CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA). Vale salientar que a recuperação dos catalisadores foi realizada com o auxílio de um ímã, como mostra a Figura 24.

Figura 24 – Separação magnética do CAM(75/25) utilizando ímã.



Fonte: A autora.

Processos tradicionais utilizam filtros de seringa neste estágio. Tais filtros são caros e podem ser utilizados somente uma vez, pois saturam rapidamente.

A Figura 25 apresenta a eficiência da reutilização dos materiais em 10 ciclos de reuso, onde cada ciclo corresponde a 3 h de reação. Os valores de pH inicial e final da solução, a concentração de ferro total, o teor de remoção de cor, a relação entre a concentração final (C) e inicial (C_0) de corante em solução e o teor da perda de massa no último ciclo de reuso são apresentados na Tabela 16.

Figura 25 – Degradação do AM por ciclos de reuso utilizando as NpFe_3O_4 , o CAM(75/25), o CAM(50/50), o CAM(25/75) e o CA.

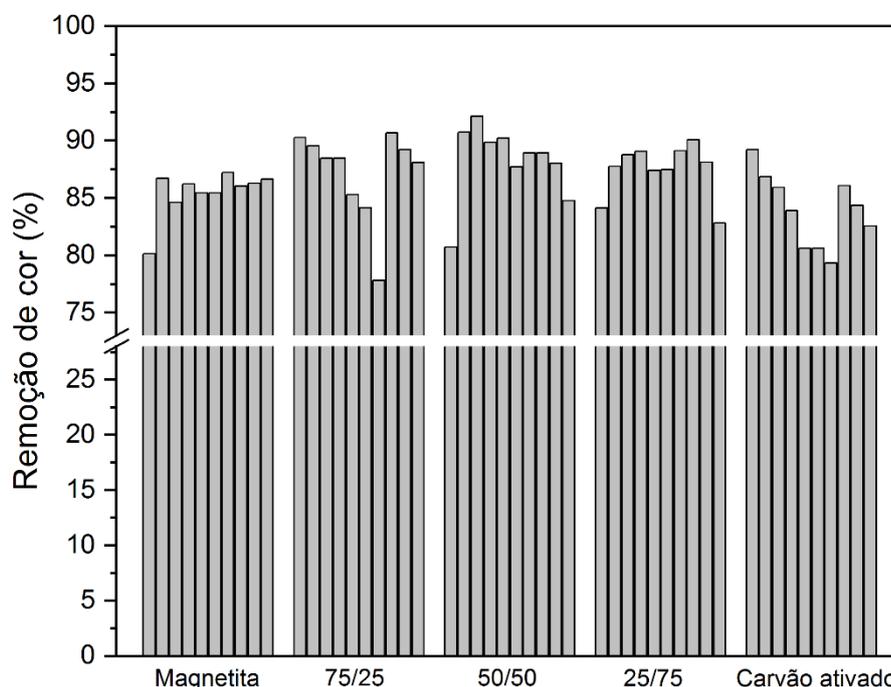


Tabela 16 – Dados de degradação de AM usando as amostras NpFe_3O_4 , CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA após 10 ciclos de reuso.

Amostra	C/C_0	Degradação (%)	C Fe_{total} (mg/L)	pH inicial	pH final	Perda de massa (%)
NpFe_3O_4	0,13	86,64	0,19	8,50	8,08	11,07
CAM(75/25)	0,12	88,09	0,23	8,31	8,09	33,60
CAM(50/50)	0,15	84,77	0,60	8,50	8,14	69,57
CAM(25/75)	0,17	82,79	0,35	8,50	8,23	42,29
CA	0,17	82,55	0,26	8,48	8,14	11,46

Analisando as informações apresentadas na Figura 25, nota-se a alta eficiência na degradação do AM em todos os ciclos de reuso. O CA alcançou o teor máximo de remoção de AM por adsorção no primeiro ciclo, com 89,22%. Nos ciclos seguintes, observou-se uma queda na adsorção, provavelmente relacionada à saturação dos grupos funcionais superficiais e que estão mais facilmente acessíveis em poros de maior diâmetro. Esse comportamento é observado até o sétimo ciclo, onde atingiu 79,32% de remoção de corante. No 8º ciclo, o teor de remoção de AM

voltou a subir, em valores próximos aos apresentados no 3º ciclo. Entre os ciclos 7 e 8, o processo de secagem do carvão foi de 48 h, ultrapassando o tempo realizado entre os ciclos anteriores, que foi de 24 h. Esse aumento no tempo de secagem pode ter auxiliado no processo de remoção da água presente em poros mais estreitos ou profundos, facilitando, assim, o transporte do corante no ciclo seguinte. A exposição ao processo de secagem por mais tempo também pode ter provocado o movimento molecular na superfície e a ativação de novos sítios. Na sequência dos ciclos, o comportamento relacionado à saturação dos sítios de ligação é novamente observado a partir da redução da capacidade de remoção. Uma vez que o carvão não possui propriedades fotoativas, o seu uso contínuo levará a saturação completa do material, de forma que não será mais possível utilizá-lo.

A amostra NpFe_3O_4 apresentou degradação do AM acima dos 80% em todos os ciclos, atingindo o maior teor de degradação no 7º ciclo, correspondendo a aproximadamente 87%. No último ciclo, o teor obtido apresenta leve queda, atingindo 86,64%, mas mantendo a estabilidade de degradação. Ao contrário do que foi observado para amostra CA, a amostra de magnetita não apresenta um perfil que indique a saturação de sua superfície, ou seja, é possível supor que após a fotodegradação, os produtos da reação são liberados em solução, liberando os sítios ativos para que novas moléculas de corante possam ser aderidas, em um processo contínuo.

O CAM(75/25) apresentou comportamento parecido com o CA, onde obteve um alto teor de degradação no primeiro ciclo e foi decaindo até o 7º ciclo. No 8º ciclo o CAM(75/25) atingiu o teor máximo de degradação (90,66%) e nos seguintes ciclos apresentou uma diminuição nesse teor, chegando a 88,09% no último ciclo de degradação do AM. Uma vez que, o CAM(75/25) também passou por um maior tempo de secagem entre os ciclos 7 e 8 (48 h), o mesmo fenômeno observado com a amostra de CA é evidenciado nesse caso.

A amostra CAM(50/50) atingiu o maior teor de degradação no 3º ciclo (92,14%). Nos seguintes ciclos, a degradação do AM pelo CAM(50/50) manteve-se constante com pequenas variações para cima e para baixo, chegando a 84,77% de degradação no último ciclo. Um comportamento semelhante é obtido também para a amostra CAM(25/75), atingindo o teor máximo de degradação do corante no 8º ciclo (90,07%) e decaindo até o último ciclo com 82,55% de degradação. Ambas as

amostras oferecem boa estabilidade em uso contínuo como catalisador da reação de foto-Fenton.

De forma geral, pode-se concluir que nos primeiros ciclos de reuso os fotocatalisadores apresentam uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para serem ocupados pelas moléculas do corante. Conseqüentemente, com o decorrer dos ciclos, os radicais hidroxila produzidos atacam essas moléculas dentro dos poros onde são geradas. As moléculas são degradadas e se transformam em produtos intermediários inofensivos ou novos radicais com poder oxidante inferior. Esse processo ocorre de forma cíclica e demonstra a elevada estabilidade dos catalisadores, visto que todos alcançaram remoção de AM acima de 80% mesmo após 10 ciclos de reuso.

Além disso, esse resultado é ainda mais positivo quando se avalia o teor de perda de massa das amostras após 10 ciclos de reuso, que é apresentado na Tabela 16. As NpFe_3O_4 apresentaram o menor teor de perda de massa referente a 11,07%. Esse pequeno teor está associado a excelente capacidade de recuperação dessas partículas em meio aquoso por meio de um campo magnético, mesmo com partículas em tamanho nanométrico. Como observado na seção 5.1.6, as NpFe_3O_4 apresentaram valor de magnetização de saturação (M_s) de 24,30 emu/g, sendo caracterizadas como nanopartículas superparamagnéticas. O CA apresentou 11,46% de perda de massa. Como o carvão apresenta um tamanho médio de partícula de 595 μm , há uma facilidade de separação por decantação e/ou por uso de um filtro simples. O baixo teor de perda em massa pode estar associado ao arraste de poeiras e impurezas que podem estar presentes no interior dos poros.

O CAM(75/25) apresentou teor de perda de massa de 33,60%. Dentre os CAM, o 75/25 é o mais magnético e possui M_s equivalente a 10,53 emu/g e pode ser facilmente separado por ação magnética. A perda de massa pode ser resultado do arraste de partículas de magnetita não fortemente aderidas ao carvão devido ao efeito convectivo provocado pela agitação do sistema e/ou pelo arraste de poeiras e impurezas do próprio carvão que podem estar presentes no interior dos poros.

A amostras CAM(25/75) atingiu 42,29% de perda de massa. A dificuldade de remoção por efeito magnético contribui com essa perda em massa, uma vez que o material apresenta baixa M_s (0,23 emu/g). O maior teor de carvão adicionado em sua síntese faz com que as partículas permaneceram maiores, sendo mais fácil visualizá-

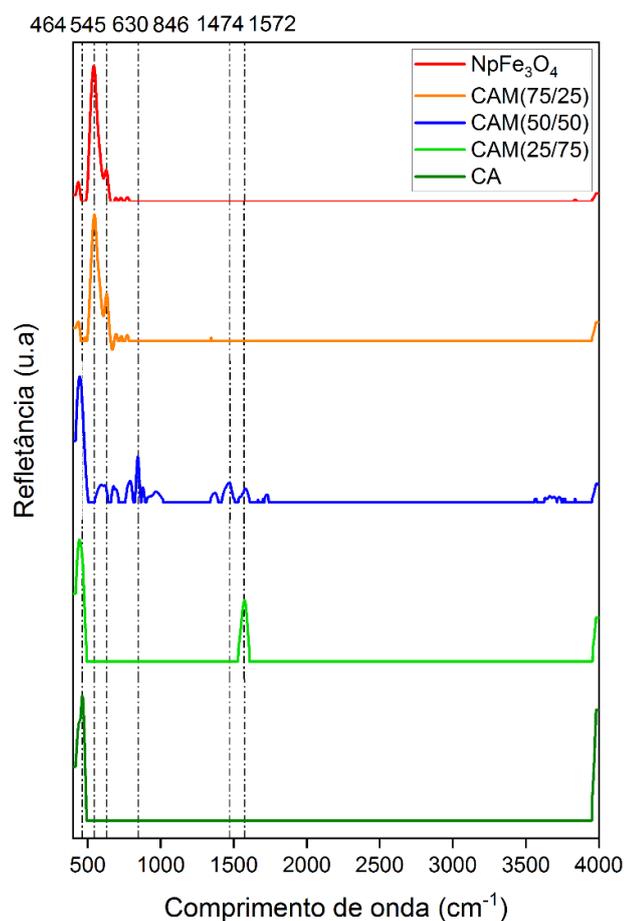
las e, assim, separá-las, mesmo com a baixa magnetização. Por outro lado, a amostra de CAM(50/50) foi o material que apresentou maior perda de massa, atingindo 69,57%. Analisando as propriedades magnéticas desse carvão magnético, observa-se que a M_s obtida foi de 1,08 emu/g, ou seja, o CAM(50/50) apresenta capacidade de magnetização e também foi caracterizado como partículas superparamagnéticas. Ainda assim, o CAM(50/50) apresentou elevada perda de massa, possivelmente pelo fato de que a síntese formou partículas muito pequenas e menos magnéticas, necessitando de um maior tempo de contato com o ímã para sua efetiva separação. Porém, mesmo apresentando os maiores teores de perda em massa, foram essas duas amostras que apresentaram o comportamento mais eficaz e mais estável durante os ciclos de degradação.

A concentração de Fe_{total} dissolvido variou de 0,19 a 0,35 mg/L, de acordo com o apresentado na Tabela 16, e não ultrapassou o valor permitido pela legislação (15 mg/L). Os valores de pH final não foram alterados em comparação com o pH inicial e permaneceram em torno de 8.

A Figura 26 apresenta os espectros FTIR das amostras após o último ciclo de reuso.

A banda em 464 cm^{-1} referente à presença de hidroxiapatita se manteve nas amostras de CA e do CAM(25/75) após os ciclos de reuso. As bandas em 545 e 630 cm^{-1} correspondentes à vibração de estiramento da ligação Fe–O da Fe_3O_4 também permaneceram nas amostras das $NpFe_3O_4$, do CAM(75/25) e do CAM(50/50). As bandas em 1410 e 1549 cm^{-1} presentes nas amostras antes do contato com a solução de AM foram deslocadas para 1474 e 1572 cm^{-1} após os ciclos de reuso. Elas correspondem às vibrações de estiramento dentro da fase do CO_2 e foram encontradas no CAM(50/50) de forma menos intensa. No CAM(25/75) apenas a banda em 1572 cm^{-1} permaneceu e nas outras amostras essas bandas não foram encontradas. No CAM(50/50) apareceu uma banda em 846 cm^{-1} após os ciclos de degradação do AM, podendo estar relacionada com a presença dos produtos iônicos da decomposição do corante, como acetato, oxalato e sulfato.

Figura 26 – Espectros FTIR das amostras NpFe_3O_4 , CAM(75/25), CAM(50/50), CAM(25/75) e CA após o último ciclo de reuso.



A fim de verificar o desempenho dos materiais estudados e compará-los com os trabalhos presentes na literatura, realizou-se uma avaliação das pesquisas envolvendo a reutilização de fotocatalisadores, a partir da utilização do processo foto-Fenton na degradação de diversos poluentes. Eduardo *et al.* (2022) sintetizaram nanopartículas de magnetita pelo método de coprecipitação e suportaram em carvão ativado de palmeira Buriti. Para avaliar a degradação de ciprofloxacino, utilizaram o processo foto-Fenton com radiação UV. O fotocatalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ alcançou quase 100% de degradação em 7 ciclos consecutivos de reuso. A Tabela 17 apresenta outros resultados utilizando diferentes fotocatalisadores encontrados na literatura e compara-os com o presente estudo.

Tabela 17 – Comparativo entre os resultados presentes na literatura.

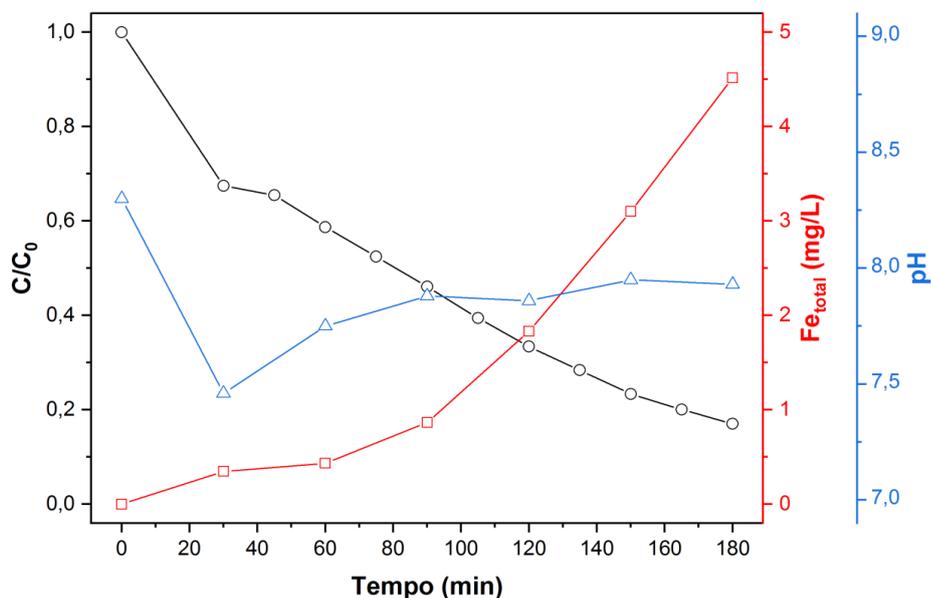
Fotocatalisador	Radiação	Poluente	Ciclos	% Remoção	Referência
Bi ₂ O ₃ S dopado com Fe	Visível	Tetraciclina	5	76,32	Luo <i>et al.</i> (2023)
AgCl/PCN/Fe ₃ O ₄	Visível	2,4-dimetilfenol	5	90	Aslam <i>et al.</i> (2023)
Fe ₃ O ₄ /ZnO/CA	Visível	Carbofurano	5	60,6	Samy <i>et al.</i> (2023)
Fe ₃ O ₄ /MFN/alginate de cálcio	UV	Azul Novacron	4	80	Ben <i>et al.</i> (2023)
Fe ₃ O ₄ /GO	Visível	p-nitrofenol	5	87	Kuntail; Kumar; Sinha (2022)
α-Fe ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Visível	Paracetamol	6	<90	Kohantorabi <i>et al.</i> (2022)
Fe ₃ O ₄ /CA	Visível	Azul de Metileno	10	88,09	Este trabalho

Analisando os diversos resultados encontrados para a degradação de diferentes poluentes, fica evidente a alta eficiência do fotocatalisador preparado nesse estudo. Considerando as propriedades de área superficial, as propriedades magnéticas, de reutilização e recuperação dos fotocatalisadores investigados de forma sinérgica, infere-se que o CAM(50/50) apresentou o melhor desempenho. Dessa forma, para verificar o comportamento do sistema durante a degradação do AM ao longo do tempo, realizou-se uma análise cinética e posteriormente a avaliação dos produtos de degradação. A investigação completa é apresentada na seção a seguir.

5.2.6 Análise cinética e dos produtos de degradação

A realização da análise cinética permitiu avaliar a degradação do AM ao longo do tempo de 3h, utilizando a amostra CAM(50/50) como fotocatalisador da reação de foto-Fenton. A Figura 27 apresenta as curvas referentes à relação entre a concentração final (C) e inicial (C₀) de corante em solução, a concentração de ferro total e os valores de pH final da solução. A Tabela 18 apresenta as concentrações de Fe_{total}, Fe²⁺ e Fe³⁺ em solução ao longo do tempo.

Figura 27 – Análise cinética da degradação do AM utilizando amostra CAM(50/50).



Analisando a Figura 27 e como já havia sido relatado nas seções anteriores, fica evidente o excelente desempenho do CAM(50/50) como catalisador na degradação do AM ao longo do tempo de 3 h. Novamente se observa a acentuada diminuição da relação C/C_0 (1 para 0,67) após os 30 min no escuro, relacionada ao processo de adsorção, já discutido anteriormente. Nos minutos seguintes, a degradação do corante foi avançando de forma contínua, até atingir C/C_0 igual a 0,17 no tempo final, referente a quase 83% de degradação do AM.

Tabela 18 – Perfil cinético dos parâmetros monitorados para a cinética de degradação de AM usando a amostra CAM(50/50).

Tempo (min)	C/C ₀	Degradação (%)	Fe _{total} (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Fe ³⁺ (mg/L)	pH
0	1,00	0	0	0	0	8,24
30	0,67	32,59	0,35	0,33	0,02	7,46
60	0,59	41,30	0,43	0,31	0,12	7,75
90	0,46	53,91	0,87	0,33	0,53	7,88
120	0,33	66,61	1,83	0,32	1,51	7,86
150	0,23	76,66	3,10	0,35	2,75	7,95
180	0,17	82,97	4,52	0,36	4,15	7,93

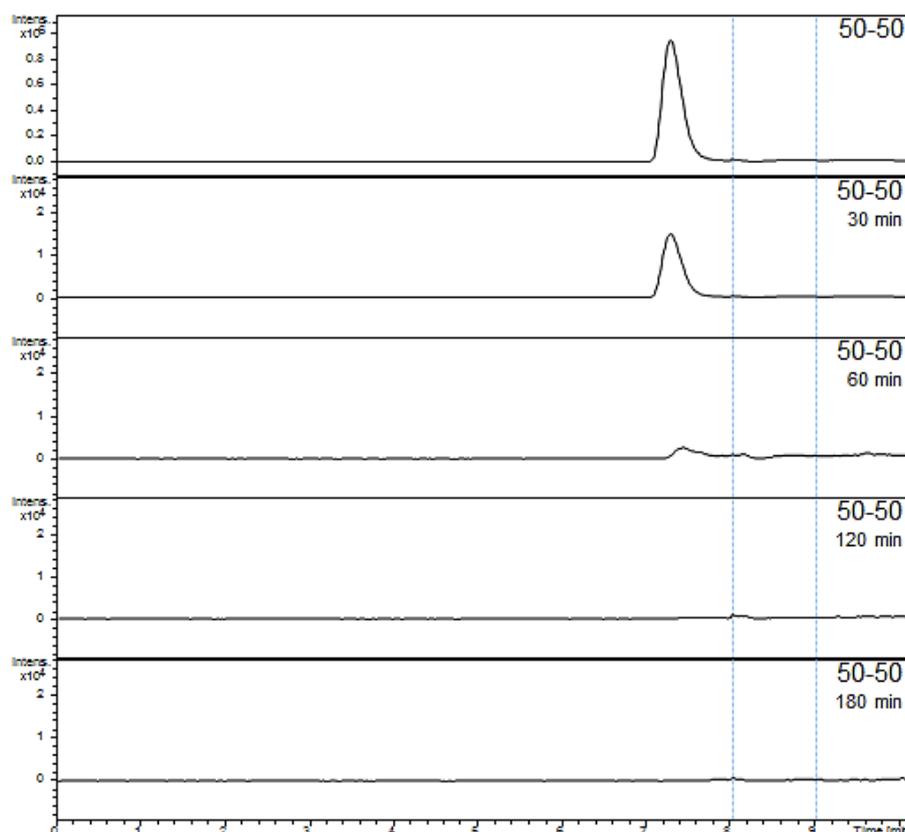
Ao mesmo tempo, observa-se um aumento gradual da concentração de Fe_{total} dissolvido em solução, variando de 0,35 para 4,5 mg/L. Ainda assim, vale ressaltar que os valores não ultrapassaram o limite máximo permitido pela legislação, referente a 15 mg/L (CONAMA, 2011). Essas baixas concentrações de Fe_{total} dissolvido sugerem a contribuição majoritária do processo foto-Fenton heterogêneo em comparação ao processo homogêneo, uma vez que os íons de Ferro que catalisam a geração de radicais $\bullet OH$ se encontram de maneira estável sobre a estrutura do fotocatalisador.

Nos primeiros 60 min, a reação de foto-Fenton ocorre por meio da ativação do H_2O_2 pelo Fe^{2+} , formando Fe^{3+} e $\bullet OH$ (Eq. 1), o que justifica o possível acréscimo de Fe^{3+} em solução. É possível que íons Fe^{3+} tenham menor afinidade com o carvão ativado e, por isso, acabam por ser liberados para a solução. Os íons férricos podem ser reduzidos pela sua reação com o excesso de H_2O_2 formando novamente íons ferrosos, mais radicais hidroxila e liberando íons H^+ para a solução (Eq. 2), o que corrobora com a sutil redução do valor de pH do meio. Como o H_2O_2 presente em solução está em excesso, é provável que parte do Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} , mantendo-se em equilíbrio durante toda a reação. Contudo, após os 60 min de reação o aumento de Fe^{3+} em solução é observado, conforme apresentado na Tabela 18, podendo ser resultado da lixiviação parcial da magnetita inicialmente presente na superfície do carvão, uma vez que a perda de massa foi comprovada. Como a redução do Fe^{3+} é geralmente muito mais lenta que a oxidação do Fe^{2+} , o ferro presente em solução é encontrado principalmente na forma de Fe^{3+} (PLGNATELLO, 1992). O pH inicial da solução era 8,3, diminuindo para 7,46 após os 30 primeiros minutos e voltando a aumentar até atingir 7,83 após 3 h. Parte do H^+ liberado nos primeiros minutos de reação pode ter sido adsorvido pelos sítios ativos negativamente presentes no carvão ativado.

Para avaliar a mineralização completa e os produtos formados a partir da degradação do AM, foi realizada a caracterização do AM catiônico por espectrometria de massas de alta resolução com a observação do m/z 284,12 e subsequente dissociação induzida realizada com uma energia de 20 eV onde foram obtidos os íons produtos m/z 241,08 e m/z 268,08. Em seguida, a degradação tempo dependente foi estipulada pela redução da área do pico do AM (m/z 284,12) em relação ao tempo inicial. Na Figura 28 é apresentado o cromatograma obtido na amostra CAM(50/50) e

a correlata redução da área do pico do AM catiônico, onde após 60 min a degradação do corante atingiu 96,2%.

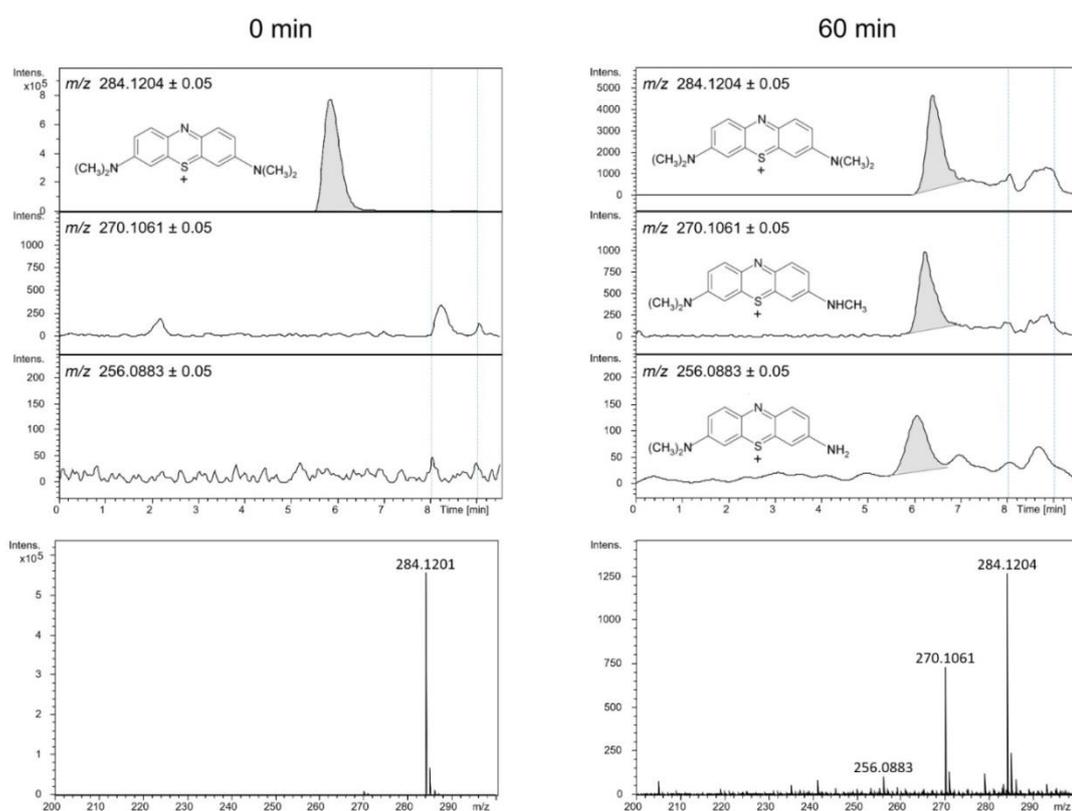
Figura 28 – Cromatogramas da degradação do azul de metileno dependente do tempo, obtidos em 0, 30, 60, 120 e 180 min.



As análises realizadas por espectrometria de massas de alta resolução indicaram a formação de subprodutos de oxidação catiônicos com o Azure A (m/z 256,0883), Azure B (m/z 270,1061) e em menor quantidade o Azure C (m/z 242,0740). O mecanismo detalhado da degradação do AM catiônico para formar o Azure A, B e C é complexo e depende das condições de degradação. No entanto, é reconhecido que a formação desses compostos ocorre por meio da desmetilação do AM durante o processo de fotodegradação (KHAN *et al.*, 2022; RAUF *et al.*, 2010). Na Figura 29 são apresentados os cromatogramas e espectros de massa do AM e subprodutos de oxidação obtidos da análise da amostra CAM(50/50) no tempo 0 e 60 min, que

comprovam a degradação da molécula em decorrência, à formação de compostos mais simples, se direcionando para a completa mineralização do corante.

Figura 29 – Cromatogramas MS dos produtos de degradação do azul de metileno monitorados por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa obtidos em 60 min.



Com base nos resultados da Figura 29 ficou comprovada a degradação da molécula do Azul de Metileno e em decorrência, à formação de compostos mais simples, se direcionando para a completa mineralização do corante.

6 CONCLUSÕES

Compósitos magnéticos (CAM) com diferentes proporções de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ foram preparados, caracterizados e aplicados em processos de degradação do AM. Os valores de área superficial específica e *band gap* das amostras de CAM aumentaram em relação ao maior acréscimo de CA nas composições. O CAM(75/25), CAM(50/50) e o CAM(25/75) assumiram valores de área superficial correspondentes a 26,18, 234,71 e 324,21 m^2/g , e valores de *band gap* de 1,35, 1,38 e 1,55 eV, respectivamente. A análise morfológica confirmou a ancoragem das nanopartículas de magnetita na estrutura do carvão ativado de ossos bovinos em todas as proporções de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ investigadas. A partir do ciclo de histerese, as amostras NpFe_3O_4 , CAM(75/25) e CAM(50/50) apresentaram comportamento predominantemente superparamagnético, enquanto a amostra CAM(25/75) apresentou comportamento predominantemente paramagnético.

Os CAM, o CA e as NpFe_3O_4 foram capazes de atuar como adsorventes/catalisadores nos processos de adsorção, fotocatalise/Vis e foto-Fenton, através da remoção/degradação do corante Azul de Metileno (AM).

Os materiais também apresentaram excelente capacidade de reutilização, sendo que todas as amostras atingiram remoção/degradação do AM acima de 80% após 10 ciclos de reuso. A recuperação em meio aquoso também foi eficiente a partir da utilização de um ímã.

A análise da degradação do AM mostrou que a amostra CAM(50/50) foi capaz de degradar 96,2% do corante em 60 min de reação foto-Fenton e a análise dos produtos de decomposição mostrou que a mineralização avançou amplamente, formando ácidos orgânicos simples. Os resultados mostram o excelente desempenho deste sistema fotocatalítico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar diferentes tipos de carvões ativados ou biochar na preparação de compósitos magnéticos.

Estudar o potencial de remoção de diferentes poluentes orgânicos emergentes via degradação e/ou adsorção pelas amostras de compósito magnético.

Avaliar os mecanismos de degradação dos poluentes estudados.

REFERÊNCIAS

ABD-ELBAKY, H. G.; RASLY, M.; DEGHADI, R. G. Strong-base free synthesis enhancing the structural, magnetic and optical properties of Mn / Co and Zn / Co substituted cobalt ferrites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 905–915, 2022.

ADITHYA, S. *et al.* A critical review on the formation, fate and degradation of the persistent organic pollutant hexachlorocyclohexane in water systems and waste streams. **Chemosphere**, v. 271, p. 129866, 2021.

AIN, Q. U. *et al.* Superior dye degradation and adsorption capability of polydopamine modified Fe₃O₄-pillared bentonite composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 397, n. April, p. 122758, 2020.

ALFREDO REYES VILLEGAS, V. *et al.* Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles for photocatalysis of nitrobenzene. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 223–235, 2020.

ALICE, M. *et al.* Synthesis of biochar using brewery waste for efficient adsorption of ionic iron species. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 0123456789, 2022.

ALICE, M.; CECHINEL, P. Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos. 2013.

ALIPANAHPOUR, E. *et al.* Ultrasonics - Sonochemistry Synthesis and application of Ce-doped TiO₂ nanoparticles loaded on activated carbon for ultrasound-assisted adsorption of Basic Red 46 dye. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 58, n. October 2018, p. 104702, 2019.

AL-MAMUN, M. R. *et al.* Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019.

AMEEN, F. *et al.* Synthesis and characterization of activated carbon supported bimetallic Pd based nanoparticles and their sensor and antibacterial investigation. **Environmental Research**, v. 221, n. December 2022, p. 115287, 2023.

AMETA, R. *et al.* **6.1 introduction**. [s.l: s.n.].

ANIS, S. F. *et al.* Electrospun nickel – tungsten oxide composite fibers as active electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 12, p. 7269–7281, 2017.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. n. 1, 2012.

ARCARO, S.; VENTURINI, J. **Modern Ferrites in Engineering**. Cham: Springer International Publishing, 2021.

ARIKAN, K. *et al.* A sensitive, fast, selective, and reusable enzyme-free glucose sensor based on monodisperse AuNi alloy nanoparticles on activated carbon support. **Chemosphere**, n. August, p. 132718, 2021.

ARROYO, S.; ROSANO-ORTEGA, G.; MARTÍNEZ-GALLEGOS, S. Reduction of hydrocarbons in contaminated soil through paired sorption and advanced oxidation processes. v. 4, 2021.

ASLAM, A. *et al.* Chemosphere Photo-Fenton assisted AgCl and P-doped g-C₃N₄Z-scheme photocatalyst coupled with Fe₃O₄ / H₂O₂ system for 2, 4-dimethylphenol degradation. **Chemosphere**, v. 316, n. January, p. 137839, 2023.

ATI, A. A.; ABDALSALAM, A. H.; ABBAS, H. H. Influence of annealing on structural , morphology , magnetic and optical properties of PLD deposited CuFe₂O₄ thin films. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, n. October, p. 110072, 2022.

AUNNOP WONGRUENG , PHARKPHUM RAKRUAM, A. S. AND A. S. Synthesis of porous pig bone char as adsorbent for removal of DBP precursors from surface water. **Water Science & Technology**, p. 857–865, 2019.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BAEZA, A. *et al.* Adsorption of Ra from natural water by wood charcoal. v. 66, p. 95–102, 2008.

BAGHERZADE, A. *et al.* Experimental and quantum chemical study on nano-copper immobilized on magnetic graphitic carbon nitride core shell particles; a reusable heterogeneous catalyst toward reduction of nitro arenes. **Journal of Molecular Structure**, v. 1185, p. 38–49, 2019.

BAI, J. *et al.* Efficient removal of nitrobenzene by Fenton-like process with Co-Fe layered double hydroxide. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 45–50, 2017.

BANSAL, P.; CHAUDHARY, G. R.; MEHTA, S. K. Comparative study of catalytic activity of ZrO₂ nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, 2015.

BASAVARAJAPPA, P. S. *et al.* ScienceDirect Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped / codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. v. 5, 2019.

BASKARAN, P.; ABRAHAM, M. Adsorption of cadmium (Cd) and lead (Pb) using powdered activated carbon derived from Cocos Nucifera waste : A kinetics and equilibrium study for long-term sustainability. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 53, n. PC, p. 102709, 2022.

BEN, S. *et al.* Journal of Photochemistry & Photobiology , A: Chemistry Magnetic Fe₃O₄ -natural iron ore / calcium alginate beads as heterogeneous catalyst for Novacron blue dye degradation in water by (photo) Fenton process. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 438, n. January, p. 114566, 2023.

BETTIOL, P. S. *et al.* Adsorption of aflatoxin B1 mycotoxins by raw and lyophilized bentonitic clay. **Advanced Powder Technology**, v. 33, n. 8, p. 103682, 2022.

BILAL, M. *et al.* ScienceDirect Hydrogen-based catalyst-assisted advanced oxidation processes to mitigate emerging pharmaceutical contaminants. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 45, p. 19555–19569, 2021.

BISARIA, K. *et al.* Recent advances in structural modifications of photocatalysts for organic pollutants degradation – A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 284, n. December 2020, p. 131263, 2021.

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. April, p. 1393–1421, 2017.

BOSE, B. A.; SAHA, A.; KALARIKKAL, N. Ag₃PO₄-coconut shell derived carbon composite for visible light driven photocatalysis. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 173, n. November 2022, p. 111102, 2022.

BRILLAS, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, v. 250, p. 126198, 2020.

CARDONA, Y. *et al.* Journal of Water Process Engineering Heterogeneous Fenton- and photo-Fenton-like catalytic degradation of emerging pollutants using Fe₂O₃ / TiO₂ / pillared clays synthesized from aluminum industrial wastes. v. 52, n. October 2022, 2023.

CECHINEL, M. A. P. *et al.* Coal mining pyritic waste in Fenton-like processes: Raw and purified catalysts in Reactive Blue 21 dye discoloration. **Science of the Total Environment**, v. 807, p. 150823, 2022.

CHATTERJEE, P.; CHAKRABORTY, A. K. Band-gap engineering of tungsten oxide nanoplates by cobalt ferrite co-catalyst for solar water oxidation. **Optical Materials**, v. 111, n. October 2020, p. 110610, 2021.

CHAUHAN, P. S. *et al.* Fast Decolorization of Rhodamine-B dye using novel V₂O₅-rGO photocatalyst under Solar Irradiation. **Synthetic Metals**, v. 283, n. November 2021, p. 116981, 2022.

CHAVAN, R. *et al.* Development of magnetically recyclable nanocatalyst for enhanced Fenton and photo-Fenton degradation of MB and Cr(VI) photo-reduction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 293, n. August 2022, p. 126964, 2023.

CHEN, C. *et al.* Bioresource Technology Microwave catalytic co-pyrolysis of *Chlorella vulgaris* and high density polyethylene over activated carbon supported monometallic: Characteristics and bio-oil analysis. **Bioresource Technology**, v. 363, n. July, p. 127881, 2022a.

CHEN, Z. *et al.* Buoyant oleophilic magnetic activated carbon nanoparticles for oil spill cleanup. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 2, n. May, p. 100028, 2022b.

CHENG, T. *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Preparation of core-shell heterojunction photocatalysts by coating CdS nanoparticles onto Bi₄Ti₃O₁₂ hierarchical microspheres and their photocatalytic removal of organic pollutants and. v. 633, n. September 2021, 2022.

CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, p. 9, 2011.

COSTA, L. F. *et al.* Low-cost magnetic activated carbon with excellent capacity for organic adsorption obtained by a novel synthesis route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, 2021.

CRUZ, B. D. *et al.* Efficient and recoverable magnetic AC-Fe₃O₄ nanocomposite for rapid removal of promazine from wastewater. v. 240, n. May 2019, 2020.

DA, A. Adsorption from theory to practice. 2001.

DAI, J. *et al.* Sustainable bovine bone-derived hierarchically porous carbons with excellent adsorption of antibiotics: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation. **Powder Technology**, v. 331, p. 162–170, 2018.

DAS, A. *et al.* A critical review on the role of carbon supports of metal catalysts for selective catalytic hydrogenation of chloronitrobenzenes. **Applied Catalysis A: General**, v. 649, n. August 2022, p. 118955, 2023.

DAS, P.; COLOMBO, M.; PROSPERI, D. Recent advances in magnetic fluid hyperthermia for cancer therapy. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 174, p. 42–55, fev. 2019.

DASHAIRYA, L. *et al.* Solar-light-driven photocatalysis by Sb₂S₃ / carbon based composites towards degradation of noxious organic pollutants. **Materials Chemistry and Physics**, v. 273, n. August, p. 125120, 2021.

DAWLET, A.; TALIP, D.; MI, H. Y. Removal of mercury from aqueous solution using sheep bone charcoal. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 800–808, 2013.

DE JESÚS, E.; FLORES, J. C. Dendrimers: Solutions for catalyst separation and recycling-a review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 21, p. 7968–7981, 2008.

GUIDOLIN, T. *et al.* Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 318, p. 128556, 2021a.

DEB, S.; CHANDRA, K.; SANKAR, S. Conventional to green synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles; its application as catalyst, photocatalyst and toxicity: A short review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 134, n. November, p. 109050, 2021.

DIN, M. I. *et al.* Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, p. 126567, 2021.

DING, D. *et al.* Mechanism insight of degradation of norfloxacin by magnetite nanoparticles activated persulfate: Identification of radicals and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, 2017.

DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W.; BOUDART, M. Introduction 1.1. p. 1–15, 2008.

DURIMEL, A. *et al.* PH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 239–249, 2013.

EBADOLLAHZADEH, H.; ZABIHI, M. Competitive adsorption of methylene blue and Pb (II) ions on the nano-magnetic activated carbon and alumina. **Materials Chemistry and Physics**, v. 248, n. March, p. 122893, 2020.

EDUARDO, F. *et al.* Journal of Water Process Engineering Buriti biomass as catalysts based on activated carbon / Fe₃O₄ for ciprofloxacin removal by heterogeneous photo-Fenton process. v. 50, n. June, p. 1–9, 2022.

EWIS, D. *et al.* Applied Clay Science Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. **Applied Clay Science**, v. 229, n. August, p. 106686, 2022a.

EWIS, D. *et al.* Adsorption of 4 - Nitrophenol onto Iron Oxide Bentonite Nanocomposite : Process Optimization , Kinetics , Isotherms and Mechanism. **International Journal of Environmental Research**, v. 16, n. 2, p. 1–13, 2022b.

FAN, R. *et al.* Bioresource Technology Adsorption characteristics of ammonium ion onto hydrous biochars in dilute aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 272, n. October 2018, p. 465–472, 2019.

FAVERO, B. M. *et al.* Evaluation of the efficiency of coagulation/flocculation and Fenton process in reduction of colour, turbidity and COD of a textile effluent. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 41, n. 12, p. 1580–1589, 2020.

FAZLI, A. *et al.* Cubic cobalt and zinc co-doped magnetite nanoparticles for persulfate and hydrogen peroxide activation towards the effective photodegradation of Sulfalene. **Chemical Engineering Journal**, v. 404, n. July 2020, p. 126391, 2021.

FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**, 2000.

FERREIRA, L. E. M. *et al.* Quim. Nova, v. 45, n. 2, p. 194–206, 2022.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FRÖHLICH, A. C.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 828–837, 2019.

GHJAI, A. Y.; ABBAR, A. H. Applications of advanced oxidation processes (Electro - Fenton and sono - electro - Fenton) for COD removal from hospital wastewater : Optimization using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 169, n. November 2022, p. 481–492, 2023.

GHOSH, I. *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution using Lathyrus sativus husk: Adsorption study, MPR and ANN modelling. **Process Safety and Environmental Protection**, 2021.

GILLINGHAM, M. D. *et al.* Science of the Total Environment Sorption , separation and recycling of ammonium in agricultural soils : A viable application for magnetic biochar ? **Science of the Total Environment**, v. 812, p. 151440, 2022.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189–197, 2017.

GIRONES, L. *et al.* Persistent organic pollutants (POPs) in coastal wetlands: A review of their occurrences, toxic effects, and biogeochemical cycling. **Marine Pollution Bulletin**, v. 172, n. January, 2021.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, D. *et al.* Anchoring of 10-phenylphenothiazine to mesoporous silica materials: A water compatible organic photocatalyst for the degradation of pollutants. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 103, p. 134–143, 2022.

GOUESS, B. *et al.* Comparison of homogeneous and heterogeneous electrochemical advanced oxidation processes for treatment of textile industry wastewater. v. 437, n. March, 2022.

GU, T. *et al.* Continuous Flow Synthesis of Superparamagnetic Nanoparticles in Reverse Miniemulsion Systems. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 28, n. September 2018, p. 1–4, 2019.

GUETTARI, M.; GHARBI, I.; HAMZA, S. ENVIRONMENTAL FACTORS AND THE EPIDEMICS OF COVID-19 UVC disinfection robot. p. 40394–40399, 2021.

GUIDOLIN, T. DE O.; CECHINEL, M. A. P.; ARCARO, S. Iron-Based Nanomaterials for Fenton Reaction. Em: KOPP ALVES, A. (Ed.). Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 133–152.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, jun. 2005.

GUTHRIE, D. G. P.; TORABI, M.; KARIMI, N. International Journal of Thermal Sciences Combined heat and mass transfer analyses in catalytic microreactors

partially filled with porous material - The influences of nanofluid and different porous-fluid interface models. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 140, n. September 2018, p. 96–113, 2019.

GUTIÉRREZ, M. *et al.* Activated carbon coupled with advanced biological wastewater treatment: A review of the enhancement in micropollutant removal. **Science of the Total Environment**, v. 790, 2021.

HAO, Y. *et al.* Hydrogenated Bismuth Molybdate Nanoframe for Efficient Sunlight-Driven Nitrogen Fixation from Air. [s.d.].

HE, D. *et al.* Synthesis of ternary g-C₃N₄/Ag/γ-FeOOH photocatalyst: An integrated heterogeneous Fenton-like system for effectively degradation of azo dye methyl orange under visible light. **Applied Surface Science**, v. 425, p. 862–872, 2017.

HENG, Z. W. *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering An overview of the recent advances of carbon quantum dots / metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105199, 2021a.

HENG, Z. W. *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering An overview of the recent advances of carbon quantum dots / metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105199, 2021b.

HERATH, H. M. A. S.; KAWAKAMI, T.; TAFU, M. The Extremely High Adsorption Capacity of Fluoride by Chicken Bone Char (CBC) in Defluoridation of Drinking Water in Relation to Its Finer Particle Size for Better Human Health. 2018.

HITAM, C. N. C.; JALIL, A. A. A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. **Journal of Environmental Management**, v. 258, n. January, p. 110050, 2020.

HOLLAND, H. Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita e aplicação na obtenção do ⁹⁹Mo de fissão. p. 140, 2014.

HOU, S. *et al.* Chemosphere Adsorption removal of styrene on C – Cl grafted silica gel adsorbents. **Chemosphere**, v. 315, n. October 2022, p. 137679, 2023.

HU, Y. *et al.* Enhanced degradation of metronidazole by heterogeneous sono-Fenton reaction coupled ultrasound using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. v. 3330, 2017.

ILAHY, S.; NAUSHAD, M.; ALI, S. Promising prospects of nanomaterials for arsenic water remediation: A comprehensive review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 60–97, 2019.

IOFFE, M.; LONG, M.; RADIAN, A. Systematic evaluation of activated carbon-Fe₃O₄ composites for removing and degrading emerging organic pollutants. **Environmental Research**, v. 198, n. April, p. 111187, 2021.

ISMAEL, M. Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review. **Fuel**, v. 303, n. May, p. 121207, 2021.

JACOBS, J. H. *et al.* Screening activated carbons produced from recycled petroleum coke for acid gas separation. **Carbon Trends**, v. 10, n. August 2022, p. 100243, 2023.

JIA, J. *et al.* FeOOH coupled Bi₂WO₆ for efficient photocatalysis-Fenton synergistic degradation of organic pollutants. **Materials Letters**, v. 336, n. January, p. 133862, 2023a.

JIA, R. *et al.* Engineering a hierarchical carbon supported magnetite nanoparticles composite from metal organic framework and graphene oxide for lithium-ion storage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 630, p. 86–98, 2023b.

JOE, M.; REINOUT, N. Noble and Base - Metal Nanoparticles Supported on Mesoporous Metal Oxides: Efficient Catalysts for the Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to γ - Valerolactone. **Catalysis Letters**, v. 149, n. 10, p. 2807–2822, 2019.

JV, BERNI; JPV, DE CESARO; SCHEUFELLE, FB; VIEIRA, M. Produção e caracterização de carvão ativado proveniente do caroço de açaí. p. 1–4, 2018.

KAKAVANDI, B. *et al.* Ultrasonics - Sonochemistry Enhanced sono-photocatalysis of tetracycline antibiotic using TiO₂ decorated on magnetic activated carbon (MAC @ T) coupled with US and UV : A new hybrid system. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 55, n. January, p. 75–85, 2019.

KARTHIKEYAN, C. *et al.* Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 828, p. 154281, 2020.

KASHIF, M.; PHEAROM, S.; CHOI, Y. Journal of Water Process Engineering Evaluation of arsenate adsorption efficiency of mill-scale derived magnetite particles with column and plug flow reactors. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. February, p. 260–268, 2019.

KASTNER, J. R. *et al.* Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 122–132, 2012.

KHALID, N. R. *et al.* pollutants : A review. n. June, 2017.

KHAN, I. *et al.* **Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation.** **Water (Switzerland)**MDPI, , 1 jan. 2022.

KHANDAKER, S. *et al.* Chemosphere Efficient cesium encapsulation from contaminated water by cellulosic biomass based activated wood charcoal. **Chemosphere**, v. 262, p. 127801, 2021.

KHATUN, N. *et al.* Heliyon Influence of Y³⁺ and La³⁺ ions on the structural , magnetic , electrical , and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Heliyon**, v. 9, n. 2, p. e13019, 2023.

KIWI, J.; RTIMI, S. Applied Catalysis B: Environmental Insight into the interaction of magnetic photocatalysts with the incoming light accelerating bacterial inactivation and environmental cleaning. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, n. May 2020, p. 119420, 2021.

KLEIN, G.; KAST, W. Principles of adsorption and adsorption processes. . 1985, p. 62.

KOHANTORABI, M. *et al.* Deriving an α -Fe₂O₃ / g-C₃N₄ nanocomposite from a naturally hematite-rich soil , for dual photocatalytic and photo-Fenton degradation of Acetaminophen under visible light. **Separation and Purification Technology**, v. 299, n. May, p. 121723, 2022.

KOUMANOVA, B.; ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B. DECOLOURISATION OF WATER / WASTEWATER USING ADSORPTION (REVIEW). p. 175–192, 2005.

KRAMER, E. R. *et al.* Synthesis and characterization of iron-substituted hydroxyapatite via a simple ion-exchange procedure. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 2, p. 665–673, jan. 2013.

KRISTIANSEN, A. B.; CHURCH, N.; UCAR, S. Investigation of magnetite particle characteristics in relation to crystallization pathways. **Powder Technology**, v. 415, n. December 2022, p. 118145, 2023.

KUBELKA, M. **The Kubelka-Munk Theory of Reflectance**. **Zeit. Für Tekn. Physik**, 1931.

KUMARI, P.; ALAM, M.; SIDDIQI, W. A. Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 22, p. e00128, 2019.

KUNTAIL, J.; KUMAR, U.; SINHA, I. Insight into photo-Fenton reaction mechanism on a magnetite-GO nanocomposite : Computational and experimental investigations. **Molecular Catalysis**, v. 528, n. May, p. 112491, 2022.

KURIAN, M. Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 2, n. February, p. 100090, 2021.

KWADJO, W. *et al.* Modelling the adsorption of iron and manganese by activated carbon from teak and shea charcoal for continuous low flow. **Water-Energy Nexus**, v. 4, p. 88–94, 2021.

KWON, J. H.; WILSON, L. D.; SAMMYNAIKEN, R. Sorptive uptake of selenium with magnetite and its supported materials onto activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 388–397, 2015.

LAIRD, D. A. The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality. **Agronomy Journal**, v. 100, n. 1, p. 178–181, 2008.

LEE, H. U. *et al.* Efficient visible-light responsive TiO₂ nanoparticles incorporated magnetic carbon photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 91–98, 2014.

LEI, D. *et al.* Simultaneous removal of Arsenic (III) and Chromium (VI) over ZnFe₂O₄ { 100 }/{ 111 } Z-scheme photocatalyst : Facet-dependent active site and overlooked As (III)/ Cr (VI) complex. v. 383, n. November 2022, 2023.

LEONEL, A. G.; MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. Advanced Functional Nanostructures based on Magnetic Iron Oxide Nanomaterials for Water Remediation: A Review. **Water Research**, v. 190, p. 116693, 2021.

LI, N. *et al.* Precisely controlled fabrication of magnetic 3D γ -Fe₂O₃@ZnO core-shell photocatalyst with enhanced activity: Ciprofloxacin degradation and mechanism insight. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, n. 73, p. 377–385, 2017.

LI, S. *et al.* Photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants in water by Fe-MOFs and their composites: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105967, 2021.

LI, W. *et al.* Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. **DES**, v. 278, n. 1–3, p. 179–185, 2011.

LI, Y.; CHENG, H. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Chemical kinetic modeling of organic pollutant degradation in Fenton and solar photo-Fenton processes. v. 123, 2021.

LINCY, A. *et al.* Nano bioremediation of textile dye effluent using magnetite nanoparticles encapsulated alginate beads. **Journal of Environmental Treatment Techniques**, v. 8, n. 3, p. 936–946, 2020.

LIU, A. *et al.* Preparation and characterization of novel cellulose based adsorbent with ultra-high methylene blue adsorption performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 296, n. December 2022, p. 127261, 2023.

LIU, H.; LUO, J.; SHUKLA, P. Effluents detoxification from pulp and paper industry using microbial engineering and advanced oxidation techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, n. May, p. 122998, 2020.

LONG, Y. *et al.* Metal–organic framework-derived magnetic carbon for efficient decontamination of organic pollutants via periodate activation: Surface atomic structure and mechanistic considerations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, n. PB, p. 126786, 2022.

LÓPEZ, S. *et al.* The use of activated charcoal in combination with other fining agents and its influence on the organoleptic properties of sherry wine. **European Food Research and Technology**, v. 212, n. 6, p. 671–675, 2001.

LU, F. *et al.* Insight into the enhanced magnetic separation and photocatalytic activity of Sn-doped TiO₂ core-shell photocatalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105840, 2021a.

LU, S. *et al.* Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review. **Environment International**, v. 146, p. 106273, 2021b.

LUO, Y. *et al.* Fe doped Bi₂O₂S nanosheets for improved organic pollutants photo-Fenton degradation and CO₂ photoreduction. **Separation and Purification Technology**, v. 306, n. PB, p. 122734, 2023.

MA, J. *et al.* Microporous and Mesoporous Materials Changes in the pore structure of modified sludge-activated carbon and its effect on the adsorption characteristics of CO₂ under high pressure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 345, n. September, p. 112255, 2022.

MA, Y. *et al.* Facile synthesis of A-FeOOH/Γ-Fe₂O₃ by a pH gradient method and the role of Γ-Fe₂O₃ in H₂O₂ activation under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, n. May, p. 75–84, 2018.

MAHADEVAN, H. *et al.* A pilot level approach to remove anionic species from industrial effluents using a novel carbonate-steam pyrolysed activated charcoal system. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 1, p. 98–110, 2019.

MANNA, S. *et al.* Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 346–356, 2017.

MARCELO, G. A. *et al.* Magnetic, fluorescent and hybrid nanoparticles: From synthesis to application in biosystems. **Materials Science and Engineering C**, v. 106, n. August 2019, 2020.

MARUTHUPANDY, M. *et al.* Highly efficient multifunctional graphene/chitosan/magnetite nanocomposites for photocatalytic degradation of important dye molecules. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 736–746, 2020.

MASHKOOR, F.; NASAR, A. Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 500, n. September 2019, p. 166408, 2020.

MATAVOS-ARAMYAN, S. *et al.* Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. n. June, 2017a.

MATAVOS-ARAMYAN, S. *et al.* Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. n. June, 2017b.

MECHA, A. C. *et al.* Ultraviolet and solar photocatalytic ozonation of municipal wastewater: Catalyst reuse, energy requirements and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 186, p. 669–676, 2017.

MEDDAH, S. *et al.* Outstanding performance of electro-Fenton / ultra-violet / ultra-sound assisted-persulfate process for the complete degradation of hazardous pollutants in contaminated water molecules of the organic pollutants resulting in their degradation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 165, n. August, p. 739–753, 2022.

MEHMOOD, T. *et al.* A review on plant-microbial interactions, functions, mechanisms and emerging trends in bioretention system to improve multi-

contaminated stormwater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 294, n. July, 2021.

MOHAMMED, M. *et al.* A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119–140, 2019.

MOHD ADNAN, M. A.; BAO, L. P.; MUHD JULKAPLI, N. Mitigation of pollutants by chitosan/metallic oxide photocatalyst: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 261, p. 121190, 2020a.

MOHD ADNAN, M. A.; BAO, L. P.; MUHD JULKAPLI, N. Mitigation of pollutants by chitosan/metallic oxide photocatalyst: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 261, p. 121190, 2020b.

MOOSAVI, S. *et al.* Application of Efficient Magnetic Particles and Activated Carbon for Dye Removal from Wastewater. 2020.

MORALES, F. *et al.* Structural and magnetic properties of silica-coated magnetite nanoaggregates. **Physica B: Condensed Matter**, v. 572, n. July, p. 214–219, nov. 2019.

MOUSSA, S. I.; ALI, M. M. S.; SHEHA, R. R. Chinese Journal of Chemical Engineering The performance of activated carbon / NiFe₂O₄ magnetic composite to retain heavy metal ions from aqueous solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 135–145, 2021.

MUKHERJEE, S. *et al.* Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1–3, p. 133–142, 2007.

NAEIMI, A. *et al.* Transition metals doped WO₃ photocatalyst towards high efficiency decolourization of azo dye. **Journal of Molecular Structure**, v. 1250, p. 131800, 2022a.

NAEIMI, A. *et al.* Transition metals doped WO₃ photocatalyst towards high efficiency decolourization of azo dye. **Journal of Molecular Structure**, v. 1250, p. 131800, 2022b.

NAYAK, S. S. *et al.* Materials Today : Proceedings Adsorption of methylene blue dye over activated charcoal from the fruit peel of plant hydnocarpus pentandra. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 2302–2305, 2021.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. **RSC Advances**, v. 5, n. 51, p. 40552–40577, 2015.

NISTOR, M. A. *et al.* Modeling and optimization of Acid Orange 7 adsorption process using magnetite/carbon nanocomposite. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 29, n. February, p. 100778, 2022.

NIU, C. *et al.* Preparation and characterization of magnetic modified bone charcoal for removing Cu²⁺ ions from industrial and mining wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 297, n. June, p. 113221, 2021.

NNADOZIE, E. C.; AJIBADE, P. A. Green synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using Chromolaena odorata root extract for smart nanocomposite. **Materials Letters**, v. 263, p. 127145, 2020.

NOOR, M. *et al.* Effect of Gd and Y co-doping in BiVO₄ photocatalyst for enhanced degradation of methylene blue dye. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 895, p. 162639, 2021.

OZ, M. *et al.* Cellular and Molecular Actions of Methylene Blue in the Nervous System. n. 1, 2009.

OZBEY, B. *et al.* Journal of Water Process Engineering Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. June, p. 100897, 2019.

PADERVAND, M.; HEIDARPOUR, H.; BARGAHI, A. A mechanistic study and in-vivo toxicity bioassay on acetamiprid photodegradation over the zeolite supported cerium-based photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 395, n. April, p. 112526, 2020.

PARVIN, S. *et al.* Chemosphere Superior removal of humic acid from aqueous stream using novel calf bones charcoal nanoadsorbent in a reversible process. **Chemosphere**, v. 301, n. March, p. 134673, 2022.

PAWAR, R. R. *et al.* Synthesis, characterization, and application of MOF@clay composite as a visible light-driven photocatalyst for Rhodamine B degradation. **Chemosphere**, n. September, p. 132922, 2021.

PEDANEKAR, R. S.; SHAIKH, S. K.; RAJPURE, K. Y. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. **Current Applied Physics**, v. 20, n. 8, p. 931–952, 2020.

PEREIRA, D. *et al.* Ex-situ magnetic activated carbon for the adsorption of three pharmaceuticals with distinct physicochemical properties from real wastewater. v. 443, n. October 2022, 2023.

PIRHASHEMI, M.; HABIBI-YANGJEH, A.; RAHIM, S. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, p. 1–25, 2018.

PLGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. n. 32, p. 944–951, 1992.

PRADHAN, G. K.; SAHU, N.; PARIDA, K. M. Fabrication of S, N co-doped α -Fe₂O₃ nanostructures: Effect of doping, OH radical formation, surface area, [110] plane and particle size on the photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 3, n. 21, p. 7912–7920, 2013.

PRIYA, A. K. *et al.* A review on recent advancements in photocatalytic remediation for harmful inorganic and organic gases. **Chemosphere**, v. 284, n. May, p. 131344, 2021.

QI, H.; SUN, X.; SUN, Z. Porous graphite felt electrode with catalytic defects for enhanced degradation of pollutants by electro-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, n. June 2020, p. 126270, 2021.

QIN, K. *et al.* A review of bismuth-based photocatalysts for antibiotic degradation: Insight into the photocatalytic degradation performance, pathways and relevant mechanisms. **Environmental Research**, v. 199, n. May, p. 111360, 2021.

QUREASHI, A. *et al.* Citrate coated magnetite: A complete magneto dielectric, electrochemical and DFT study for detection and removal of heavy metal ions. **Surfaces and Interfaces**, v. 23, n. December 2020, p. 101004, 2021.

RADÓN, A. *et al.* Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes. **Applied Surface Science**, v. 487, n. May, p. 1018–1025, 2019.

RAHMAYANTI, M. *et al.* Green synthesis of magnetite nanoparticles using peel extract of jengkol (*Archidendron pauciflorum*) for methylene blue adsorption from aqueous media. **Chemical Physics Letters**, v. 803, n. July, p. 139834, 2022.

RASHID, T. *et al.* Formulation of zeolite supported nano-metallic catalyst and applications in textile effluent treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 104023, 2020.

RATHI, P. L.; DEEPA, S. Structural , magnetic , thermal and optical properties of Sn 2 + cation doped magnetite nanoparticles. **Ceramics International**, v. 46, n. 3, p. 2969–2978, 2020.

RAUF, M. A. *et al.* Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, 2010.

RAYAROTH, M. P. *et al.* Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review. **Chemical Engineering Journal**, n. July, p. 133002, 2021.

REN, Z. *et al.* Preparation , characterization and performance of a novel magnetic Fe-Zn activated carbon for efficient removal of dyes from wastewater. **Journal of Molecular Structure**, v. 1274, p. 134407, 2023.

RESNICK, H. AND. **FUNDAMENTOS DE FISICA, V.4 8ED - OPTICA E FISICA MODERNA (PDFDrive).pdf** , 2009.

RIBEIRO, M. V. *Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público* *Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público*. 2011.

ROCHA, L. S. *et al.* Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 718, 2020a.

ROCHA, L. S. *et al.* Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 718, 2020b.

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JUNIOR, A. Charcoal: A discussion on carbonization kilns. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 143, n. July, 2019.

ROKHSAT, E.; AKHAVAN, O. Applied Surface Science Improving the photocatalytic activity of graphene oxide / ZnO nanorod films by UV irradiation. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 590–595, 2016.

RUEDA-MÁRQUEZ, J. J. *et al.* Toxicity reduction of industrial and municipal wastewater by advanced oxidation processes (Photo-fenton, UVC/H₂O₂, electro-fenton and galvanic fenton): A review. **Catalysts**, v. 10, n. 6, 2020.

SABIR, A.; SHERAZI, T. A.; XU, Q. Porous polymer supported Ag-TiO₂ as green photocatalyst for degradation of methyl orange. **Surfaces and Interfaces**, v. 26, n. July, p. 101318, 2021.

SALEM, M. A. *et al.* Elimination of Safranin-O and a binary mixture of Safranin-O and methylene blue from water by adsorption on magnetite/Ag nanocomposite. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 31, n. 2, p. 39–49, 2022a.

SALEM, M. A. *et al.* Elimination of Safranin-O and a binary mixture of Safranin-O and methylene blue from water by adsorption on magnetite/Ag nanocomposite. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 31, n. 2, p. 39–49, 2022b.

SAMARTINI, M. M. P. Aplicação de grafeno e nanocompósitos de grafeno na remoção de compostos orgânicos aromáticos de matriz aquosa: uma revisão. 2017.

SAMY, M. *et al.* Heterogeneous activation of persulfate by a novel nano-magnetite / ZnO / activated carbon nanohybrid for carbofuran degradation : Toxicity assessment , water matrices , degradation mechanism and radical and non-radical

pathways. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 169, n. September 2022, p. 337–351, 2023.

SANSENYA, T. *et al.* Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for detoxification of anionic azo dyes and antibiotic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 160, n. August 2021, p. 110353, 2022.

SANTOS, T. R. D. DOS. Reaproveitamento de resíduos de ossos suínos provenientes da agroindústria para produção de bio-óleo e carvão ativado. 2022.

SARASIDIS, V. C. *et al.* Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 299–311, 2014.

SAUCIER, C. *et al.* Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 6, p. 5918–5932, 2017.

SCHMAL, M. Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications. 2016.

SEID-MOHAMMADI, A.; ASGARAI, G.; GHORBANIAN, Z. The removal of cephalixin antibiotic in aqueous solutions by ultrasonic waves / hydrogen peroxide / nickel oxide nanoparticles (US / H₂O₂ / NiO) hybrid process. **Separation Science and Technology**, v. 55, n. 8, p. 1558–1568, 2020.

SHAHRASHOUB, M.; BAKHTIARI, S. The efficiency of activated carbon/magnetite nanoparticles composites in copper removal: Industrial waste recovery, green synthesis, characterization, and adsorption-desorption studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 311, p. 110692, 2021.

SHARMA, S. *et al.* Carbon quantum dot supported semiconductor photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants in water: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 755–769, 2019.

SHEKOFTEH-GOHARI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Ultrasonic-assisted preparation of novel ternary ZnO/AgI/Fe₃O₄ nanocomposites as magnetically separable visible-light-driven photocatalysts with excellent activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 144–153, 2016.

SHEN, J. *et al.* Bioresource Technology Removal of Tetrabromobisphenol A by adsorption on pinecone-derived activated charcoals : Synchrotron FTIR , kinetics and surface functionality analyses. **Bioresource Technology**, v. 247, n. August 2017, p. 812–820, 2018.

SILVA, N. *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Reusable CuFe₂O₄ – Fe₂O₃ catalyst synthesis and application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue in visible light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104132, 2020.

SINHA, A. K. Materials Today : Proceedings Band gap energy calculation of Cobalt doped Bismuth Ferrite Nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, p. 1519–1521, 2021.

SOARES, P. *et al.* Microporous and Mesoporous Materials Degradation of pollutants in water by Fenton-like oxidation over LaFe-catalysts : Optimization by experimental design. v. 349, n. November 2022, 2023.

SOARES, P. I. P. *et al.* Design and engineering of magneto-responsive devices for cancer theranostics: Nano to macro perspective. **Progress in Materials Science**, v. 116, p. 100742, fev. 2021.

SONU *et al.* Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe₂O₄ via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1119–1136, 2019.

STAN, A. M. *et al.* Removal of antibiotics from aqueous solutions by green synthesized magnetite nanoparticles with selected agro-waste extracts. **Process Safety and Environmental Protection**, 2017.

STEPHEN INBARAJ, B.; CHEN, B. H. Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8868–8876, 2011.

SUJIONO, E. H. *et al.* Graphene oxide based coconut shell waste: synthesis by modified Hummers method and characterization. **Heliyon**, v. 6, n. 8, p. e04568, 2020.

SUN, J. *et al.* The effect of embedded vanadium catalyst on activated electrospun CFs for hydrogen storage. v. 115, p. 514–521, 2008.

TALUKDAR, K. *et al.* Novel Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -activated biochar photocatalyst with enhanced visible-light catalytic performance toward degradation of bisphenol A. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, n. May, p. 123025, 2020.

TAN, C. *et al.* Chemosphere Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge : Impact factors and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 134, p. 286–293, 2015.

TCHINSA, A. *et al.* Removal of organic pollutants from aqueous solution using metal organic frameworks (MOFs)-based adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 284, n. 130, 2021.

TETZLAFF, A. C. Remoção de corante reativo usando carvão ativado de ossos bovinos magnético. 2021.

TITCHOU, F. E. *et al.* Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 13, n. January, p. 100575, 2021.

UNEP. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPS) - Texts and Annexes. **United Nations Environment programme (UNEP)**, 2017.

USMAN, M.; HANNA, K.; HADERLEIN, S. Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 179–190, 2016.

Vishnu, V. P.; KUMAR, N.; NARAYANASAMY, S. Chemosphere Toxicological assessment and adsorptive removal of lead (Pb) and Congo red (CR) from water by synthesized iron oxide / activated carbon (Fe_3O_4 / AC) nanocomposite . v. 294, n. January 2021, 2022.

VAIANO, V. *et al.* Applied Catalysis B : Environmental Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, n. December 2017, p. 197–206, 2018.

VENTURINI, J. *et al.* Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4): A pathway to switching the inversion degree of spinels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 482, p. 1–8, jul. 2019.

POLLA, M. *et al.* Low-temperature sol – gel synthesis of magnetite superparamagnetic nanoparticles : Influence of heat treatment and citrate – nitrate equivalence ratio. n. October, 2022a.

VIEIRA, M. M. *et al.* When treatment increases the contaminant's ecotoxicity: A study of the Fenton process in the degradation of methylene blue. **Chemosphere**, v. 283, n. April, p. 131117, 2021.

VIEIRA, Y. *et al.* New insights into the mechanism of heterogeneous activation of nano-magnetite by microwave irradiation for use as Fenton catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103787, 2020a.

WAGNER, M. *et al.* Metal-organic frameworks for pesticidal persistent organic pollutants detection and adsorption – A mini review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 413, n. January, p. 125325, 2021.

WALUJKAR, S. A. *et al.* Utilizing the iron tolerance potential of Bacillus species for biogenic synthesis of magnetite with visible light active catalytic activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, n. February, p. 470–478, 2019.

WANG, H. *et al.* Effective adsorption of Congo red dye by magnetic chitosan prepared by solvent-free ball milling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 292, n. October, p. 126857, 2022a.

WANG, J.; KASKEL, S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 45, p. 23710–23725, 2012.

WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, n. July, 2020.

WANG, P. *et al.* efficiently degrade multiple organic pollutants. **Journal of Environmental Management**, v. 323, n. August, p. 116186, 2022b.

WANG, S. *et al.* Double heterojunction CQDs/CeO₂/BaFe₁₂O₁₉ magnetic separation photocatalysts: Construction, structural characterization, dye and POPs removal, and the interrelationships between magnetism and photocatalysis. **Nuclear Analysis**, v. 1, n. 3, p. 100026, 2022c.

WAYNE., C. E. W. AND R. P. Photochemistry. v. 109, p. 1281–1421, 1997.

WERMUTH, T. B. Síntese hidrotermal assistida por microondas do KNbO₃ e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas. (Tese). 2019.

WONG, K. T. *et al.* Recyclable magnetite-loaded palm shell-waste based activated carbon for the effective removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 337–342, 2016.

WU, C. *et al.* Self-floating biomass charcoal supported flower-like plasmon silver/carbon, nitrogen co-doped defective TiO₂ as robust visible light photocatalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 329, n. July, p. 129723, 2021.

XU, F. *et al.* Journal of Colloid and Interface Science Facile one-pot synthesis of carbon self-doped graphitic carbon nitride loaded with ultra-low ceric dioxide for high-efficiency environmental photocatalysis: Organic pollutants degradation and hexavalent chromium r. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 601, p. 196–208, 2021.

XU, J. *et al.* Large scale preparation of Cu-doped α -FeOOH nanoflowers and their photo-Fenton-like catalytic degradation of diclofenac sodium. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 174–183, 2016.

YABALAK, E. Journal of Environmental Chemical Engineering Treatment of agrochemical wastewater by thermally activated persulfate oxidation method: Evaluation of energy and reagent consumption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105201, 2021.

YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014b.

YAMADA, M.; ARISAWA, M. Recent topics on reusable immobilized iron nanoparticle pre-catalysts. **Tetrahedron Letters**, v. 61, n. 4, p. 151422, 2020.

YANAN, C. *et al.* Adsorption of paracetamol and ketoprofenon activated charcoal prepared from the residue of the fruit of Butiacapitate: Experiments and theoretical interpretations. v. 454, n. October 2022, 2023.

YANG, Q. *et al.* Synergistic effect of adsorption and photocatalysis of BiOBr/lignin-biochar composites with oxygen vacancies under visible light irradiation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 117, p. 117–129, 2022a.

YANG, R. T. **ADSORBENTS - Fundamentals and Applications**. A JOHN WILEY & SONS, INC. ed. [s.l.: s.n.].

YANG, Y. *et al.* Chemosphere Surface modified and activated waste bone char for rapid and efficient VOCs adsorption. v. 256, 2020.

YANG, Y. *et al.* Mechanism study of ethyl xanthate degradation catalyzed by activated bentonite-based bismuth ferrites composite in visible-light-driven photo-Fenton process. **Optical Materials**, v. 132, n. August, p. 112855, 2022b.

YEW, Y. P. *et al.* Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2287–2308, 2020.

YOU, J. *et al.* A review of visible light-active photocatalysts for water disinfection: Features and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, n. February, p. 624–641, 2019.

YU, Y. *et al.* Applied Surface Science Piezo-enhanced photodegradation of organic pollutants on Ag₃PO₄/ZnO nanowires using visible light and ultrasonic. **Applied Surface Science**, v. 528, n. May, p. 146819, 2020.

ZANCHETTIN, G. *et al.* High performance magnetically recoverable Fe₃O₄ nanocatalysts: fast microwave synthesis and photo-fenton catalysis under visible-light. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 166, n. April, 2021.

ZARGAR, T. *et al.* PEG coated Zn_{0.3}Fe_{2.7}O₄ nanoparticles in the presence of α -Fe₂O₃ phase synthesized by citric acid assisted hydrothermal reduction process for magnetic hyperthermia applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 212, p. 432–439, 2018.

ZEIDMAN, A. B. *et al.* Removal of antibiotics in aqueous phase using silica-based immobilized nanomaterials: A review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 20, p. 101030, 2020.

ZHANG, C. *et al.* Science of the Total Environment Degradation of PAHs in soil by activated persulfate system with activated carbon supported iron-based bimetal. **Science of the Total Environment**, v. 866, n. December 2022, p. 161323, 2023.

ZHANG, M. HUI *et al.* A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. . 2019, p. 110–121.

ZHANG, S. *et al.* Photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light by nano hybrids of CoFe alloy nanoparticles and nitrogen- / sulfur-codoped mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, n. P3, p. 130516, 2021.

ZHAO, L. *et al.* Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256–257, p. 1–9, 2013.

ZHAO, L. *et al.* Nanomaterials for treating emerging contaminants in water by adsorption and photocatalysis: Systematic review and bibliometric analysis. **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 1253–1263, 2018.

ZHENG, Y. *et al.* Reclaiming phosphorus from secondary treated municipal wastewater with engineered biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, n. 352, p. 460–468, 2019.

ZHOU, Q.; QIU, L.; ZHU, M. Industrial Crops & Products *Eucommia ulmoides* Oliver derived magnetic activated carbon for eliminating methylene blue from dyeing wastewater and its economic efficiency assessment. **Industrial Crops & Products**, v. 187, n. PB, p. 115537, 2022.

ZHU, W. *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synergistic photocatalysis of bimetal mixed ZIFs in enhancing degradation of organic pollutants : Experimental and computational studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. xxxx, 2022.

ZHU, Y. *et al.* Heterogeneous photo-Fenton degradation of bisphenol A over Ag/AgCl/ferrihydrite catalysts under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, n. April, p. 567–577, 2018.

ZHU, Y. *et al.* Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, p. 117739, out. 2019.

ANEXOS

Anexo 1 – Trabalhos realizados durante o período do mestrado (2021-2023)

GUIDOLIN, T. O; POSSOLLI, N. M; POLLA, M. B; WERMUTH, T. B; FRANCO, T. O; ELLER, S; KLEGUES, O. R. M; ARCARO, S; CECHINEL, M. A. P. Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 318, n. July, 2021. (Trabalho diretamente relacionado ao tema e referente ao trabalho de conclusão de curso)

CECHINEL, M. A. P; GUIDOLIN, T. O; SILVEIRA, A. R; SANTOS, J. T; MONTEDO, O. R. K; ARCARO, S. Coal mining pyritic waste in Fenton-like processes: Raw and purified catalysts in Reactive Blue 21 dye discoloration. **Science of The Total Environment**, v. 807, p. 150823, 2021. (Trabalho diretamente relacionado ao tema e referente à iniciação científica)

GUIDOLIN, T. O, CECHINEL M. A. P., ARCARO S. (2022) Iron-Based Nanomaterials for Fenton Reaction. In: Kopp Alves A. (eds) **Environmental Applications of Nanomaterials. Engineering Materials.** Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2_8.

GUIDOLIN T.O; SANTOS, K. G; MONTEDO, O. R. K; PEREIRA, F. R; ARCARO, S; CECHINEL, M. A. P. Fenton-like process evaluation of real textile effluent discolouration using coal mining pyritic waste: influence of particle size and pre-treatment. (Artigo submetido relacionado ao tema e referente à iniciação científica)